

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

RODRIGO LEONARD BARBOZA RODRIGUES

**ESTUDO DE COMPOSIÇÕES AMBIENTALMENTE
SEGURAS PARA PROPELENTES À BASE DE
NITROCELULOSE**

**Rio de Janeiro
2019**

RODRIGO LEONARD BARBOZA RODRIGUES

**ESTUDO DE COMPOSIÇÕES AMBIENTALMENTE SEGURAS PARA
PROPELENTES À BASE DE NITROCELULOSE**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências em Química.

Orientadores: TC QEM Tanos C. C. França, D.Sc. IME
TC QEM Letivan G. M. Filho, D.Sc. IME

Rio de Janeiro
2019

c2019

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha.

Rio de Janeiro – RJ - CEP 22290-270

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

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

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Rodrigues, Rodrigo Leonard Barboza

Estudo de composições ambientalmente seguras para propelentes à base de nitrocelulose / Rodrigo Leonard Barboza Rodrigues. – Rio de Janeiro, 2019.
167 f.

Orientador: Tanos Celmar Costa França

Coorientador: Letivan Gonçalves Mendonça Filho

Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Química, 2019.

1. Propelentes verdes. 2. Materiais Energéticos. 3. Estabilizantes. 4. Toxicidade. 5. Ecotoxicidade. I. França, Tanos Celmar Costa, orient. II. Filho, Letivan Gonçalves Mendonça, coorient. III. Título.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RODRIGO LEONARD BARBOZA RODRIGUES

ESTUDO DE COMPOSIÇÕES AMBIENTALMENTE SEGURAS PARA
PROPELENTES À BASE DE NITROCELULOSE

Tese de Doutorado apresentada ao curso de Doutorado em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Química.

Orientadores: TC QEM Tanos Celmar Costa França, D.Sc. IME
TC QEM Letivan Gonçalves Mendonça Filho, D.Sc. IME

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

TC QEM Tanos Celmar Costa França, D.Sc. do IME – Presidente

TC QEM Letivan Gonçalves Mendonça Filho, D.Sc. do IME

Prof. Valdir Florêncio da Veiga Júnior, D.Sc. do IME

TC QEM Erick Braga Ferrão Galante, D.Sc. do IME

Prof. Fernando Cunha Peixoto, D.Sc. da UFF

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

Rio de Janeiro
2019

*Dedico este trabalho aos meus pais,
esposa e filhos, que com muito carinho e
apoio, não mediram esforços para que eu
chegasse até essa etapa da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Obrigado, Deus, pelas bênçãos que recaíram não só sobre mim, mas também sobre todos os amigos e familiares. Gostaria de agradecer minha família. Especialmente, meu pai e minha mãe, que juntos enfrentaram tantas dificuldades para que eu pudesse estudar.

Agradeço à minha esposa Tatiane Dantas de Souza Barboza Rodrigues, que ao longo desses anos me deu não só força, mas apoio para vencer essa etapa da vida acadêmica. Obrigada, meu amor, por suportar as crises de estresse e minha ausência em diversos momentos.

Aos meus filhos que sempre me deram alegria durante essa jornada, Rodrigo Leonard Barboza Rodrigues Filho, Thomás Dantas de Souza Barboza Rodrigues, Romeo Dantas de Souza Barboza Rodrigues e Rocco Dantas de Souza Barboza Rodrigues.

Agradeço aos professores TC QEM Letivan Gonçalves de Mendonça Filho e TC QEM Tanos Celmar Costa França, que acompanharam a minha jornada acadêmica de perto e deram muito apoio com as orientações. Obrigado pela incansável dedicação e confiança. Sou grato ao professor e amigo Fernando Cunha Peixoto, que foi muito atencioso e contribuiu muito com a realização dessa pesquisa.

Aos amigos e companheiros, que não negaram força e me apoiaram quando necessário na realização dos ensaios em equipamentos de outras instituições, especialmente, ao Cap QEM Jackler Nichele Nunes, a 1ª Ten R2 Nami Lavigne Nakano, ao 1º Ten QEM Pedro Augusto Gomes Buytrago do LQFEx, a 1ª Ten QEM Laís Pinto Fonseca de Araujo, ao 2º Sgt Maurílio Conrado do DCMUn, a CT (EN) Bianca Figuerôa de Souza Defanti e ao Servidor Vinícius Vicentini de Faria do CETEx, meu muito obrigado.

Obrigado ao Instituto Militar de Engenharia pela oportunidade de fazer o curso de Doutorado em Química. Agradeço por me oferecer professores incríveis e um ambiente de estudo saudável.

Agradeço ao Exército Brasileiro, que me proporcionou a hipótese de expandir os meus horizontes. Obrigado pelo ambiente criativo e amigável nesses três anos de formação.

“O sucesso nada mais é que ir de fracasso em fracasso sem que se perca o entusiasmo.”

Winston Churchill

RESUMO

Os propelentes a base de nitrocelulose (NC) ficam instáveis durante seu envelhecimento porque sofrem uma decomposição química lenta e intrínseca mesmo a temperatura ambiente, formando grupos nitrosos. Estabilizantes evitam essa degradação, aumentando a vida útil dos propelentes, contudo, os estabilizantes tradicionais, como difenilamina (DPA), etilcentralite (EC), 2-nitrodifenilamina (2-NDPA) e a arkadite-II (AK-II), geram derivados contendo o grupo N-nitroso, que é um agente carcinogênico, mutagênico e tóxico à reprodução (CMR). Já os estabilizantes verdes são substâncias que não formam o grupo N-nitroso, apresentando eficiência energética igual ou superior aos estabilizantes tradicionais e seus produtos derivados com menos, ou nenhuma toxicidade. Os produtos naturais curcumina, guaiacol e eugenol foram propostas nesse trabalho como promissores estabilizantes verdes para substituir os estabilizantes tradicionais em propelentes de base simples, já que, suas estruturas sugerem que são excelentes sequestradores de grupos nitrosos. Simultaneamente, foi investigada uma possível interação com os terpenos, no caso o d-limoneno, com o objetivo de mitigar a acidez, que acelera a decomposição da NC. Os resultados mostram que os propelentes verdes estabilizados com a curcumina, o guaiacol e sua mistura com o d-limoneno poderão substituir a DPA, pois suas amostras foram aprovadas nos testes de estabilidade, inclusive, com desempenho superior a DPA. Sobre a estimação dos parâmetros balísticos, o propelente estabilizado com a curcumina foi ligeiramente mais lento do que o propelente de referência e com o guaiacol mais rápido. Os *softwares* de predição da toxicidade demonstraram que a condição do estabilizante não gerar o grupo nitroso durante a degradação da NC não é suficiente, e sim necessária à formação de derivados sem potencial CMR. A investigação da interação entre os estabilizantes da mistura de curcumina e d-limoneno foi reprovada no teste de estabilidade a vácuo, embora habilitada nos demais, confirmando que somente o ensaio com o MFC não é suficiente para aprovar um propelente. A interação foi observada no propelente estabilizado com a mistura de guaiacol e d-limoneno em todos os ensaios de estabilidade, sendo superior a DPA, o que indica a veracidade da hipótese de que um sistema entre fenóis e terpenos poderá mitigar a acidez durante a degradação da NC. Finalmente, a predição da ecotoxicidade mostra o efeito dos propelentes sobre bioindicadores, onde a DPA e a EC foram os mais ecotóxicos.

Palavras chave: Materiais energéticos; Toxicidade; Ecotoxicidade; Estabilizantes. Propelente verde.

ABSTRACT

Nitrocellulose (NC) - based propellants become unstable during aging because they undergo slow and intrinsic chemical decomposition even at room temperature, forming nitrous groups. Stabilizers prevent this degradation by increasing the life of propellants. However, traditional stabilizers such as diphenylamine (DPA), ethylcentralite (EC), 2-nitrodiphenylamine (2-NDPA) and akardite-II (AK-II) generate daughter products containing the N-nitrous group, which is a carcinogenic agent, mutagenic and toxic to reproduction (CMR). Already the green stabilizers are substances that do not form the N-nitrous group, presenting energy efficiency equal to or greater than traditional stabilizers and their derivatives with less or no toxicity. The nature products curcumin, guaiacol and eugenol were proposals in this work as promising green stabilizers to replace traditional stabilizers in single base propellant (BS) formulations, since their structures suggest they are excellent nitrous group sequesters. Simultaneously, a possible interaction with the terpenes, in the case of d-limonene, was investigated in order to mitigate the acidity, which accelerates the decomposition of the NC. The results show that green propellants stabilized with curcumin, guaiacol and their mixture with d-limonene could replace DPA, since their samples were approved in stability tests, even with performance above DPA. About the estimation of the ballistic parameters, the propellant stabilized with curcumin was slightly slower than the reference propellant and with the faster guaiacol. The toxicity prediction software showed that the condition of the stabilizer does not generate the nitrous group during the degradation of the NC is not sufficient but necessary for the formation of derivatives without potential CMR. The investigation of the interaction between mix stabilizers effect of the curcumin and d-limonene mixture was disapproved in the vacuum stability test, although it was enabled in the others, confirming that only the HFC assay is not sufficient to approve a propellant. The interaction was observed on the propellant stabilized with the mixture of guaiacol and d-limonene in all stability tests, being higher than DPA, which indicates the truth of the hypothesis that a system between phenols and terpenes can mitigate the acidity during degradation of the NC. Finally, the prediction of ecotoxicity shows the effect of propellants on bioindicators, where DPA and EC were the most ecotoxic.

Keywords: energy materials; stabilizers; toxicity; ecotoxicity; green propellant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Clivagem homolítica da nitrocelulose.....	27
Figura 3.2	Possíveis rotas para a hidrólise alcalina da nitrocelulose	28
Figura 3.3	Principais produtos oriundos da nitrosação da difenilamina	31
Figura 3.4	Dados experimentais e os calculados pelo tempo de envelhecimento da difenilamina em dias pelo consumo do grupo CO-NO ₂ a 90°C	32
Figura 3.5	Concentração da etil-centralite e dos seus principais produtos de degradação pelo tempo de envelhecimento em semanas	34
Figura 3.6	Principais produtos da etil-centralite em propelentes a base de nitrocelulose	35
Figura 3.7	Porcentagem das alturas dos picos de cromatografia líquida de alta eficiência dos produtos derivados da decomposição da Akardite-II contra a quantidade de NO ₂ em mL.....	37
Figura 3.8	Principais produtos de degradação da Akardite-II.....	38
Figura 3.9	Principais produtos de degradação da 2-Nitrodifenilamina	39
Figura 3.10	Mecanismo da decomposição das N-nitroso-aminas (R=radical alquil ou aril)	40
Figura 3.11	Mecanismo da nitrosação de aminas secundárias (R1 e R2 = radical alquil ou aril)	41
Figura 3.12	Nitrosação de amina terciária aromática.....	41
Figura 3.13	Metabolização de N-nitroso-aminas.....	42
Figura 3.14	Hidrólise das N-nitroso-amidas	42
Figura 3.15	Estruturas de potenciais estabilizantes alternativos apontados por Dobson <i>et al.</i> (2016)	47
Figura 3.16	Estruturas de moléculas de origem natural e suas fontes naturais com potencial para se tornarem substituintes verdes de estabilizantes	48
Figura 3.17	Possíveis derivados dos estabilizantes verdes mais promissores	50
Figura 4.1	Descrição da metodologia.....	55
Figura 4.2	Fluxograma da fabricação no laboratório de uma pólvora base simples	57
Figura 5.1	Isotermas de aquecimento de propelentes estabilizados com curcumina	88
Figura 5.2	Isotermas de aquecimento de propelentes estabilizados com d-limoneno e óleo de cravo	90
Figura 5.3	Isotermas de aquecimento de propelentes estabilizados com o guaiacol e óleo de cravo	92
Figura 5.4	Isotermas de aquecimento de propelentes estabilizados com o curcumina e d-limoneno.....	94
Figura 5.5	Imagem do microscópio eletrônico de varredura do propelente estabilizado com difenilamina	97

Figura 5.6	Imagem do microscópio eletrônico de varredura do propelente estabilizado com curcumina	97
Figura 5.7	Curva de calibração para a difenilamina	98
Figura 5.8	Curva de calibração do guaiacol	99
Figura 5.9	Curva de calibração da curcumina.....	99
Figura 5.10	Primeiro ensaio na bomba manométrica com o propelente estabilizado com a curcumina na concentração de 1,0% em massa	105
Figura 5.11	Ajuste dos parâmetros balísticos da amostra estabilizada com curcumina.....	106
Figura 5.12	Ajuste dos parâmetros balísticos da amostra estabilizada com difenilamina	107
Figura 5.13	Primeiro ensaio na bomba manométrica com o propelente envelhecido estabilizado com o guaiacol na concentração de 1,0% em massa	108
Figura 5.14	Ajuste dos parâmetros balísticos do propelente envelhecido com guaiacol	108
Figura 5.15	Ajuste dos parâmetros balísticos do propelente envelhecido estabilizado com difenilamina	109
Figura 5.16	Vivacidades relativas referentes aos ensaios com propelentes de difenilamina e curcumina.....	111
Figura 5.17	Vivacidades relativas referentes aos ensaios com propelentes de difenilamina e guaiacol	112
Figura A.1	Fluxograma de fabricação de uma pólvora de BS em escala industrial.....	
Figura D.1	Cromatograma do padrões da amostra de DPA	
Figura D.2	Cromatograma do padrões da amostra de curcumina	
Figura D.3	Cromatograma do padrões da amostra de guaiacol	

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1	Matéria Prima utilizada na composição de pólvoras coloidais	25
Quadro 3.2	Principais rotas de degradação da NC.....	29
Quadro 4.1	Pontos de pólvora BS para a Prova Alemã	63
Quadro 4.2	Pontuação para a Prova de Bergmann-Junk (BS a 132°C)	64
Quadro 4.3	Pontuação da Prova de Armazenamento a 100°C.....	65
Quadro 4.4	Critério para determinação da estabilidade química das pólvoras	65
Quadro 4.5	Potência máxima admissível por tipo de propelente	66
Quadro 5.1	Principais produtos de degradação dos estabilizantes tradicionais.....	69
Quadro 5.2	Possíveis produtos derivados dos estabilizantes verdes	70

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 4.1 Volume de NO deslocado na titulação	64
Equação 4.2 Balanço de Oxigênio	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Entalpias de dissociação dos grupos presentes na Nitrocelulose	27
Tabela 5.1	Predição da carcinogenicidade dos estabilizantes tradicionais e verdes	74
Tabela 5.2	Predição de mutagenicidade dos estabilizantes tradicionais e verdes	75
Tabela 5.3	Predição da carcinogenicidade dos produtos derivados dos estabilizantes tradicionais	76
Tabela 5.4	Predição da carcinogenicidade dos produtos derivados dos estabilizantes verdes.....	77
Tabela 5.5	Predição da mutagenicidade dos produtos derivados dos estabilizantes tradicionais	78
Tabela 5.6	Predição da mutagenicidade dos produtos derivados dos estabilizantes verdes.....	79
Tabela 5.7	Validação da metodologia comparando a literatura e o Lazar	81
Tabela 5.8	Predição da ecotoxicidade dos estabilizantes tradicionais e verdes	83
Tabela 5.9	Predição da ecotoxicidade dos produtos de degradação dos estabilizantes tradicionais	84
Tabela 5.10	Predição da ecotoxicidade dos produtos de degradação dos estabilizantes verdes.....	85
Tabela 5.11	Resultados do potencial citotóxico de propelentes e seus ingredientes	86
Tabela 5.12	Amostras de propelentes a base de nitrocelulose estabilizados com a curcumina	87
Tabela 5.13	Resultados de propelentes estabilizados com curcumina e áreas sob a isoterma de aquecimento	88
Tabela 5.14	Propelentes estabilizados com óleo de cravo, d-limoneno e sua mistura	89
Tabela 5.15	Propelentes estabilizados com guaiacol, óleo de cravo e suas misturas	91
Tabela 5.16	Propelentes estabilizados com a curcumina, d-limoneno e sua mistura	93
Tabela 5.17	Áreas sob a isoterma de aquecimento dos propelentes estabilizados com a curcumina, d-limoneno e sua mistura	93
Tabela 5.18	Resultados dos testes tradicionais de estabilidade química	95
Tabela 5.19	Resultados da estabilidade à vácuo.....	96
Tabela 5.20	Depleção da área do pico dos estabilizantes	100
Tabela 5.21	Critério de estabilidade pela redução da concentração inicial	102
Tabela 5.22	Determinação do ΔH_c da curcumina.....	103
Tabela 5.23	Resultados das estimativas das propriedades físico-químicas dos estabilizantes.....	104

Tabela 5.24	Estimativa dos parâmetros balísticos do propelente estabilizado com a curcumina não envelhecido	109
Tabela 5.25	Estimativa dos parâmetros balísticos do propelente estabilizado com o guaiacol envelhecido	109
Tabela 5.26	Vivacidades relativas referentes aos ensaios com propelentes estabilizados com difenilamina e curcumina	110
Tabela 5.27	Vivacidades relativas referentes aos ensaios com propelentes estabilizados com difenilamina e guaiacol.....	111
Tabela B.1	Predição da toxicidade dos estabilizantes clássicos e verdes pelo Lazar	134
Tabela B.2	Moléculas com maior similaridade utilizadas pelo banco de dados do Lazar	135
Tabela B.3	Predição da toxicidade dos produtos de degradação dos estabilizantes clássicos pelo Lazar	138
Tabela B.4	Predição da toxicidade dos produtos de degradação dos estabilizantes clássicos pelo Lazar	139
Tabela B.5	Predição da toxicidade dos produtos de degradação dos estabilizantes clássicos pelo Lazar	140
Tabela B.6	Predição da toxicidade dos produtos de degradação dos estabilizantes clássicos pelo Lazar	141
Tabela B.7	Predição da ecotoxicidade dos produtos de degradação dos estabilizantes verdes.....	142

LISTA DE ABREVIATURAS

2-NAK-II	2-nitro-akardite-II
2-NDPA	2-Nitrodifenilamina
2-NNDPA	N-nitroso -2 -nitrodifenilamina
2-NNNAK-II	N-nitroso-2-nitro-akardite-II
2NNNDPA	N-nitroso-2-nitrodifenilamina
4-NAK-II	4-nitro-akardite-II
4NDPA	4-nitrodifenilamina
4-NEC	4-nitro-etilcentralite
4-NNEC	N-nitroso-4-nitro-etilcentralite
4-NNNAK-II	N-nitroso-4-nitro-akardite-II
4NNNDPA	N-nitroso-4-nitrodifenilamina
AK-II	Akardite-II
BD	Base dupla
BS	Base Simples
BT	Base Tripla
DAFT	Ácido ftálico
DL ₅₀	Dose necessária de uma substância para matar 50% de uma população
DNT	Dinitrotolueno
DPA	Difenilamina
DMSO	Dimetilsulfóxido
EC	Etil-centralite
MNA	N-metil-p-nitroanilina
NC	Nitrocelulose
NDMA	N-nitroso-dimetilamina
NG	Nitroglicerina
NNAK-II	N-nitroso-akardite-II
NNDPA	N-nitrosodifenilamina
NNDpA	N-nitroso-di-n-propilamina
NNEA	N-nitroso-etilanilina
NNEA	N-Nitroso-etilanilina
NPYR	N-nitrosopirrolidina
ΔQ_{ex}	Decréscimo do poder calorífico

2,2,4'-TNEC	2,2,4'- Trinitro-etilcentralite
2,4,4'-TNDPA	2,4,4'-trinitrodifenilamina
2,2',4-TNDPA	2,2',4-trinitrodifenilamina
2,2'-DNDPA	2,2'-Dinitrodifenilamina
2,2'-DNEC	2,2'-Dinitro-etilcentralite
2,4'-DNDPA	2,4'-Dinitrodifenilamina
2,4'-DNDPA	2,4'- Dinitrodifenilamina
2,4'-NNDNDPA	N-nitroso-2,4'-dinitrodifenilamina
2,4-DNEC	2,4-Dinitro-etilcentralite
2,4-DNPA	2,4-Dinitrodifenilamina
2,4'-NNEC	N-nitroso-etilcentralite
2,2',4,4'-TNDPA	2,2',4,4'-tetranitrodifenilamina
2,2',4,4'-TNEC	2,2',4,4'-Tetranitro-etilcentralite
4,4'-DNDPA	4,4'-Dinitrodifenilamina
4,4'-DNEC	2,4'-Dinitro-etilcentralite
4,4'-NNDNDPA	N-nitroso-4,4'-dinitrodifenilamina
4,4'-NNEC	4-4' N-nitroso-etilcentralite
ΔH_d	Entalpia média de dissociação
ΔH_c	Calor de combustão
ΔH_E	Calor de Explosão

LISTA DE SIGLAS

AOP	Publicação da Ordenança Aliada (Allied Ordnance Publication)
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BHE	Barreira hematoencefálica (do inglês Blood Brain Barrier)
BO	Balanço de oxigênio
CAESAR	Computer Assisted Evaluation of Industrial Chemical Substances
CCD	Cromatografia de Camada Delgada
CE	Concentração Efetiva
CLAE	Cromatografia Líquida de alta eficiência
CMR	Carcinogênico, mutagênico e tóxico a reprodução
CTEx	Centro Tecnológico do Exército
DCMun	Depósito Central de Munição do Exército
DMEM	Dulbecco modification of Minimum Essential Media
DoD	Departamento de Defesa dos EUA (do inglês US Department of Defense)
DSSTox	Distributed Structure-Searchable Toxicity Database Network
EB	Exército Brasileiro
ENGEPROM	Empresa Gerencial de Projetos Navais
ECHA	Agência Europeia de Produtos Químicos (European Chemicals Agency)
FDA	Food and Drug Administration
FPV	Fábrica Presidente Vargas
GHS	Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals
HFC	High Flux Calorimeter
IARC	Agência Internacional de Pesquisa contra o Câncer (Agency for Research on Cancer)
ICT	Instituto Fraunhofer de Tecnologia Química (Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie)
IDQBNR	Instituto de Defesa Química, Biológica, Nuclear e Radiológica
IMBEL	Indústria de Material Bélico do Brasil
IME	Instituto Militar de Engenharia
IPqM	Instituto de Pesquisas da Marinha
ISS	Istituto Superiore di Sanità
KNN	K-nearest neighbor

LAZAR	Lazy Structure–activity Relationships
LME	Laboratório de Materiais Energéticos
LQFEx	Labotatório Químico e Farmacêutico do Exército
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MFC	Microcalorímetro de Fluxo de Calor
MIL	Especificações e Normas Militares (do inglês Military Specifications and Standards)
MM	Massa molecular
MPLC	Cromatografia Líquida de Média Pressão
MS	Espectrômetro de massa (do inglês Mass Spectrometer)
NATO	Organização do Tratado do Atlântico Norte (do inglês North Atlantic Treaty Organization)
NEB	Norma do Exército Brasileiro
OM	Organização Militar
PG	Pós-graduação
PVST	Pressure Vacuum Stability Test
QSAR's	Quantitative structure–activity relationship models
QSPR	Quantitative Structure-Property Relationships
REACH	“Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals”
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SMILES	Simplified Molecular Input Line Entry Specification
SNC	Sistema Nervoso Central
STANAG	Acordo de Normalização (Standardization Agreement)
TEST	Toxicity Estimation Software Tool
UE	União Européia
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	23
2.1	OBJETIVO GERAL.....	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3	REVISÃO DA LITERATURA	24
3.1	PROPELENTES	24
3.2	DECOMPOSIÇÃO DA NITROCELULOSE	26
3.3	ESTABILIZANTES TRADICIONAIS	29
3.3.1	Difenilamina (DPA)	30
3.3.2	Etilcentralite (EC).....	33
3.3.3	Akardite-II (AK-II) e 2-Nitro-difenilamina (2-NDPA)	36
3.4	MECANISMOS DAS REAÇÕES DE N-NITROSAÇÃO DOS ESTABILIZANTES TRADICIONAIS	40
3.5	MECANISMOS PARA ATIVIDADE CARCINOGENICO, MUTAGÊNICO E TÓXICO A REPRODUÇÃO DOS ESTABILIZANTES TRADICIONAIS	41
3.6	ANÁLISE SOBRE TOXICIDADE DOS ESTABILIZANTES TRADICIONAIS E SEUS PRODUTOS DERIVADOS DE DEGRADAÇÃO	43
3.7	ESTABILIZANTES VERDES E A INTERAÇÃO ENTRE OS ESTABIZANTES.....	44
3.7.1	Definição de estabilizantes verdes	44
3.7.2	A interação entre os estabilizantes.....	45
3.7.3	Análise dos novos estabilizantes verdes para propelentes a base de NC	46
3.7.4	Predição da toxicidade dos estabilizantes tradicionais, verdes e de seus produtos de degradação.....	50
3.7.5	Predição da ecotoxicidade dos estabilizantes tradicionais, verdes e de seus produtos de degradação	53
4	METODOLOGIA.....	55
4.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	55
4.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PROPELENTES DE BASE SIMPLES	56
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	57
4.4	PREDIÇÃO DA TOXICIDADE E DA ECOTOXICIDADE IN SILICO DOS ESTABILIZANTES E DE SEUS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO	58
4.5	CITOTOXICIDADE <i>IN VIVO</i>	58
4.6	DEPLEÇÃO DO ESTABILIZANTE COM CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE).....	59
4.7	ESTABILIDADE À VÁCUO (PVST)	61
4.8	ENSAIOS TRADICIONAIS DE ESTABILIDADE QUÍMICA (PROVA ALEMÃ, PROVA DE BERGMANN-JUNK E A PROVA DE ARMAZENAMENTO).....	62

4.8.1	Prova Alemã (<i>Methyl Violet Test</i>).....	62
4.8.2	Prova de Bergmann & Junk.....	63
4.8.3	Prova de Armazenamento (<i>Storage Heat Test</i>).....	64
4.8.4	Critério de Estabilidade química das pólvoras	65
4.9	MICROCALORIMETRIA DE FLUXO DE CALOR (MFC).....	65
4.10	BOMBA MANOMÉTRICA.....	66
4.11	CALORÍMETRO	67
4.11.1	Determinação teórica do calor de explosão (ΔH_E) e do balanço de oxigênio (BO)	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1	RESULTADOS DA PREDIÇÃO DE TOXICIDADE	69
5.1.1	Avaliação das ferramentas utilizadas na predição da toxicidade.....	80
5.2	PREDIÇÃO DA ECOTOXICIDADE DOS ESTABILIZANTES TRADICIONAIS E VERDES E DOS SEUS PRODUTOS DERIVADOS	82
5.3	RESULTADOS PARA O POTENCIAL CITOTÓXICO	86
5.4	RESULTADOS DE ESTABILIDADE NO MICROCALORÍMETRO DE FLUXO DE CALOR	86
5.4.1	Resultados para os propelentes a base de nitrocelulose estabilizados com curcumina.....	86
5.4.2	Resultados das amostras estabilizadas com óleo de cravo, d- limoneno e sua mistura.....	89
5.4.3	Resultados das amostras estabilizadas com guaiacol, óleo de cravo e sua mistura	91
5.4.4	Resultados das amostras estabilizadas com curcumina, d- limoneno e sua mistura.....	92
5.5	RESULTADOS DOS ENSAIOS TRADICIONAIS DE ESTABILIDADE QUÍMICA (PROVA ALEMÃ, ENSAIO DE BERGMANN-JUNK E A PROVA DE ARMAZENAMENTO)	94
5.6	RESULTADOS DA PROVA DE ESTABILIDADE À VÁCUO	95
5.7	RESULTADOS DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA	96
5.8	RESULTADOS DO TESTE DE ESTABILIDADE ATRAVÉS DA ANÁLISE DA DEPLEÇÃO DO ESTABILIZANTE COM CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)	97
5.9	RESULTADOS NO CALORÍMETRO E DA ESTIMATIVA DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ESTABILIZANTES VERDES.....	102
5.10	RESULTADOS NA BOMBA MANOMÉTRICA.....	105
5.10.1	Estimação dos parâmetros balísticos	105
5.10.2	Vivacidade relativa	110
6	CONCLUSÕES.....	113
7	PERSPECTIVAS.....	116
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	118

APÊNDICE A: FLUXOGRAMA DE FABRICAÇÃO DE UMA PÓLVORA DE BASE SIMPLES EM ESCALA INDUSTRIAL.....	132
APÊNDICE B: RESULTADOS DO LAZAR	133
APÊNDICE C: ARTIGOS PUBLICADOS RELACIONADOS À TESE	143
APÊNDICE D: CROMATOGRAMAS DE PADRÕES DOS ESTABILIZANTES OBTIDOS NA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA.....	166

1 INTRODUÇÃO

A “Munição Verde” é a denominação de um projeto do Departamento de Defesa dos Estados Unidos (*U.S. Department of Defense—DoD*), que foi iniciado no final de 1990, com o objetivo de eliminar o uso de substâncias nocivas, como compostos orgânicos voláteis e metais pesados, em munições, iniciadores e propelentes, de modo a reduzir o impacto ambiental. O *DoD*, inicialmente, se esforçou para substituir iniciadores de percussão à base de metal tóxico, como o chumbo, bário e antimônio, devido à sua toxicidade, impacto ecológico e à formação de produtos químicos indesejáveis (ERICKSON *et al.*, 2012; SANDSTROM; QUINN; ERICKSON, 2012). Uma justificativa para esse empenho é que, em todo o mundo, existem áreas de solo contaminado por materiais energéticos resultantes de atividades fabris e operações de natureza militar, como conflitos, treinamentos e destruição de artefatos explosivos (PICHTEL, 2012).

A preocupação com a redução da contaminação do ambiente e a intoxicação pelo manuseio dos artefatos explosivos, munições e propelentes, ganhou força no cenário internacional com programas de eliminação gradual dos componentes considerados tóxicos, especialmente, agentes carcinogênicos, mutagênicos e tóxicos à reprodução, que são conhecidos como agentes CMR, tendo como exemplo, o ácido ftálico (DAFT) e o dinitrotolueno (DNT), os quais tiveram a comercialização proibida pela União Europeia (U.E.) através do Regulamento n.º 1907/2006 (*REACH-Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals*) (EUROPEAN UNION, 2006). Ainda sobre esse regulamento, o disposto no artigo 59, item 10, permitiu sua revisão com a inclusão de substâncias candidatas a autorização para comercialização, as quais geram grande preocupação. Essa atualização é frequente, sendo disponibilizada no sítio <https://www.echa.europa.eu/pt/web/guest/candidate-list-table>.

A difenilamina (DPA) o estabilizante mais utilizado para pólvoras de base simples (BS) típica de munições para armas de pequeno calibre. Esse composto foi citado pela U.E. como poluente prioritário. Por isso, a U.E. concedeu à Alemanha, a elaboração de normas para avaliar e controlar os riscos ambientais deste composto (DRZYZGA, 2003). Além da DPA, outras substâncias utilizadas nos propelentes e explosivos, e seus derivados oriundos da sua degradação, possuem propriedades

CMR, de acordo com pesquisas toxicológicas realizadas em diversas cobaias (MAGEE; BARNES, 1956; LIN, 1990).

Uma questão grave que envolve os estabilizantes tradicionais de propelentes a base de Nitrocelulose (NC), como a DPA e o 2-nitro-DPA (2-NDPA), da família das aminas e a etilcentralite (EC) e a akardite-II (AK-II), da família da ureia, seria a formação de derivados contendo o grupo $N-N=O$ (N-nitroso), que possui propriedades CMR. Atualmente, vários autores afirmam que todos os derivados contendo o grupo N-nitroso são fortemente suspeitos de serem cancerígenos, mas ainda não foram encontradas informações na literatura sobre uma hierarquização destes produtos de degradação com relação ao seu potencial CMR (GOODALL *et al.*, 1970; LIN, 1990; U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 1993; LUSSIER; GAGNON;BOHN, 2000; LUSSIER *et al.*, 2004; LUAN *et al.*, 2005).

Assim, a justificativa desse estudo é a necessidade da eliminação da toxicidade oriunda de materiais energéticos com potencial CMR, que podem contaminar o solo e o lençol subterrâneo de regiões próximas aos locais de destruições de tais engenhos, principalmente, pela queima ao ar livre, fabricação de explosivos e propelentes, operações militares e sua manipulação. Esse manuseio pode causar danos à saúde do pessoal envolvido, particularmente no campo militar, aos trabalhadores das diversas Organizações Militares fabris ou qualquer indústria civil, como a IMBEL e a ENGEPROM (GUEDES, 2009; ALMEIDA, 2010). Outro aspecto importante é a possibilidade do aumento da vida útil do propelente, almejando formulações com vida útil de 10 a 15 anos, que são superiores as convencionais. Isso poderá gerar economia as Forças Armadas na aquisição de munições e evitar, inoportunamente, a substituição de lotes vencidos ou sua destruição por baixa estabilidade química.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse estudo é a identificação de “estabilizantes verdes” que permitam a produção de propelentes, especialmente, pólvoras à base de NC com características de menor toxicidade e maior estabilidade química. Dessa forma, essa investigação pretende substituir as formulações atualmente empregadas na produção de propelentes para foguetes, mísseis, morteiros canhões e obuseiros, privilegiando os componentes disponibilizados pela indústria nacional em detrimento dos itens importados. Além disso, em outra fase deste trabalho foi analisada uma possível interação entre os “estabilizantes verdes” investigados. O uso de dois ou mais estabilizantes em uma formulação de propelente foi inédito nesta área de materiais energéticos, como também, a utilização de novas substâncias como estabilizantes em propelentes de base simples.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Obtenção de novas formulações que possuam baixa toxicidade, através de ensaios de estabilidade química e desempenho balístico igual ou superior ao propelente de referência estabilizado com a difenilamina (DPA);
- b) A descoberta de novos estabilizantes verdes para usar nas formulações de propelentes; e
- c) Obtenção de um “propelente verde” compatível com o armazenamento, por um período de 10 a 15 anos ou superior.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 PROPELENTES

Os propelentes podem ser definidos como misturas de substâncias químicas, que queimam com uma velocidade de combustão controlada, mesmo com carência de oxigênio, liberando uma quantidade de gás e energia capaz de impulsionar mísseis, foguetes e outros artefatos (Valença *et al.*, 2013). Esta definição enquadra tanto os propelentes sólidos heterogêneos, ou *composites*, que contêm na sua formulação um polímero aglutinante, um oxidante cristalino e um combustível sólido, por exemplo, o polibutadieno, como aglutinante, perclorato de amônia, como oxidante e alumínio em pó como combustível, como também, os homogêneos formados pelas bases energéticas de pólvoras coloidais como nitrocelulose (NC), nitroglicerina (NG) e nitroguanidina (Ng).

As pólvoras coloidais podem ser de base simples (BS), dupla (BD) ou tripla (BT) e são obtidas pela incorporação de ingredientes na NC através da gelatinização com acetona, que modifica a sua estrutura fibrosa para uma estrutura gelatinosa. Isso permite a incorporação de outras bases ativas como a nitroglicerina (NG) e a nitroguanidina (Ng), como também, estabilizantes, como difenilamina (DPA), etilcentralite (EC) e akardite-II (AK-II), plastificantes, substâncias antichama e agentes de cobertura (Quadro 3.1). A velocidade de combustão dos propelentes pode ser controlada mediante a granulação adequada da massa gelatinizada e a sua formulação poderá conter combinações de compostos com as seguintes propriedades:

- a) Base ativa: é a substância responsável pelo potencial energético do propelente;
- b) Solventes: são substâncias capazes de gelatinizar a base ativa;
- c) Estabilizantes: são substâncias que reagem com os produtos de degradação do propelente;
- d) Plastificantes: são substâncias que regulam a consistência da massa, facilitando as operações no processo de fabricação;

- e) Antichamas: são substâncias ricas em oxigênio e que favorecem a combustão completa do propelente, evitando resíduos e formação de chama na boca da arma; e
- f) Grafite: é utilizado para evitar que o propelente perca ou adquira umidade e torná-lo condutor de eletricidade, evitando o acúmulo de eletricidade estática em operações que a pólvora sofre atrito, e para facilitar o seu carregamento.

Quadro 3.1 Matéria Prima utilizada na composição de pólvoras coloidais

Matéria-Prima	Base Simples (BS)	Base Dupla (BD)	Base Tríplice (BT)
Bases ativas	Mistura de NC de alta (a) e NC de baixa (b)	NC, NG, Nitroglicol	NC NG Nitroglicol Ng
Solventes	Acetona Solução álcool-éter	Acetona NG	Acetona NG
Estabilizantes	DPA Dietildifenilureia (Centralite I) EC Dimetildifenilureia (Centralite II)	DPA EC	Difenilureia AK-II EC Difeniluretana Metilfeniluretana
Plastificantes	Dibutilftalato	Dibutilftalato Estearina Vaselina NG	Dibutilftalato Estearina Vaselina
Antichama	Sulfato de potássio (K_2SO_4)	K_2SO_4 Nitrato de Potássio (KNO_3)	Criolita
Substâncias de Cobertura	DNT (pólvoras de guerra) DPA (pólvoras de caça)	Não utiliza, pois são incompatíveis com a NG	Não utiliza, pois são incompatíveis com a NG

Fonte: VINCENT, 1987.

Nota: (a) NC com teor de nitrogênio entre 12,5% e 13,6% em sua composição.

(b) NC com teor de nitrogênio entre 10,8% e 11,3% em sua composição.

3.2 DECOMPOSIÇÃO DA NITROCELULOSE

O emprego da NC em grãos propelentes promoveu o surgimento das pólvoras de base simples (BS) utilizada em munições para canhões e armas de pequeno porte. Quando a NC é utilizada em conjunto com a nitroglicerina (NG), forma-se o propelente de base dupla (BD), que concretizou a NC como principal fonte energética em sistemas de propulsão de mísseis. A NC compõe cerca de 90% a 96% em massa nas formulações de BS e 60% em BD. O propelente de base tripla (BT), geralmente, é empregado em armas de grande calibre e peças de artilharia devido à vantagem de não superaquecer o tubo do armamento para tiros em grande cadência.

Todos os propelentes à base de NC são materiais naturalmente instáveis, que se decompõem durante o seu envelhecimento, levando à formação dos grupos nitrosos. Consequentemente, haverá uma diminuição do período de empaiolamento e da segurança do propelente. Em razão de seu elevado potencial energético e da sua sensibilidade ao calor ocorrem problemas na armazenagem da NC com o decorrer do tempo na estocagem, como a degradação das propriedades mecânicas dos propelentes (MATECIC MUSANIC; SUČESKA, 2009). Este fato justificou a compreensão dos mecanismos das reações de decomposição durante o processo de envelhecimento, que reduzem a massa molecular média de NC e a concentração do estabilizante no propelente (MATECIC MUSANIC; SUČESKA; CULJAK, 2013).

Durante a sua degradação, a NC sofre uma decomposição química, lenta e intrínseca, mesmo à temperatura ambiente, devido à entalpia de ligação (ΔH_d) relativamente baixa do seu grupo éster nitrado (165 – 170 kJ/mol) em comparação com as outras ligações, o que se verifica na tabela.3.1 (BOHN, 2007). As principais vias de degradação da NC são a termólise ou decomposição térmica, na qual a substância se decompõe quando submetida ao aquecimento e, a hidrólise, que é a reação química de decomposição pela água. Essas rotas de degradação da NC não podem ser evitadas.

Felizmente, a adição de estabilizantes retarda o envelhecimento autocatalítico do propelente. Os estabilizantes tradicionais, geralmente, são substâncias com anéis aromáticos, que são mais propensos à nitração do que os demais componentes na formulação do propelente e reagem durante a degradação da NC com óxidos de

nitrogênio, ácido nítrico e ácido nitroso, liberados durante o envelhecimento do propelente.

Tabela 3.1 Entalpias de dissociação dos grupos presentes na Nitrocelulose

Ligação química	ΔH_d a 25°C (kJ/mol)	
CO-NO ₂	éster nitrado	165 – 170
C-C	carbono – carbono	342
C-H	carbono – hidrogênio	416
C-O	carbono – hidrogênio	343
N-O (no NO ₂)	grupo nitro	305
C-NO ₂ (aromático)	carbono – grupo nitro	295

Fonte: BOHN, 2007.

A decomposição térmica da NC se inicia pela cisão homolítica da ligação O-NO₂ de qualquer grupo éster alifático nitrado do anel de glucose nas posições C₂, C₃ e C₆, formando o dióxido de nitrogênio (NO₂) e os grupos alcóxi (-CH₂O) correspondentes. Assim, ocorrerá a diminuição da massa molar de NC pela sua decomposição intrínseca (Figura 3.1). Apesar da posição do carbono-3 (C₃) possuir a menor entalpia, o caminho preferencial da decomposição da NC pela nitratação é o da posição do carbono-2 (C₂) (BOHN, 2007).

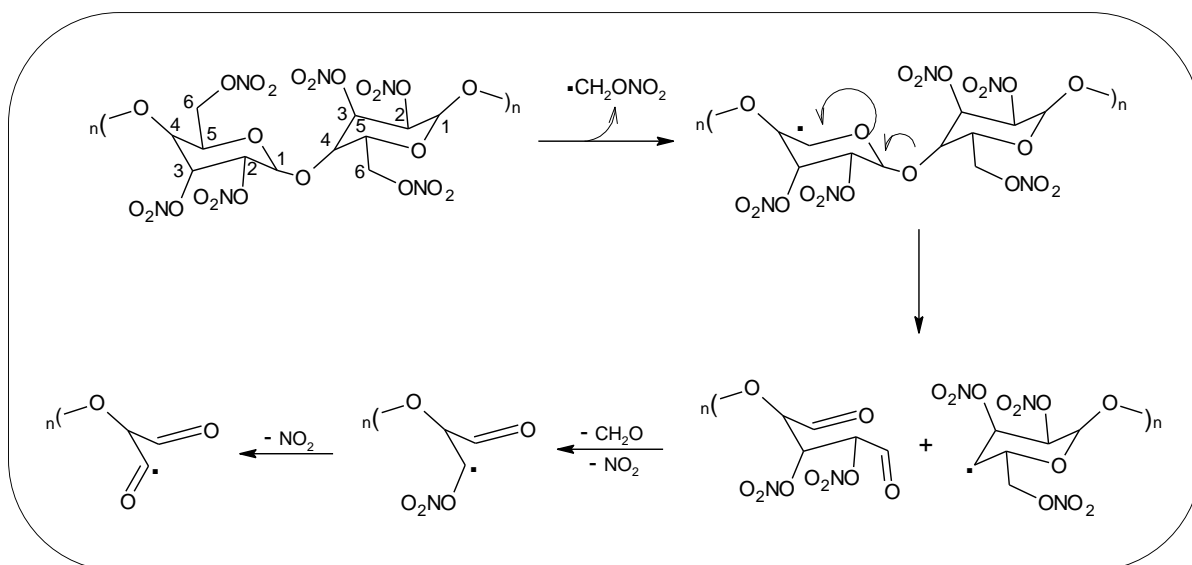


Figura 3.1 Clivagem homolítica da nitrocelulose (BOHN, 2007)

Outra rota principal de degradação da NC é a reação de neutralização por hidrólise ácida dos ésteres nitrados, que é catalisada por umidade e ácidos residuais formados durante o processo de decomposição (MATECIC MUSANIC; SUČESKA; CULJAK, 2013), que resulta em nitratos e nitritos (Figura 3.2). Algumas pesquisas indicam que a hidrólise alcalina da NC pode ser uma forma segura e sustentável da destruição de NC, pois a converte em produtos biodegradáveis, viabilizando os processos biológicos convencionais (LOPEZ-LOPEZ *et al.*, 2011; RAEISI; NAJAFPOUR, 2011).

A Figura 3.2 mostra a hidrólise em duas rotas possíveis a partir de um monômero da NC: (1) hidrólise de éster, produzindo nitrato e (2) formação de grupos carbonila no sítio da substituição, produzindo nitrito. Os sítios nitrados da NC são atacados por íons alcalinos; o que resulta na destruição da estrutura polimérica da nitrocelulose. Então, quando uma camada superficial de nitrocelulose é removida, outra camada será exposta aos íons alcalinos hidrolíticos. Esse processo continua até que toda a NC seja totalmente hidrolisada.

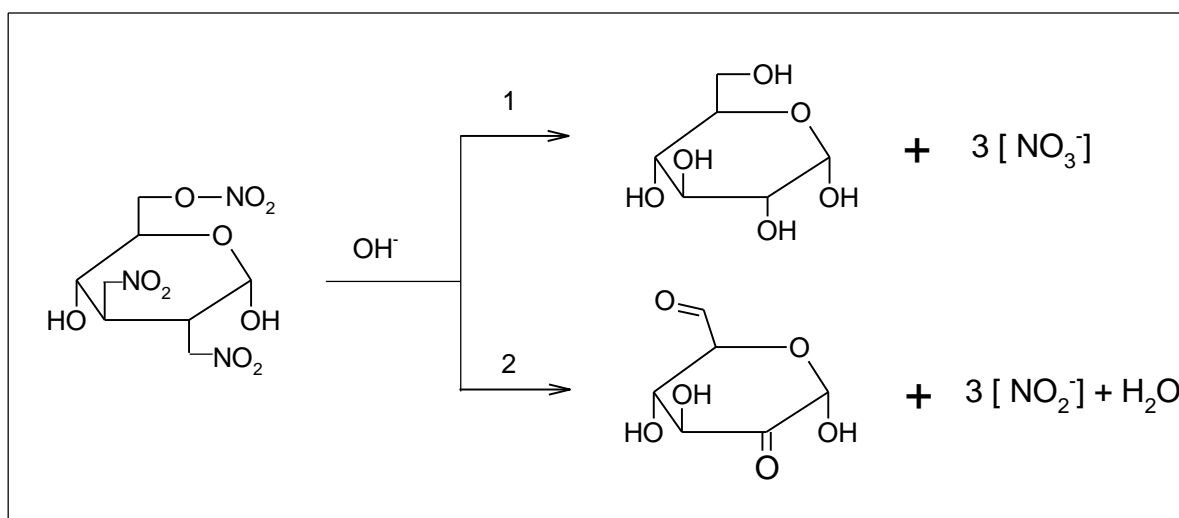


Figura 3.2 Possíveis rotas para a hidrólise alcalina da nitrocelulose
(CHRISTODOULATOS; SU; KOUTSOSPYROS, 2006)

A investigação sobre a cinética da hidrólise alcalina da NC em soluções de hidróxido de sódio foi reportada por Christodoulatos; Su; Koutsospyros (2006), utilizando a variação da concentração de 0,1 até 15,0% em massa e temperaturas na faixa de 30 a 90°C. A análise de regressão dos dados cinéticos revelou que a hidrólise alcalina da NC é da ordem 1,0 e 1,5 com relação à concentração de NC e

hidróxido, respectivamente. A energia de ativação da reação de hidrólise foi de 100,9 kJ/mol e a proporção da concentração de nitrito e nitrato produzidos foi de 3:1, nessa ordem. (CHRISTODOULATOS; SU; KOUTSOSPYROS, 2006).

Os radicais NO_2 formados durante a degradação da NC são reduzidos a NO , N_2O , N_2 e HNO_2 , e sofrem reações consecutivas com outros produtos de degradação e outros ingredientes do propelente. O quadro 3.2 relaciona as principais rotas de degradação da NC.

Quadro 3.2 Principais rotas de degradação da NC

REAÇÕES DE FORMAÇÃO DE RADICAIS	
Cisão Homolítica	
$\text{R-O-NO}_2 \rightarrow \text{RO}\cdot + \cdot\text{NO}_2$	(1) Cisão homolítica da ligação fraca de CO-NO_2 .
$\text{R-O-NO}_2 + \text{RO}\cdot$ ou $\text{R-O-NO}_2 + \cdot\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2, \text{N}_2\text{O}, \cdot\text{NO}, \cdot\text{NO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ e outros fragmentos.	(2) Reações consecutivas de formação de radicais próximos da molécula de NC.
Reação de hidrólise	
$\text{RONO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{ROH} + \text{HNO}_3$	(3) Neutralização da hidrólise ácida dos ésteres de nitrados de NC.
Reações Consecutivas	
$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ $2\text{NO} + \text{O}_2 + 2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_2$ $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$	(4) Reações consecutivas dos produtos de (1) e (2) em presença de umidade e oxigênio.

Fonte: BOHN, 2007; VOGELSANGER; SOPRANETTI, 2010.

3.3 ESTABILIZANTES TRADICIONAIS

Os estabilizantes tradicionais utilizados nos propelentes removem os óxidos de nitrogênio formados durante a degradação da NC e são convertidos em uma variedade de produtos derivados, como nitroso-aminas ($\text{R}_2\text{N-N=O}$) e nitros-aminas ($\text{R}_2\text{N-NO}_2$). A seguir serão apresentados os principais estabilizantes tradicionais utilizados em propelentes a base de NC e as rotas dos seus produtos derivados

durante a degradação com a NC, indicando os produtos derivados preferencialmente formados e sua concentração no decorrer do tempo.

3.3.1 Difenilamina (DPA)

A DPA é a substância mais utilizada como estabilizante para propelentes de base simples (BS) devido a sua reatividade, motivo pelo qual foi a referência nessa pesquisa, mas não pode ser usada em grãos de base dupla (BD) e base tripla (BT), pois é quimicamente incompatível com a NG (DE KLERK, 2015). A *European Chemicals Agency (ECHA)* (EUROPEAN CHEMICALS AGENCY, 2008), classificou a DPA como: tóxica se ingerida (H301), tóxica em contato com a pele (H311), tóxica se inalada (H331), poderá causar danos ao organismo (H373), substância muito tóxica para vida aquática (H400) e com efeitos prolongados (H411). Os códigos entre parênteses são os perigos (*hazards*) classificados conforme a *Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals (GHS)*.

A pesquisa de Apatoff e Norwitz (1973) identificou os derivados da DPA e os produtos de nitração da DPA em propelentes, caracterizando os seguintes compostos: N-nitroso-DPA (NNDPA); 2-nitro-DPA (2NDPA); N-nitroso-4-nitro-DPA (4NNNDPA); 4-nitro-DPA (4NDPA); N-nitroso-2-nitro-DPA (2NNNDPA); 2,4-dinitro-DPA (2,4-DNPA); 2,4'-dinitro-DPA (2,4'-DNDPA); 2,2'-dinitro-DPA (2,2'-DNDPA); 4,4'-dinitro-DPA (4,4'-DNDPA); 2,2',4,4'-tetranitro-DPA (2,2',4,4'-TNDPA); N-nitroso-4,4'-dinitro-DPA (4,4'-NNDNDPA); N-nitroso-2,4'-dinitro-DPA (2,4'-NNDNDPA); 2,4,4'-trinitro-DPA (2,4,4'-TNDPA) e 2,2',4-trinitro-DPA (2,2', 4-TNDPA). Esses produtos derivados da degradação da NC estabilizada com DPA (Figura 3.3) foram identificados por cromatografia líquida e caracterizados por medições espectrofotométricas. Além disso, os autores observaram que, quando a DPA entra em contato com os gases nitrosos, oriundos da decomposição da NC, ocorre primeiramente a reação de N-nitrosação, que produz a NNDPA, sendo posteriormente convertida, por nitração, em 2NDPA, 4NDPA e 4NNNDPA, ou seja, a DPA não é nitrada, diretamente, para 2NDPA ou 4NDPA. Essa rota da degradação foi confirmada pela diminuição da concentração de DPA, associado com o aumento da concentração da NNDPA, em relação aos seus derivados no decorrer do tempo (APATOFF; NORWITZ, 1973; SCHROEDER *et al.*, 1949).

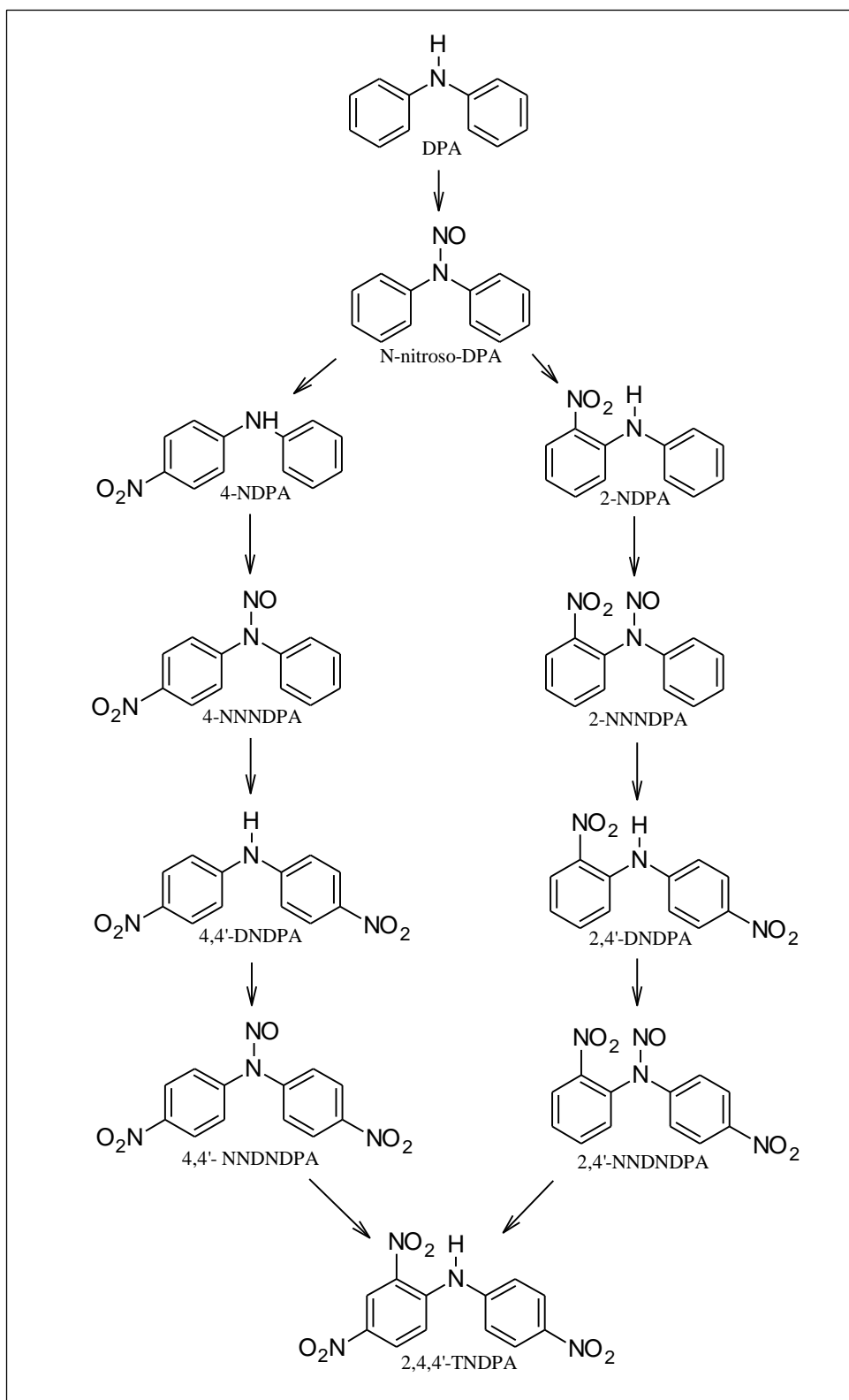


Figura 3.3 Principais produtos oriundos da nitrosação da difenilamina (APATOFF; NORWITZ, 1973)

A pesquisa de Bohn (2001) mais contemporânea confirmou por análise de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) os principais derivados das reações entre a DPA e a NC, incluindo suas concentrações em função de tempo e da temperatura. Além disso, esses dados foram usados para gerar um modelo matemático do balanço de massa em relação ao consumo de DPA, pelo consumo do grupo de éster-nitrado (CONO_2), que sofre termólise e hidrólise durante a degradação, sendo estimado pela perda de óxidos de nitrogênio (NO_x) da NC, utilizando a técnica de quimiluminescência de NO. Esse modelo é representado graficamente na figura 3.4 (BOHN, 2001).

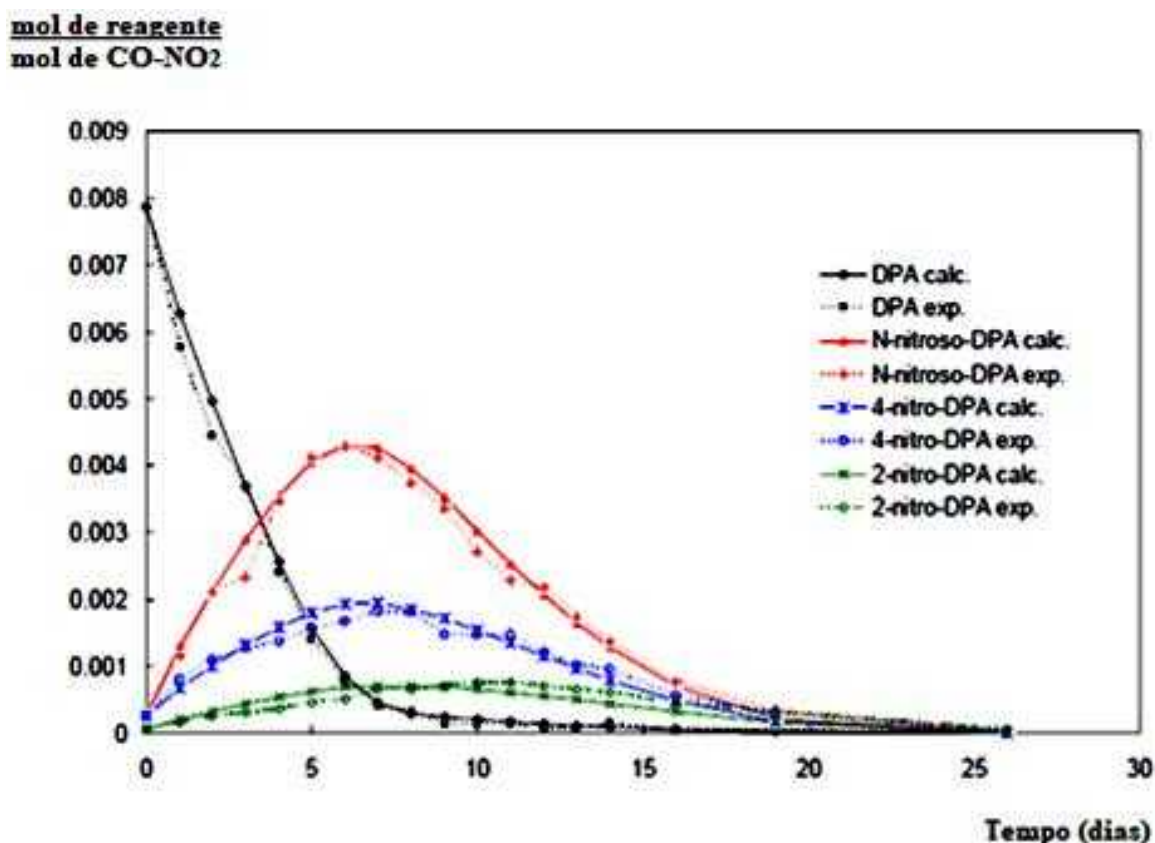


Figura 3.4 Dados experimentais e os calculados pelo tempo de envelhecimento da difenilamina em dias pelo consumo do grupo CO-NO₂ a 90°C (BOHN, 2001)

3.3.2 Etilcentralite (EC)

A EC ou 1,3-dietil-1,3-difenilureia ou centralite-I é um estabilizante utilizado em propelentes de BD com a dupla função de reagir, irreversivelmente, com os óxidos de nitrogênio (NO_x) produzidos durante a lenta decomposição da NC e da NG. As centralites, de um modo geral, não são somente estabilizantes, pois atuam como gelatinizadores e plastificantes da NC, auxiliando a operação de laminação na indústria (MEYER; KOHLER; HOMBURG, 2007; VALENÇA *et al.*, 2013).

A pesquisa de De Klerk (2015) sobre as reações da EC, durante a estabilização da NC, incluindo a sua nitração, nitrosação e hidrólise, demonstrou a diminuição da sua concentração e o acúmulo dos produtos derivados. A EC não é adequada para grãos de grande espessura porque seus derivados são gases de baixa solubilidade e difusividade, o que pode causar rachaduras no propelente.

De acordo com Taymaz, Newbold e Macdonald (1977) os produtos derivados dependem da concentração da EC, pois em baixas concentrações os produtos principais de decomposição serão os seus derivados nitrados, enquanto, em concentrações mais altas, haverá quantidades significativas de derivados nitrados e nitrosados de etilanilina. Esses pesquisadores também verificaram que o 4-nitro-EC (4-NEC) é o derivado mais abundante e estável formado durante a exposição da EC com o ácido nitroso (TAYMAZ; NEWBOLD; MACDONALD, 1977).

A pesquisa de Lussier e Gagnon (1996) utilizou a CLAE durante o envelhecimento artificial de propelentes estabilizados com a DPA e a EC, o que tornou possível reproduzir as concentrações dos principais derivados formados durante a degradação em algumas semanas, como mostra a figura 3.5 (LUSSIER; GAGNON, 1996). Esse procedimento de envelhecimento forçado seguiu a STANAG 4117 (NATO STANDARDIZATION AGENCY (NSA), 1998), a qual considera o aquecimento na temperatura de 65,5°C ± 0,2°C, por 120 dias, equivalentes a 10 anos de envelhecimento. A investigação de Roy, Newbold e MacDonald (1975) sobre a nitração direta e nitrosação da EC indicou que a principal rota da nitração leva ao derivado 4-NEC e, posteriormente, a 4,4'-dinitroetilcentralite (4,4'-DNEC) e a 2,4'-dinitroetilcentralite (2,4'-DNEC), como mostra a figura 3.6 (ROY; NEWBOLD; MACDONALD, 1975).

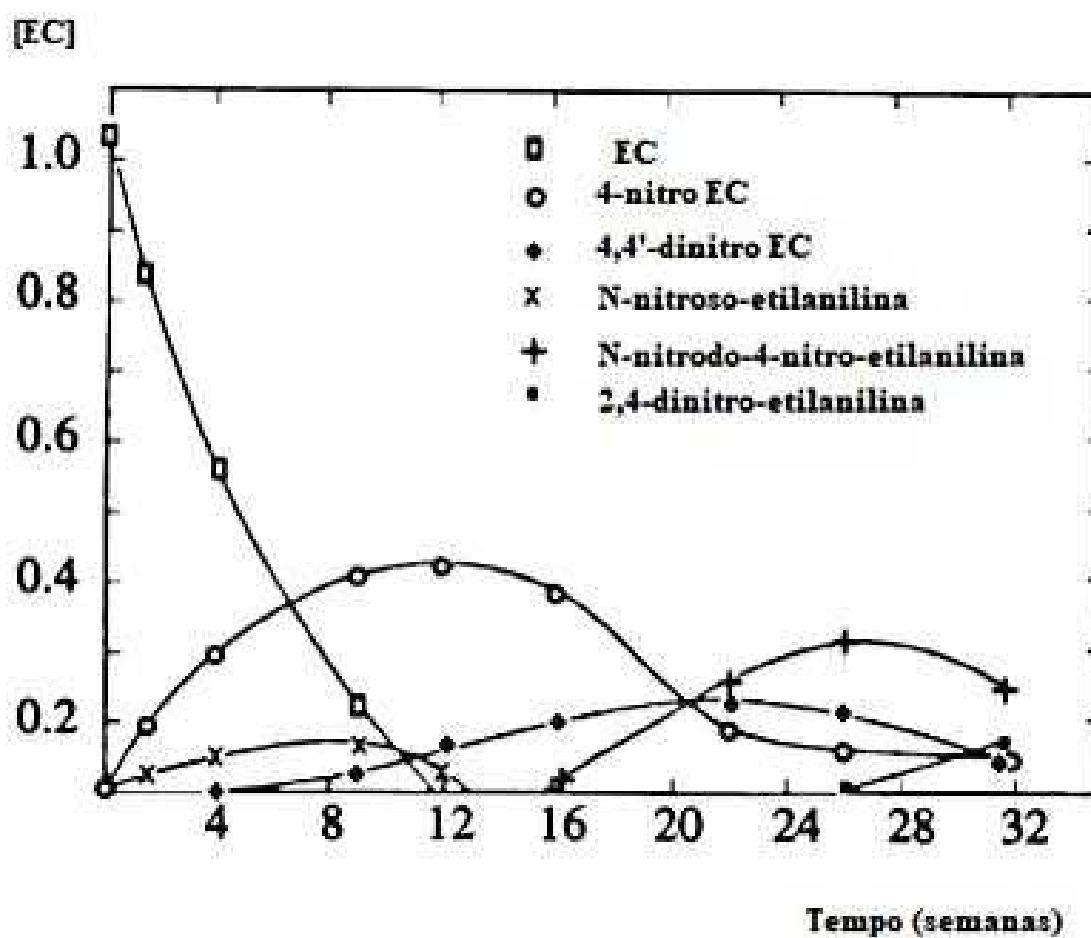


Figura 3.5 Concentração da etil-centralite e dos seus principais produtos de degradação pelo tempo de envelhecimento em semanas (LUSSIER; GAGNON, 1996)

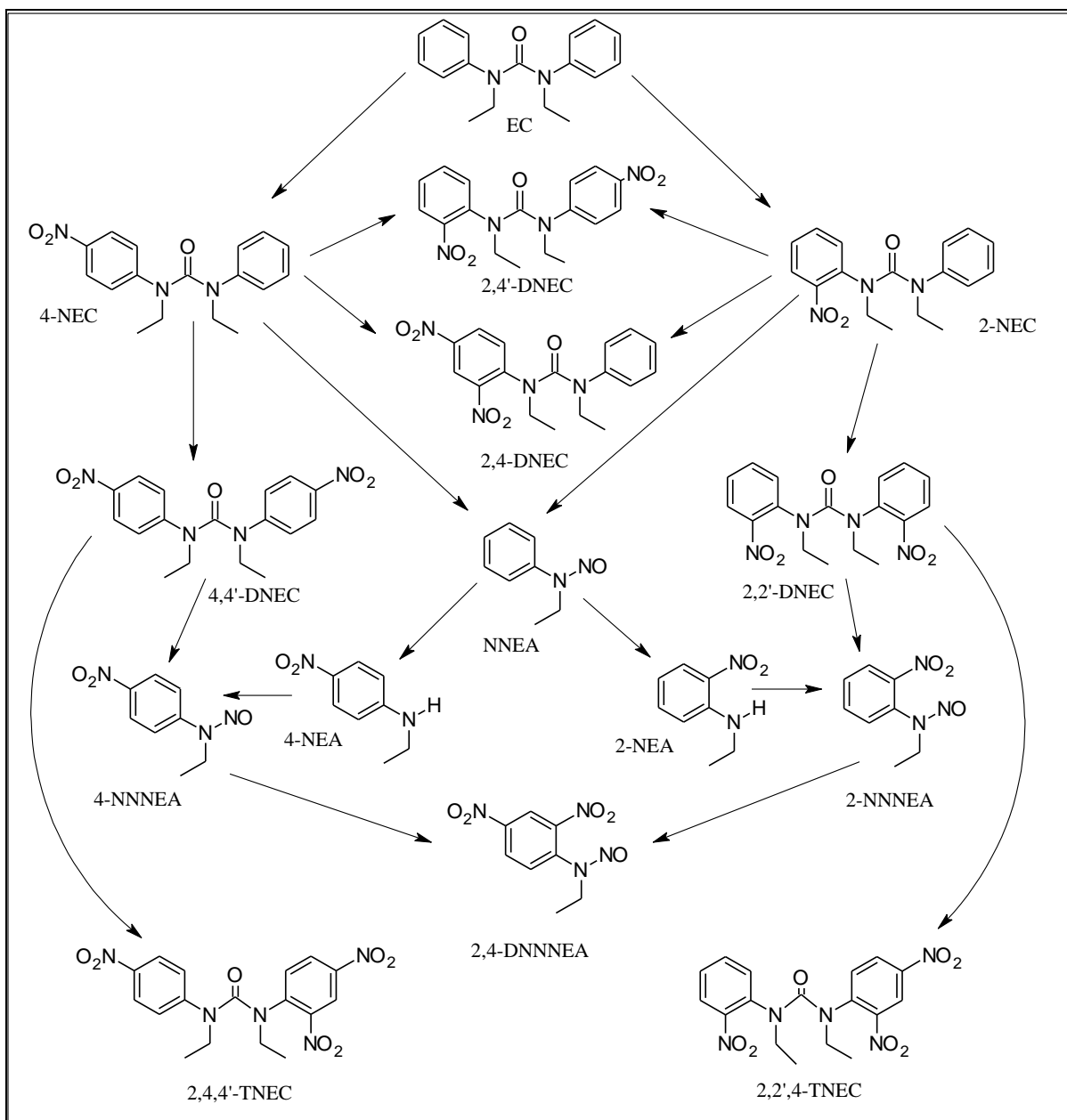


Figura 3.6 Principais produtos da etil-centralite em propelentes a base de nitrocelulose (CURTIS; ROGASCH, 1987; ROY; NEWBOLD; MACDONALD, 1975)

3.3.3 Akardite-II (AK-II) e 2-Nitro-difenilamina (2-NDPA)

A AK-II ou 1-metil-3,3-difenilureia é um estabilizante da classe dos derivados da ureia e de acordo com Wilker *et al.* (2007) tem a vantagem de gerar produtos de degradação, possivelmente, menos tóxicos (WILKER *et al.*, 2007). A pesquisa de De Klerk (2015) comprovou outra vantagem, pois os produtos de degradação da AK-II também incluíam derivados nitrados da DPA, que atuam como estabilizantes (DE KLERK, 2015).

A caracterização e identificação da AK-II foi investigada por Lussier, Bergeron e Gagnon (2006), que desenvolveram um método de CLAE para identificação dos principais produtos derivados. Os resultados indicaram que os derivados desse estabilizante são termovoláteis e degradam rapidamente, embora a N-nitroso-akardite-II (NNAK-II) seja mais estável e persistente no ambiente, do que o equivalente nitro-AK-II. Além disso, os outros derivados começaram a ser produzidos quando a NNAK-II atingiu sua concentração máxima e foram identificados como: N-nitroso-AK-II (NNAK-II), 2-nitro-AK-II (2-NAK-II), 4-nitro-AK-II (4-NAK-II), N-nitroso-2-nitro-AK-II (2-NNNAK-II) e N-nitroso-4-nitro-AK-II (4-NNNAK-II), como ilustrado na figura 3.7. Então, como estes derivados se decompõem a 48°C, não foram observados no envelhecimento artificial em temperaturas superiores ou normais de empacotamento (LUSSIER; BERGERON; GAGNON, 2006).

A pesquisa de Lussier, Bergeron e Gagnon (2006) também determinou os principais produtos da degradação da AK-II são: a NNAK-II, a 4-NNNAK-II, 4-NAK-II e derivados nitro-DPA, enquanto o derivado 2-NAK-II se decompõe em 2-nitro-difenilamina (2-NDPA). Posteriormente, a NNAK-II se decompõe para produzir NNDPA e AK-II, como mostra a figura 3.8 (LUSSIER; BERGERON; GAGNON, 2006). Quanto à sua toxicidade, a AK-II foi classificada pela ECHA apenas como irritante para os olhos (código H319) (EUROPEAN CHEMICALS AGENCY, 2008).

A 2-NDPA é geralmente utilizada em propulsores de BD e BT. A sua reação com óxidos de nitrogênio é complexa, contudo, sua degradação ocorre via N-nitrosação seguida de rearranjo e pela C-nitração, sendo que alguns de seus derivados também agem como estabilizadores da NC (BOHN; VOLK, 1992; CURTIS, 1990). A investigação de Kansas e Robertson (1994) identificou os produtos da degradação por CLAE (Figura 3.9) utilizando-se amostras de propelentes de BD e BT (KANSAS; ROBERTSON, 1994). Quanto a sua toxicidade,

a 2-NDPA foi classificada pela ECHA (EUROPEAN CHEMICALS AGENCY, 2008) como irritante para a pele (código H315), irritante para os olhos (código H319) e capaz de causar dificuldade respiratória (código H335).

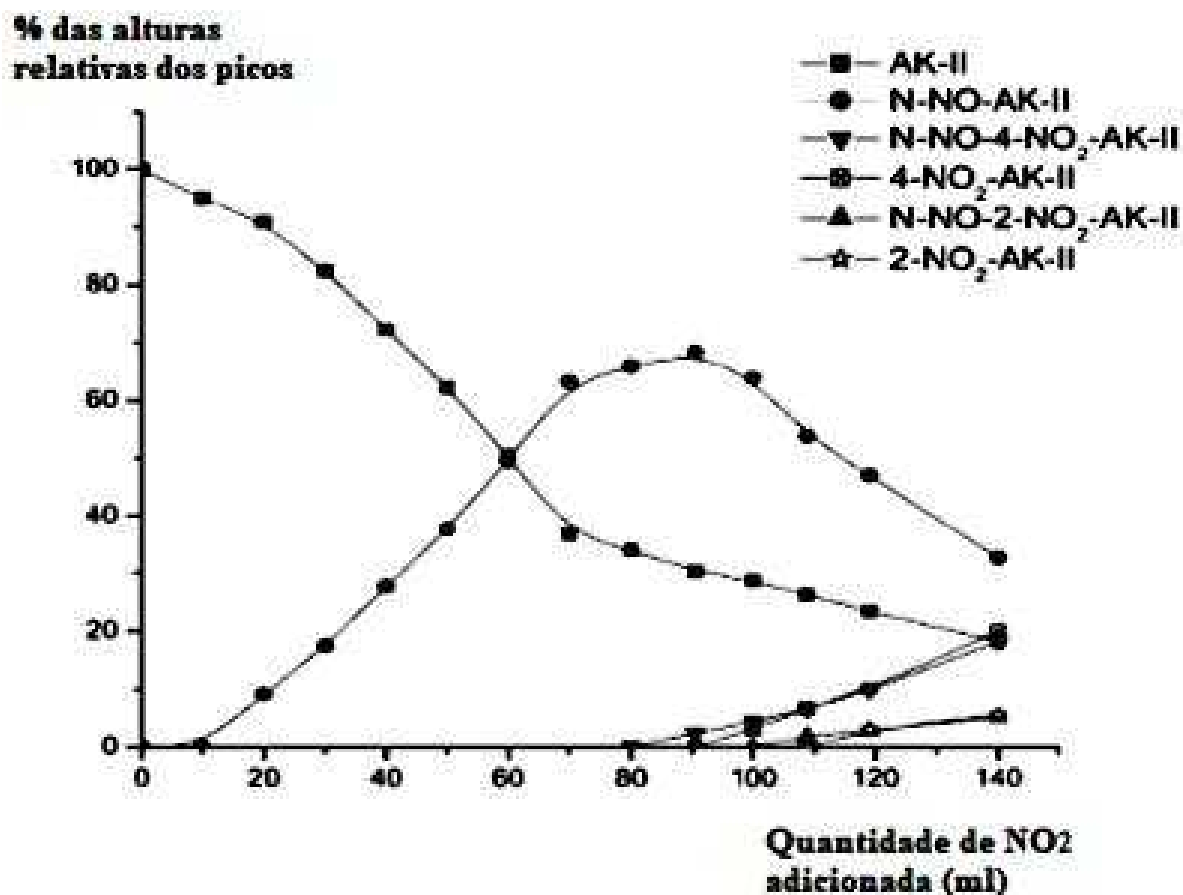


Figura 3.7 Porcentagem das alturas dos picos de cromatografia líquida de alta eficiência dos produtos derivados da decomposição da Akardite-II contra a quantidade de NO₂ em mL (LUSSIER; BERGERON; GAGNON, 2006)

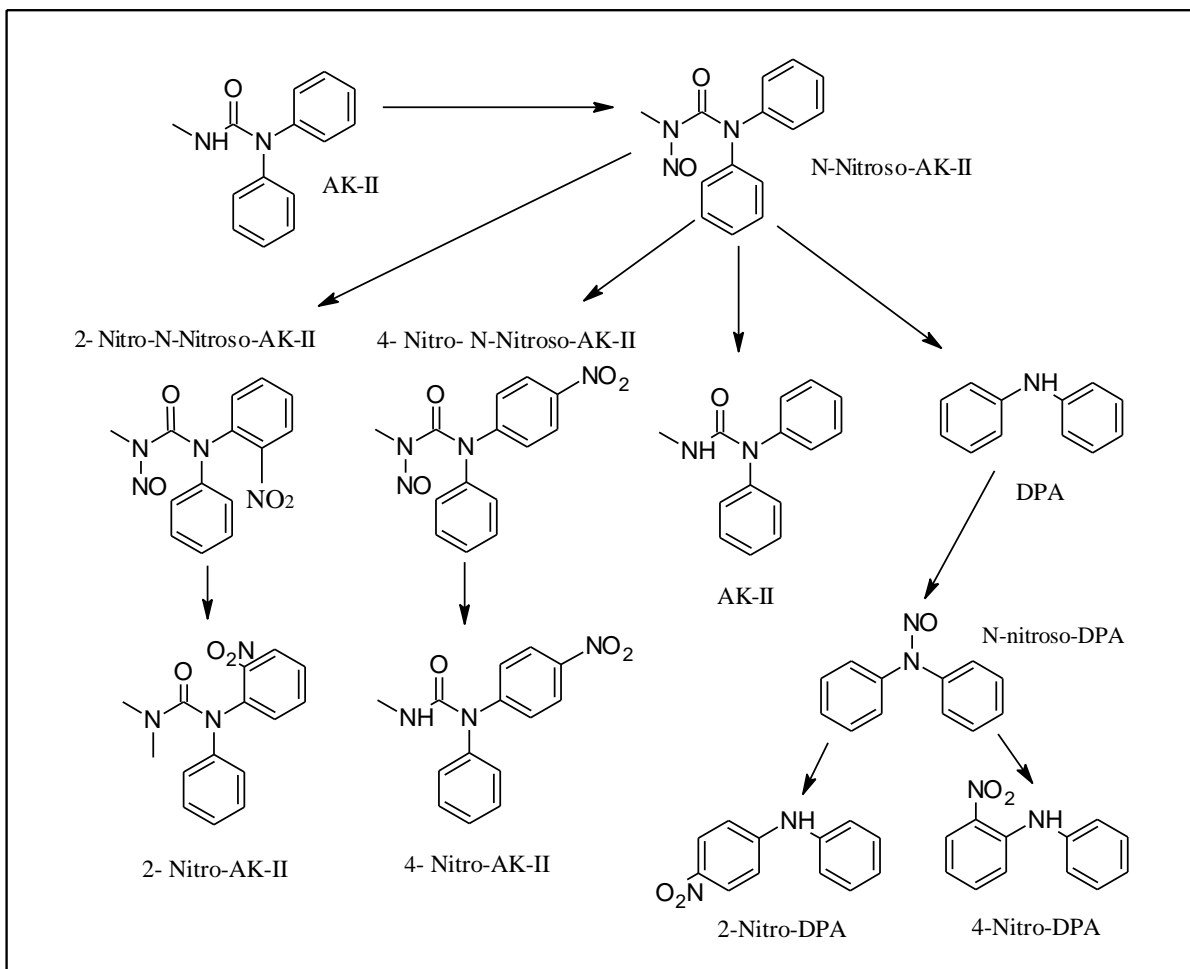


Figura 3.8 Principais produtos de degradação da Akardite-II (LUSSIER; BERGERON; GAGNON, 2006)

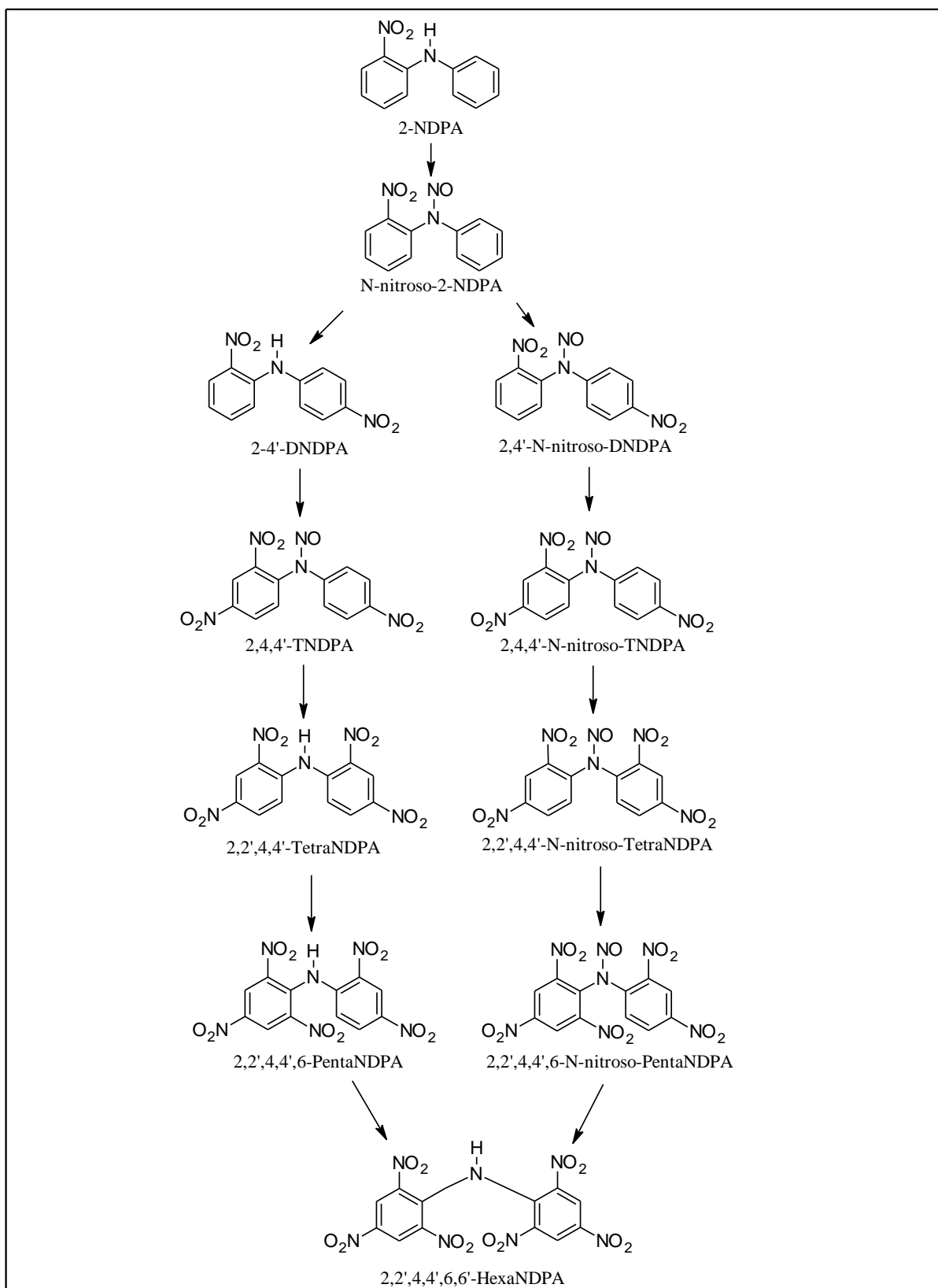


Figura 3.9 Principais produtos de degradação da 2-Nitrodifenilamina (APATOFF; NORWITZ, 1973; VOLK, 1976)

3.4 MECANISMOS DAS REAÇÕES DE N-NITROSAÇÃO DOS ESTABILIZANTES TRADICIONAIS

As N-nitroso e as N-nitroso-amidas são associadas ao aparecimento de carcinomas (tumor maligno) em diversos órgãos, variando o órgão afetado com o composto administrado. A N-nitroso-dimetilamina (DMN), por exemplo, foi reportada por Magee e Barnes (1956) como capaz de provocar tumores de fígado em ratos. Já a N-nitroso-metil-ureia, foi capaz de provocar lesões hemorrágicas seguidas de carcinomas no estômago, intestino e pâncreas em algumas cobaias (MAGEE; BARNES, 1956; LOW, 1974).

Conforme ilustrado na figura 3.10 as N-nitroso-aminas primárias formadas na degradação da NC decompõem-se, via mecanismos S_N1 ou S_N2 , rearranjando para diazo-hidróxidos e em seguida sofrem a eliminação de água para gerar os cátions diazônio $R-N_2^+$, que após perderem o N_2 , geram carbocátions (R^+). Segundo a investigação de Araujo *et al.* (2000), Nieminuszczy e Grzesiuk (2007) esses últimos por serem eletrófilos são capazes de alquilar nucleófilos do *DNA* (nas posições N^7 e O^6 da guanina e N^1 da adenina) ou formar diazoalcanos, catalisando alterações de um local específico da dupla hélice do *DNA*, o que poderá provocar mutações responsáveis pela iniciação da carcinogênese.

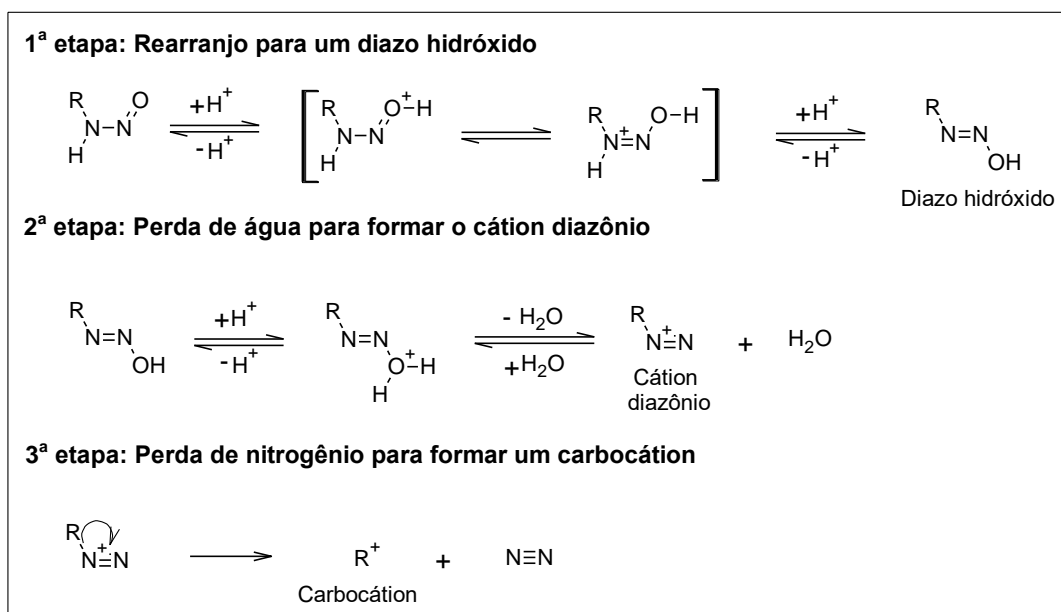


Figura 3.10 Mecanismo da decomposição das N-nitroso-aminas (R=radical alquil ou aril) (VOLLHARDT; SCHORE, 2013)

A investigação de Drzyzga (2003) reportou que as alquil-aminas secundárias ou as aminas aromáticas secundárias, como a DPA geram N-nitroso-aminas conhecidas pelo potencial de serem CMR (DRZYZGA, 2003). Todavia estas não se decompõem espontaneamente como as N-nitroso-aminas derivadas de aminas primárias. A reação cessa com a formação da N-nitroso-amina (Figura 3.11), porque estas substâncias são bases muito fracas e insolúveis em ácidos diluídos.

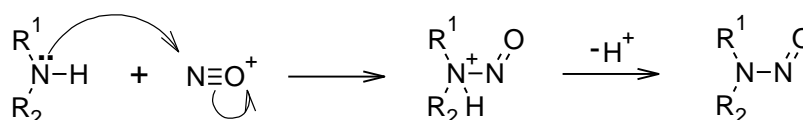


Figura 3.11 Mecanismo da nitroação de aminas secundárias
(R1 e R2 = radical alquil ou aril) (VOLLHARDT; SCHORE, 2013)

De acordo com Vollhardt e Schore (2013) as alquil-aminas terciárias (R_3N^+-NO) não podem perder um próton do nitrogênio e, possivelmente, perdem um próton do carbono para formar produtos complexos. Já as aril-aminas terciárias sofrem a nitroação do anel aromático via uma reação de substituição eletrofílica, conforme ilustrado na figura 3.12.

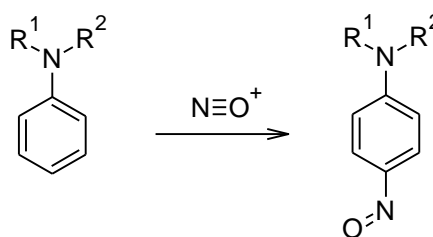


Figura 3.12 Nitroação de amina terciária aromática
(VOLLHARDT; SCHORE, 2013)

3.5 MECANISMOS PARA ATIVIDADE CARCINOGÊNICO, MUTAGÊNICO E TÓXICO A REPRODUÇÃO DOS ESTABILIZANTES TRADICIONAIS

A pesquisa de Mestankova *et al.* (2014) reportou que as N-alquil-nitrosaminas são conhecidas por terem um mecanismo mutagênico comum, iniciado por uma ativação metabólica pelas enzimas do citocromo P450, que tornam compostos mais polares e hidrossolúveis, através da hidroxilação do carbono adjacente ao grupo N-

nitroso (Figura 3.13). De acordo com Araujo *et al.* (2000), as únicas N-nitroso aminas que não passam por essa rota metabólica são aquelas que não possuem hidrogênio em carbono α , tais como a N-nitroso-metil-tercbutilamina, a N-nitroso-etil-tercbutilamina e a N-nitroso-dibenzilamina. Possivelmente, por essa razão, elas não são carcinogênicas.

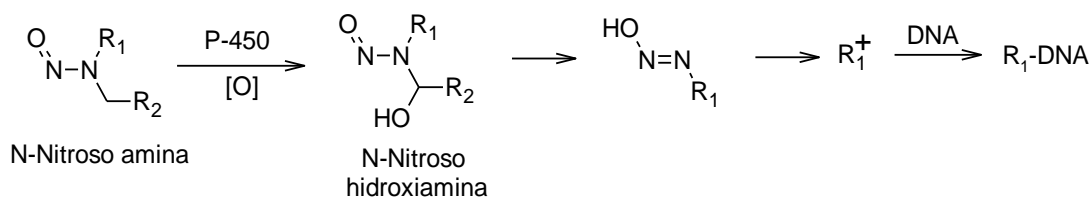


Figura 3.13 Metabolização de N-nitroso-aminas (MESTANKOVA *et al.*, 2014)

A investigação de Araujo *et al.* (2000) também mencionou que as N-nitroso-amidas, que são os produtos da degradação da EC e da AK-II, se hidrolisam de forma similar à decomposição das N-nitroso-hidroxiaminas (Figura 3.14) e também dão origem a diazo-alcanos capazes de interagir com o DNA.

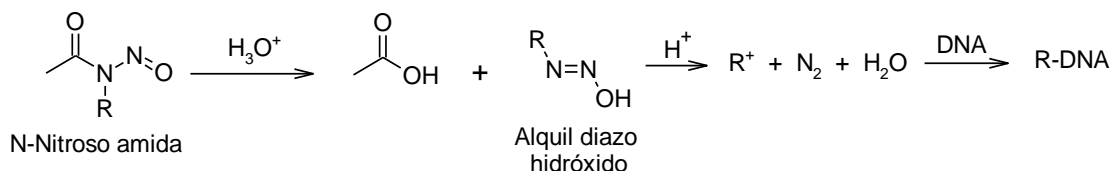


Figura 3.14 Hidrólise das N-nitroso-amidas (ARAUJO *et al.*, 2000)

De acordo com Nieminuszczy e Grzesiuk (2007) os danos provocados nas bases de “DNA” pelas N-nitroso-aminas e N-nitroso-amidas podem levar a lesões citotóxicas, mutagênicas ou a ambas. As lesões citotóxicas bloqueiam a replicação levando à morte celular, enquanto as mutagênicas provocam erros de codificação e causam mutações no “DNA”, que são um mecanismo importante de carcinogênese.

Comparando as estruturas e atividades cancerígenas conhecidas de vários compostos N-nitrosados, pode-se afirmar que as N-nitroso dialquil aminas produzem tumores em órgãos distantes de sua introdução, onde provavelmente existe a capacidade de hidroxilar o carbono do composto nitrosado. Por outro lado, as N-nitroso amidas apenas induzem a formação de tumores no local do seu contato, provavelmente, devido à menor solubilidade em meio aquoso, o que faz com que

estes compostos não sejam transportados para longe do lugar de sua aplicação. Consequentemente, de acordo com Araujo *et al.* (2000) os diazoalcanos responsáveis pelo câncer serão produzidos no local do contato com a pele. Isso acontece também no caso de estabilizantes da família da ureia, como a AK-II e a EC.

Ainda sobre compostos N-nitrosados, a investigação Mestankova *et al.* (2014) sobre o desenvolvimento da mutagenicidade em bactérias de 5 (cinco) N-nitrosaminas (N-nitroso-dimetilamina (NDMA), N-nitroso-dietilamina (NDEA), N-nitroso-di-n-propilamina (NDPhA), N-nitrosopirrolidina (NPYR) e N-nitroso-difenilamina (NNDPA)), durante processos oxidativos envolvendo fotólise UV, ozônio e radicais OH, detectou mutagenicidade apenas no caso da NNDPA, que é o principal produto da degradação da NC, quando estabilizada com DPA. Os produtos de oxidação de NDMA, NDEA e NDPhA não mostraram mutagenicidade significativa nas cepas utilizadas, enquanto a oxidação de NNDPA e NPYR por radicais hidroxílicos indicaram a formação de mutagênicos (MESTANKOVA *et al.*, 2014). Assim, possivelmente, haverá um risco com a manipulação da DPA, devido a uma possível contaminação na pele associada com a exposição ao sol, podendo formar um câncer de pele.

3.6 ANÁLISE SOBRE TOXICIDADE DOS ESTABILIZANTES TRADICIONAIS E SEUS PRODUTOS DERIVADOS DE DEGRADAÇÃO

De acordo com Magee e Barnes (1956) a utilização da dimetil-nitroso-amina (DMNA) na dieta alimentar de ratos e outras cobaias utilizando revelou uma alta incidência de tumores hepáticos, inclusive com disseminação metastática. A administração de DMNA aumentou mais a hemorragia associada à necrose em relação a outros compostos estudados. A pesquisa de Lin (1990) demonstrou que as nitrosaminas são cancerígenas para todas as espécies de cobaias, indicando que não há motivos para os humanos serem uma exceção. O grande risco seria a ingestão de compostos envolvendo o grupo N-nitroso ou seus precursores nitrosáveis, os quais podem ser convertidos em substâncias contendo o grupo N-nitroso no trato gastrointestinal. A pesquisa de Lussier, Gagnon e Bohn (2000) sobre o potencial cancerígeno dos compostos N-nitrosados indicou que essa toxicidade depende das cadeias laterais e aumenta da seguinte forma para as N-nitroso

aminas: N, N-diaril-N-NO < N-aril-N-NO < N,N-dialquil-N-NO. Ainda sobre a toxicidade de compostos N-nitrosados, Wilker *et al.* (2007) e Frys *et al.* (2011) estudaram as N-nitroso-difenilaminas suspeitas de serem CMR e produtos derivados de propelentes estabilizados com a DPA, 2-NDPA e AK-II e foi reportado que a DPA é a mais nociva, porque é tóxica e sempre contém o 4-amino-bifenil como impureza, um conhecido carcinogênico.

Com relação aos produtos derivados de propelentes estabilizados com a DPA, a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)*, dos EUA, publicou em 2017, um perfil toxicológico para a NNDPA, de modo a conscientizar a população sobre os riscos dessa substância. Nessa descrição são enunciados os fatores que determinarão os efeitos nocivos, riscos à saúde, as consequências do contato com ar, água potável ou pela contaminação do solo. Esses fatores dependem da dose (quanto?), da duração (por quanto tempo?), da rota ou via de exposição (via respiratória, alimentação ou contato com a pele) e das características individuais como idade, sexo, estado nutricional, traços familiares, estilo de vida e estado de saúde (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR), 2017).

Assim, com base nas pesquisas supracitadas, pode-se dizer que grande parte dos propelentes, poderiam ser declarados tóxicos, muito tóxicos, cancerígenos ou mutagênicos pela presença dos estabilizantes, como EC, AK-II, DPA e 2-NDPA, em sua formulação. Logo, avaliar e hierarquizar os riscos inerentes a estes estabilizantes e seus produtos da degradação com o objetivo de tentar suprimir as dúvidas sobre seu potencial de toxicidade, especialmente, sobre as ameaças à saúde humana com a manipulação e a exposição dos propelentes tradicionais ao meio-ambiente.

3.7 ESTABILIZANTES VERDES E A INTERAÇÃO ENTRE OS ESTABIZANTES

3.7.1 Definição de estabilizantes verdes

Os estabilizantes verdes são substâncias de ocorrência natural ou não com a função de substituir o estabilizante tradicional na formulação de um propelente à base de NC, onde o estabilizador combina a eficiência da estabilidade de modo igual ou superior ao estabilizante tradicional, sem a formação de qualquer quantidade

detectável de produtos derivados CMR, a longo prazo, tais como os grupos N-nitrosos ($-NNO$) (DEJEAIFVE; BERTON; DOBSON, 2016). Essa substância deverá cumprir alguns requisitos como: ser de fácil preparo, de grande abundância no mercado nacional, ter baixo custo, possuir eficiência igual ou superior quando comparado aos estabilizantes tradicionais, gerar menor impacto ambiental e não ser perigosa à saúde humana.

3.7.2 A interação entre os estabilizantes

A pesquisa com moléculas derivadas de fenóis como estabilizantes para propelentes base de NC é antiga e foi reportada, primeiramente, por Barrett (1929) com a Hidroquinona (BARRETT, 1929) e, posteriormente, por Grindlay, Jeacocke e Howieson (1962) com o Resorcinol (GRINDLAY; JEACOCKE; HOWIESON, 1962). Então, como já foram divulgados, os fenóis são excelentes para capturar os grupos $-NO_2$ oriundos da degradação da NC, contudo, são substâncias ácidas, o que, infelizmente, catalisa a decomposição da NC. Esse aumento da acidez é provocado pelo aumento dos grupos NO_x , que se ligam ao anel benzênico, sendo favorecido pela hidroxila fenólica. Os estabilizantes tradicionais (DPA, EC, 2-NDPA e AK-II) não possuem esse efeito catalisador de acidez, e por esse motivo foram escolhidos em relação aos fenóis, como também, por questões de segurança.

Após a classificação pela U.E da DPA como poluente prioritário, Langlet *et al.* (2006) observou a necessidade de substituir os estabilizantes tradicionais devido a sua toxicidade e retomou as pesquisas com o uso de derivados fenólicos, propondo o 1,4 dimetoxibenzeno. Neste caso, este composto teve a vantagem da hidroxila ser substituída pela metila, eliminando o efeito da acidez fenólica, todavia, sua volatilidade e odor limitaram a propagação de sua utilização.

Então, o efeito da elevação de acidez poderia ser mitigado, quem sabe por um agente externo e sem a substituição da hidroxila fenólica. Isso ocorre na natureza com os óleos essenciais e com os azeites, cujo índice de acidez não ultrapassa 0,5%. Em vista disso, entende-se que as misturas de fenóis com terpenos, que são os principais formadores dos óleos essenciais de plantas na natureza, poderiam controlar a elevação da acidez durante a degradação do propelente a base de NC. Essa mistura poderá, sinergicamente, reduzir o efeito da acidez fenólica através de interações moleculares, envolvendo as ligações duplas

dos terpenos e a hidroxila do fenol, sem comprometer o efeito de captura de grupos NO_x pelo anel benzênico. São exemplos de óleos essenciais contendo terpenos o óleo de cravo-da-índia ou os óleos essenciais de origem cítrica, como laranja, limão, tangerina e entre outros (FOOD INGREDIENTS BRAZIL, 2014; FELIPE; BICAS, 2017). Os terpenos também deverão auxiliar no consumo de grupos NO_x , com as duplas ligações presentes em sua estrutura, contribuindo para a estabilização da NC. Um exemplo deste sistema natural (terpeno/fenol), com a interação entre os estabilizantes é o óleo de cravo (OC), que contém cerca de 90% em massa de Eugenol e as substâncias restantes de origem terpênica, como o cis-cariofileno, o que sugere o óleo de cravo como um estabilizante promissor da NC com base na hipótese da sinergia entre os estabilizantes de propelentes a base de NC (AFFONSO *et al.*, 2012).

3.7.3 Análise dos novos estabilizantes verdes para propelentes a base de NC

As pesquisas de Tunestal *et al.* (2015) e Krumlinde *et al.* (2017) por novos compostos estabilizantes e substituintes dos estabilizantes tradicionais de propelentes a base de NC mostraram algumas opções moléculas com bons resultados de estabilidade, as quais continham grupos alifáticos associados a grupos aromáticos em sua estrutura, o que indicou dois mecanismos de captura dos grupos nitrosos oriundos da degradação da NC (TUNESTÅL *et al.*, 2015; KRUMLINDE *et al.*, 2017). Então, como este assunto sobre a eliminação de toxicidade e dos poluentes ganhou força na Europa, Dobson *et al.* (2016), apresentou o estudo de 5 (cinco) famílias de moléculas promissoras como estabilizantes de propelentes a base de NC (DOBSON *et al.*, 2016):

- a) Fenóis;
- b) Trimetoxi-aromáticos;
- c) Guaiacol-curcuminóides;
- d) Derivados da ionona; e
- e) Derivados do tocoferol (vitamina-E).

Os escolhidos como os representantes dessas famílias foram (Figura 3.15):

- a) o Trimetil-fenol;
- b) 1,2,3-Trimetoxi-benzeno;

- c) a curcumina;
- d) a α -ionona; e
- e) o α -Tocoferol.

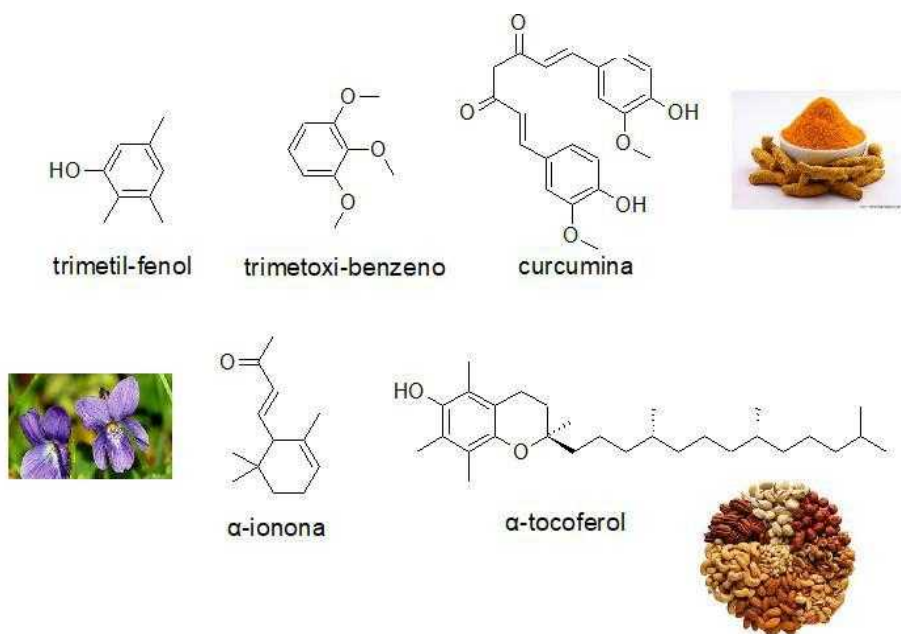


Figura 3.15 Estruturas de potenciais estabilizantes alternativos apontados por Dobson *et al.* (2016)

A curcumina está presente no açafrão, a α -ionona é uma fragrância extraída de flores, como as violetas, e o α -tocoferol (vitamina-E) encontrado em oleaginosas, como nozes, castanhas e amêndoas. Já o trimetil-fenol e o 1,2,3-trimetoxi-benzeno, não são de ocorrência natural. Os ensaios de estabilidade no Microcalorímetro de Fluxo de Calor (MFC) dessas substâncias com propelentes de BS e BD baseou-se na norma STANAG-4582 (NATO STANDARDIZATION AGENCY (NSA), 2007) e reprovou as moléculas não naturais e aprovaram as de origem natural.

A partir dessas opções, a curcumina cumpre todos os requisitos para ser um estabilizante verde, especialmente, pelo custo e abundância no território nacional, sendo uma melhor opção entre a vitamina-E e a α -ionona. De acordo com Ruby *et al.* (1995) essa substância pode ser extraída da raiz da Cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.), conhecida como açafrão-da-índia, e possui várias propriedades farmacológicas, como antioxidante natural, antitumoral, antimutagênica e anticarcinogênica (RUBY *et al.*, 1995). De acordo com Sreejayan e Rao (1997) a curcumina pode eliminar diretamente o óxido nítrico, inibindo a sua biossíntese (SREEJAYAN; RAO, 1997).

Ainda sobre o sequestro de grupos NO_x , a pesquisa de Johnston e Demaster (2003) reportou que a curcumina é um excelente receptor de grupos $-\text{NO}_2$, comprovando através da redução da concentração na formação de nitrito, durante a oxidação do óxido nítrico em solução (JOHNSTON; DEMASTER, 2003). A curcumina e o eugenol foram registrados como derivados fenólicos extraídos de produtos naturais na patente US20160236998A1 (DEJEAIFVE; BERTON; DOBSON, 2016). O guaiacol, estruturalmente, representa uma das partes aromáticas da molécula da curcumina e foi registrado na patente US4299636 (HARTMAN; MORTON, 1981). Essa patente contém algumas moléculas com pelo menos um composto aromático possuindo grupo alcoxi, como o 1,3,5-trimetoxi-benzeno, 2-metoxi-naftaleno (Nerolin), Catecol, 1,2 dimetoxi benzeno (Veratrol), 1,4 dimetoxi benzeno (Hidroquinona-dimetil-éter), entre outros, todos possíveis estabilizantes da NC.

Em relação às moléculas naturais já citadas e considerando a estrutura da curcumina como base, percebe-se que a extremidade dessa molécula é idêntica ao guaiacol, uma substância natural presente nas folhas do guaco ou erva-de-bruxa (*Mikania glomerata* Spreng.). Então, somando-se os carbonos da dupla ligação exocíclica, é possível identificar o eugenol, presente no óleo de cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum*). Da mesma forma, a extremidade da molécula de α -ionona, se assemelha ao d-limoneno (Figura 3.16).

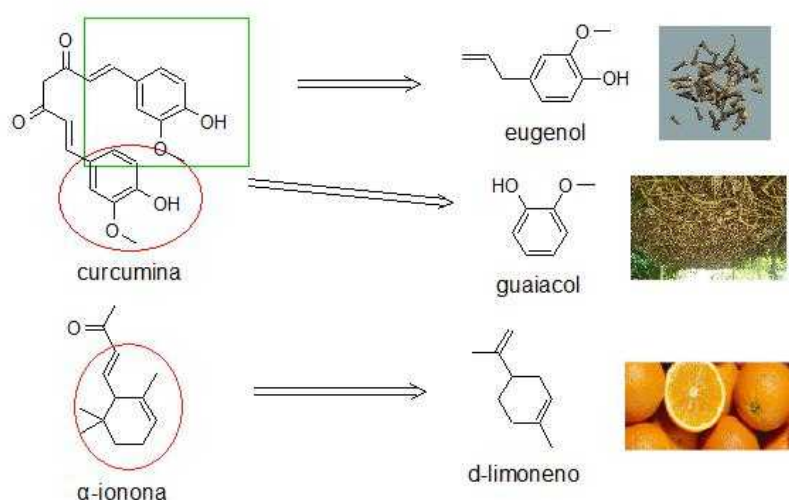
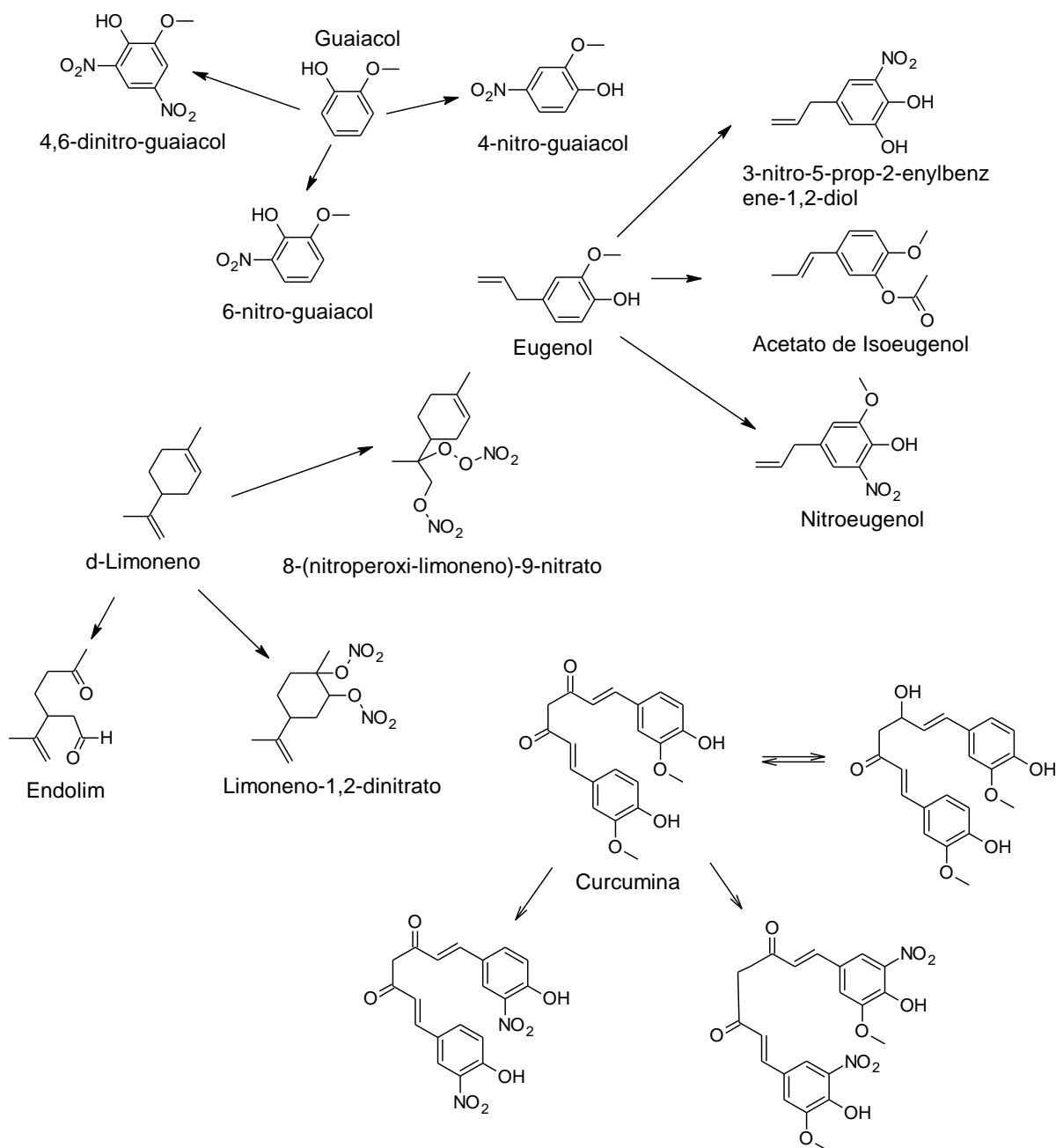


Figura 3.16 Estruturas de moléculas de origem natural e suas fontes naturais com potencial para se tornarem substituintes verdes de estabilizantes

O d-limoneno é um monoterpreno com propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias e anticancerosas, que pode ser extraído das cascas e das partes brancas de laranjas. De acordo com Leungsakul; Jeffries; Kamens (2005), que pesquisaram sobre as reações entre o d-limoneno, o óxido nítrico e o dióxido de nitrogênio associadas à exposição da luz solar, reportou que a reação entre NO e o d-limoneno prossegue principalmente via adição às ligações duplas seguidas pela reação com O₂. A razão de conversão encontrada para a reação de adição às duplas ligações interna e externa foi de 65%:35%. Sobre esta seletividade, Jiang; Wang; Xu (2009) confirmou através de estudos de modelagem computacional baseados em química quântica, que a reação de adição à dupla ligação endocíclica é mais favorável energeticamente, comprovando a alta seletividade de NO em relação às duplas ligações, predominantemente, por adição eletrofílica.

Os produtos derivados do d-limoneno da reação de oxidação por NO foram reportados por Spittler *et al.* (2006), que identificou o pinonaldeído e o endolim, respectivamente, como os principais subprodutos da reação de oxidação do α -pineno e do d-limoneno por NO. Segundo os autores também foram observados traços de 1,2-dinitrato de limoneno e 8-nitro-peroxi-limoneno-9-nitrato. Em outra pesquisa semelhante com o guaiacol, Kroflič, Grilc e Grgić. (2015) o investigou como um poluente urbano originado da queima da biomassa, interagindo com o nitrito presente na atmosfera, e reportou seus principais subprodutos como, preferencialmente, o 4-nitroguaiacol e o 6-nitroguaiacol e, depois de um curto intervalo de tempo, o 4,6-dinitroguaiacol. Por fim, o eugenol foi investigado por Sudarma *et al.* (2014), que realizou sua nitratação e reportou o nitroeugenol como subproduto principal dessa reação e alguns traços de acetato de isoeugenol e 3-nitro-5-propil-2-enilbenzeno-1,2-diol.

Então, de acordo com a literatura os possíveis produtos derivados das interações entre as moléculas sugeridas com os grupos NO_x são ilustrados na figura 3.17, todavia é necessária uma investigação mais especializada para se identificar os possíveis produtos da degradação com a NC, de modo a se confirmar a toxicidade dos novos propelentes estabilizados com estas substâncias naturais e compará-los com o propelente tradicional estabilizado com a DPA.



Fonte: Própria, 2019.

Figura 3.17 Possíveis derivados dos estabilizantes verdes mais promissores

3.7.4 Predição da toxicidade dos estabilizantes tradicionais, verdes e de seus produtos de degradação

A predição da toxicidade *in silico* dos estabilizantes e dos principais produtos da degradação da NC utilizou alguns *softwares webserver*s, como o Lazar — *Lazy Structure–activity Relationships* (HELMA, 2006; MAUNZ *et al.*, 2013), o Toxtree 3.1.0 (PATLEWICZ *et al.*, 2008), o Vega 1.1.4 (BENFENATI; MANGANARO; GINI, 2013) e

o T.E.S.T — *Toxicity Estimation Software Tool* (MARTIN, 2016). Esses *softwares* geram predições *in silico* de algumas propriedades tóxicas, a partir da estrutura da substância investigada, tendo por base compostos com estruturas semelhantes na sua biblioteca, os *QSAR's models* — *Quantitative structure–activity relationship models*.

De acordo com Willighagen *et al.* (2011), o Lazar utiliza o banco de dados da *OpenTox* (WILLIGHAGEN *et al.*, 2011; VEDANI *et al.*, 2015), a principal plataforma global para toxicologia preditiva. O usuário tem a opção de desenhar ou inserir a representação química com os caracteres *Smiles* — *Simplified Molecular Input Line Entry Specification*, que serão os dados de entrada da predição. Esse *software* permite explorar os valores preditivos da toxicidade aguda para o peixe *Fathead Minnow*, cujo nome científico em latim é *Pimephales Promelas* (RUSSOM *et al.*, 1997) e para o crustáceo planctônico *Daphnia Magna* conhecido como pulga da água. (ANTCZAK *et al.*, 2013), a estimativa de permeabilidade à barreira hematoencefálica (BHE) (MUEHLBACHER *et al.*, 2011), uma estimativa da carcinogenicidade para ratos, camundongos, outros roedores e os valores de toxicidade frente à bactéria *Salmonella Typhimurium* (VOLTOLINI; HORN; ROCHA, 2002). O Lazar também apresenta os compostos utilizados na sua predição, todos classificados por ordem de similaridade, sendo confiável se a estrutura investigada estiver dentro do domínio de aplicabilidade da *OpenTox*. Os seus resultados correspondem às probabilidades de ocorrência do risco toxicológico, variando de 0 a 1. Uma previsão confiável tem uma alta probabilidade para a classe prevista e uma baixa probabilidade para a outra. As previsões não conclusivas possuem valores semelhantes para ambas às classes. Segundo Fligner, Verducci e Blower (2002) e Swamidass *et al.* (2005) as similaridades são calculadas pelo método de Tanimoto-Jaccard.

O Toxtree 3.1.0 mostra o alerta estrutural baseado na regra de Benigni-Bossa (BENIGNI, 2008; BENIGNI; BOSSA; TCHEREMENSKAIA, 2013). De acordo com Helma *et al.* (2004) o VEGA 1.1.4 possui uma biblioteca com cerca de 4340 compostos (HELMA *et al.*, 2004) e segundo Cassano *et al.* (2010) foi desenvolvido para o projeto CAESAR — *Computer Assisted Evaluation of Industrial Chemical Substances* (CASSANO *et al.*, 2010). Esse *software* possui 5 (cinco) modelos de análise preditiva para mutagenicidade e carcinogenicidade baseados no Teste de Ames (*Salmonella Typhimurium*): CAESAR, ISS, KNN, SARPY e CONSENSUS. O

modelo CAESAR foi desenvolvido com base em 4.204 substâncias, que estão no seu banco de dados, além disso, contém rotinas do Toxtree para aperfeiçoar sua sensibilidade (HANSEN *et al.*, 2009; KAZIUS; MCGUIRE; BURSI, 2005; MANGANELLI *et al.*, 2016). De acordo com Benigni (2008), o modelo ISS — *Istituto Superiore di Sanità* é baseado nas regras definidas por Benigni e Bossa para identificação de compostos mutagênicos, que foram concretizadas no Toxtree, cujo banco de dados contém cerca de 670 compostos químicos (BENIGNI, 2008). De acordo com Hansen *et al.* (2009) o modelo KNN — *K-nearest neighbor* possui um banco de dados com cerca de 5.770 compostos químicos de Hansen (HANSEN *et al.*, 2009) e do projeto QSAR de Ames (TEJS, 2008; HANSEN *et al.*, 2009), sendo organizado pelo Instituto Nacional de Ciências da Saúde do Japão. Ele seleciona 4 (quatro) compostos com similaridade maiores ou iguais a 0,7 e os menores são descartados. De acordo com Ferrari *et al.* (2011) o modelo SARPY utiliza a *open source OpenBabel* e o *script Pythom* (FERRARI *et al.*, 2011), que analisam os fragmentos moleculares relevantes com alerta estrutural (*SAR's*) relacionados com sua classificação de toxicidade, desconsiderando as informações de quiralidade dos compostos investigados. Em consonância com Ekins (2018), o modelo CONSENSUS combina e pondera os resultados das toxicidades dos modelos anteriores, o que aumenta a precisão por diminuir a margem de erro (EKINS, 2018).

O T.E.S.T. 4.2.1 — *Toxicity Estimation Software Tool* utiliza 4 (quatro) métodos QSAR para previsão da mutagenicidade: o Método Hierárquico — *Hierarchical Clustering*, o *Food and Drug Administration* (FDA), o Método do Vizinho Mais Próximo - *Nearest Neighbor* e o Método de Consenso — *Consensus*, que é uma média das toxicidades previstas nos métodos anteriores. A predição é normalizada em valores de 0 a 1 e considera-se que valores abaixo de 0,3 não são mutagênicos e acima de 0,7 são mutagênicos. Os intermediários são considerados suspeitos de serem mutagênicos. De acordo com Hansen *et al.* (2009) o seu banco de dados para mutagenicidade foi retirado do banco de dados de Hansen (HANSEN *et al.*, 2009) com cerca de 5740 compostos, conforme o seu *User Guide* (MARTIN, 2016). O método FDA executa as predições, utilizando um grupo de moléculas estruturalmente semelhantes — *clusters*, criados durante a sua execução, exclusivamente, para cada composto analisado. No Método Hierárquico as predições são estimadas com a média ponderada de vários modelos diferentes. De acordo com Martin (2016), o Método dos Vizinhos Mais Próximos mostra o resultado

com a média dos três compostos mais similares, fornecendo uma estimativa rápida da toxicidade, contudo, as diferenças estruturais entre o teste químico e seus análogos estruturais não são computadas.

A predição da carcinogenicidade e da mutagenicidade dos estabilizantes e de seus produtos de degradação foi realizada *in silico* para o Teste de Ames (*Salmonella Typhurium*). De acordo com Tejs (2008), esse teste envolve várias classes de bactérias sensíveis aos agentes carcinogênicos causadores de danos no DNA. Assim, as interpretações desses *softwares* foram comparadas, visando uma maior confiabilidade na análise e conclusão dos resultados obtidos.

3.7.5 Predição da ecotoxicidade dos estabilizantes tradicionais, verdes e de seus produtos de degradação

Os testes ecotoxicológicos expõem uma quantidade conhecida de organismos bioindicadores à substância investigada por um tempo determinado e os resultados estão relacionados com sua sobrevivência ou mortalidade. Os *softwares* disponíveis para análise da ecotoxicidade são o Lazar, o T.E.S.T. e o Vega. Eles fornecem as predições da toxicidade aguda para o peixe *Pimephales Promelas* e para o crustáceo planctônico *Daphnia Magna*, que são organismos bioindicadores. De acordo com Helma (2006), o Lazar utiliza o Método do Vizinho Mais Próximo para compostos similares ao investigado (vizinhos) e calcula uma previsão, para a LC₅₀ (concentração letal para 50% da espécie) a partir dos resultados experimentais dos vizinhos.

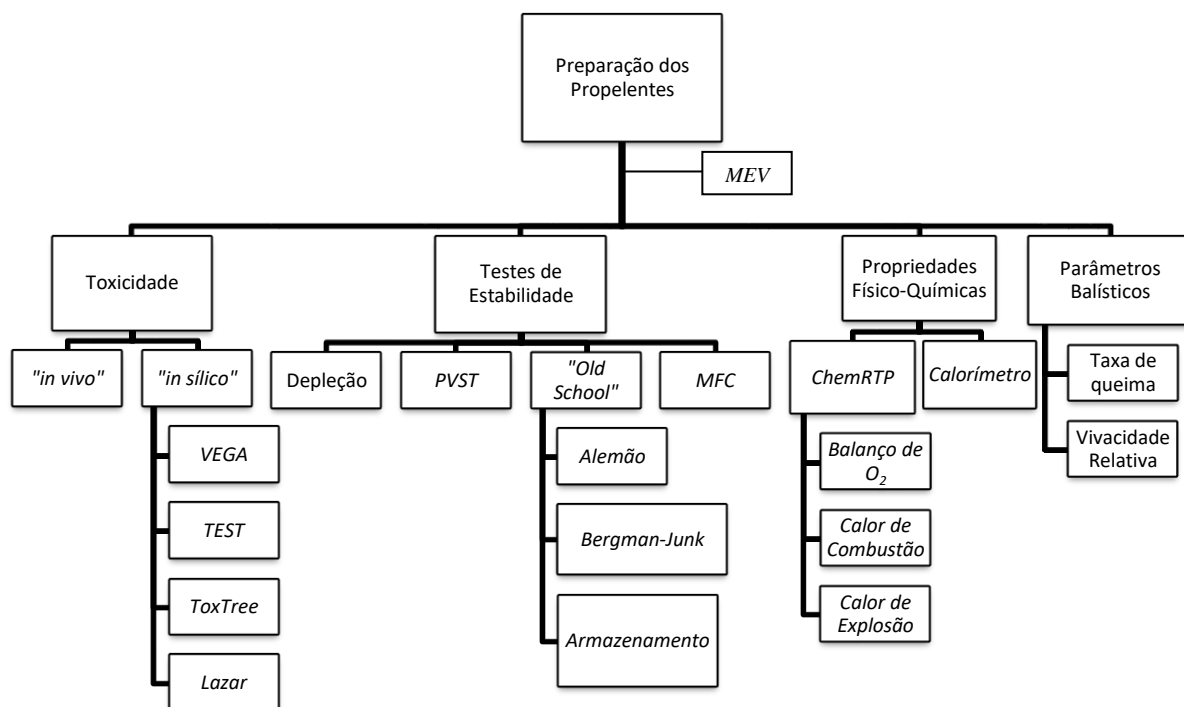
O T.E.S.T. utiliza as análises para o peixe *Pimephales Promelas* na LC₅₀ (96h) e LC₅₀ (48h), que representam as concentrações na água, na qual morre metade da população dessa espécie em 4 dias (96 horas) e 2 dias (48 horas). O conjunto de dados para este ponto final — *endpoint* foi obtido da biblioteca de toxicidade aquática ECOTOX (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA, 2019). De acordo com Richard e Willians (2002), o modelo EPA utiliza as informações da *Distributed Structure-Searchable Toxicity Database Network (DSSTox)* (RICHARD; WILLIAMS, 2002) da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA). Similarmente, a mesma metodologia é aplicada para o *Daphnia Magna* LC₅₀ (48h), que utiliza o modelo *Demetra — Development of Environmental Models for Evaluation of Toxicity of Pesticide Residues in Agriculture*. Esse modelo,

segundo Porcelli *et al.* (2007), foi desenvolvido para prever a toxicidade de pesticidas, de produtos químicos industriais e de seus derivados em relação ao peixe *Pimephales Promelas* (PORCELLI *et al.*, 2007). Quanto ao aplicativo Vega foi utilizado o método *Consensus* descrito anteriormente.

4 METODOLOGIA

4.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O presente estudo trata da pesquisa com uma abordagem qualitativa e quantitativa, de caráter descritivo para se interpretar os dados, pois haverá o detalhamento da análise dos efeitos produzidos com a substituição do estabilizante do propelente a base de NC, de modo a se obter conclusões sobre a viabilidade de sua reformulação. Os procedimentos técnicos utilizados para a elaboração deste estudo serão: a pesquisa bibliográfica e documental, o levantamento de dados em *softwares*, algoritmos computacionais, equipamentos e laboratório, como mostra a figura 4.1, seguindo a linha de pesquisa de desenvolvimento de materiais energéticos do programa da pós-graduação (PG) em química do IME.



Fonte: Própria, 2019.

Figura 4.1 Descrição da metodologia

As amostras de propelentes a base de NC foram produzidas no Laboratório de Materiais Energéticos (LME) do IME. A microscopia eletrônica de varredura (MEV), no IME, foi utilizada apenas para verificar se a superfície do propelente possui um aspecto homogêneo, o que confirma se a sua preparação foi satisfatória.

A predição da toxicidade e ecotoxicidade dos estabilizantes *in silico* e de seus produtos da degradação da NC foi executada a partir das estruturas dos estabilizantes analisados, utilizando alguns *softwares webserver*s. A avaliação do potencial citotóxico *in vivo* foi investigada para alguns estabilizantes e seus produtos de degradação na linhagem não neoplásica de fibroblasto de pulmão humano (MRC-5), utilizando o ensaio do *Alamar Blue*.

A análise de estabilidade dos propelentes foi verificada através da depleção da concentração dos estabilizantes em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), no Laboratório Químico e Farmacêutico do Exército (LQFEx), pela evolução dos vapores nitrosos a vácuo (*Pressure Vacuum Stability Test – PVST*) no LME-IME, pelos testes tradicionais (*old school*), como as provas de Bergman-Junk, Armazenamento e Alemã e pela microcalorimetria de fluxo de calor (*High Flux Calorimetry-HFC*), todos no Depósito Central de Munições do Exército (DCMun).

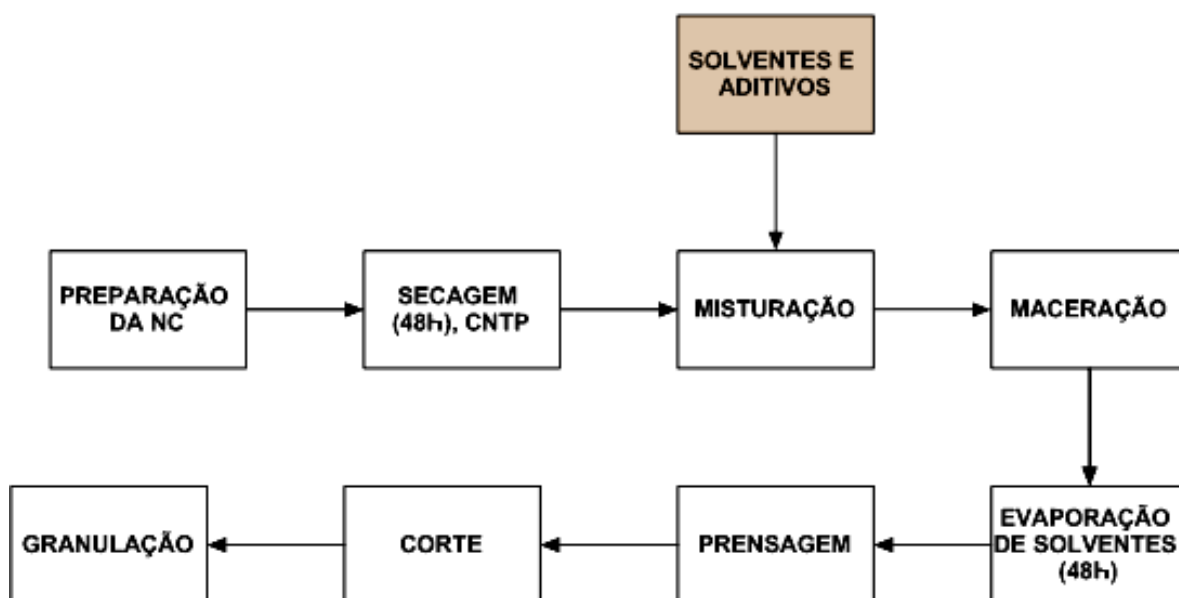
As propriedades físico-químicas de interesse no campo dos materiais energéticos, como o calor de combustão, o calor de explosão e o balanço de oxigênio, foram calculadas pelo *software* ChemRTP® (*Chemical Real Time Predictor*) e complementadas, se necessário, em um calorímetro adiabático no Centro Tecnológico do Exército (CTEX).

Finalmente, os parâmetros balísticos e a vivacidade relativa dos propelentes verdes foram estimados por um algoritmo computacional, que utiliza os dados de saída da bomba manométrica, no LME-IME.

4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PROPELENTES DE BASE SIMPLES

As amostras de propelentes a base de NC foram produzidas segundo o seguinte procedimento: mistura-se a NC na proporção de 2:1, com alta porcentagem de nitrogênio (teor de N₂ 12,5% e 13,6%) e de baixa (teor de N₂ 10,8% e 11,3%) do fabricante Nitrochemie Wimmis®. Após a secagem dessa mistura por 48 horas, incorporam-se os estabilizantes com 1,0%, em massa, dissolvidos em acetona. Os estabilizantes utilizados serão os tradicionais DPA e EC da Sigma-Aldrich® e os

estabilizantes verdes: curcumina 95,0% da Vesherb®, eugenol 90% da Iodontosul®, o guaiacol 99,0% da Sigma-Aldrich® e o d-limoneno da Bandeirante Química® para o estudo da interação entre os estabilizantes. A acetona P.A. da Isofar® foi utilizada como solvente para adição dos estabilizantes e gelatinização da NC até sua homogeneização. Então, prossegue-se para as etapas de laminação e corte. O fluxograma abaixo na figura 4.2 mostra o procedimento executado para a confecção dos propelentes a base de NC no LME. Apenas como caráter informativo o processo de fabricação industrial de uma pólvora de BS a base de NC, que é o usual da Fábrica Presidente Vargas, filial da Indústria de Material Bélico do Brasil (IMBEL-FPV), está no Apêndice A.



Fonte: Própria, 2019.

Figura 4.2 Fluxograma da fabricação no laboratório de uma pólvora base simples

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A MEV (modelo Bruker®) foi necessária para verificar se superfície do propelente a base de NC estava homogênea. Esse procedimento antecipará informações sobre o desempenho das amostras na bomba manométrica e sobre sua estabilidade, já que, a eventual detecção de pontos de heterogeneidade poderá acelerar a degradação do propelente. Os ensaios seguiram o método estabelecido por Briones (2017) e os propelentes foram recobertos por deposição de íons metálicos de platina em um metalizador de modelo LEICA EMACE 600®, durante

cerca de 20 minutos. De acordo com Dedavid, Gomes e Machado (2007) as camadas depositadas favorecerem o nível de emissão de elétrons e facilitam a construção da imagem.

4.4 PREDIÇÃO DA TOXICIDADE E DA ECOTOXICIDADE *IN SILICO* DOS ESTABILIZANTES E DE SEUS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO

Para a predição da toxicidade *in silico* dos estabilizantes e dos seus principais produtos da degradação foram utilizados os *softwares* Lazar, Toxtree 3.1.0, Vega 1.1.4 e o T.E.S.T. Esses *softwares* geram predições *in silico* da carcinogenicidade e da mutagenicidade das substâncias investigadas a partir da sua estrutura, que foi o dado de entrada do aplicativo computacional, tendo por base compostos com estruturas semelhantes na sua biblioteca. O relatório de saída informa se o modelo de cálculo da similaridade foi bem sucedido ou não, o que neste caso gerou um resultado não confiável, ou seja, fora do domínio de aplicabilidade do modelo.

A predição da ecotoxicidade *in silico* dos estabilizantes e de seus produtos de degradação foi executada pelos *softwares* Lazar, Vega 1.1.4 e o T.E.S.T. e se baseou nos resultados de toxicidade para a LC₅₀ dos organismos bioindicadores.

4.5 CITOTOXICIDADE *IN VIVO*

A avaliação do potencial citotóxico *in vivo* foi realizada somente para alguns estabilizantes e seus produtos de degradação, como DPA, NNDPA, 2-NDPA e os propelentes a base de NC estabilizados com a curcumina e a DPA, na linhagem não neoplásica de fibroblasto de pulmão humano (MRC-5), utilizando o ensaio do *Alamar Blue*, conforme a metodologia descrita por Ahmed, Gogal Jr e Walsh (1994). Esse ensaio é um indicador fluorescente/colorimétrico com propriedades redox em células onde o *Alamar Blue* é reduzido. A forma oxidada é azul não fluorescente e indica que a célula não é viável, de forma similar, a forma reduzida é rosa fluorescente e indica que a célula viável.

Todas as amostras foram solubilizadas em acetona e diluídas em meio de cultura a partir de 0,625; 1,25; 2,5; 5; 10 e 20 µM/mL. A concentração final de dimetilsulfóxido (DMSO) não excedeu 0,2%.

O teste do *Alamar Blue* analisou a viabilidade celular das células da linhagem MRC-5 na presença de diferentes concentrações das substâncias testadas. As células foram cultivadas no meio com DMEM de alta glicose completa (*Dulbecco modification of Minimum Essential Media*) e transferidas para placas de 96 poços na concentração celular de $0,5 \times 10^4$ células/poço. A placa foi então mantida em cultura por 24h, em uma incubadora de CO₂, a 37°C, com atmosfera de 5% de CO₂. Após este tempo, foram adicionadas as amostras nas devidas concentrações supramencionadas e a placa permaneceu em cultura por 72 horas nas mesmas condições. O grupo de controle negativo recebeu no poço a mesma quantidade de DMSO 0,1% e o de controle positivo de fármaco padrão de morte (Doxorrubicina) nas concentrações de 0,312; 0,625; 1,25; 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 µM/mL. Decorridos 24 horas de tratamento, foi acrescentado 10 microlitros da solução de uso de *Alamar Blue* (solução estoque 0,4% – 1:20 em meio de cultura sem soro fetal bovino) em cada poço da placa. Após 3 horas de metabolização de exposição ao *Alamar Blue*, retirou-se da estufa com meia hora antes do término. A fluorescência foi medida usando-se um leitor de microplacas modelo Elisa, da Beckman & Coulter®.

4.6 DEPLEÇÃO DO ESTABILIZANTE COM CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

A análise da depleção do estabilizante nas amostras de propelentes a base de NC, empregando a CLAE, foi utilizada para determinar a diminuição da concentração do estabilizante nas amostras, após o seu envelhecimento artificial. Esse teste verifica se a concentração do estabilizante no propelente está dentro do nível de segurança, após o seu armazenamento, durante 10 anos. Os critérios de estabilidade exigidos para cada amostra de propelente são: diminuição máxima de 80% do estabilizante em relação à concentração inicial após o envelhecimento artificial e percentagem mínima restante de 0,2% do estabilizante no propelente, em relação à concentração inicial, após o envelhecimento (NATO STANDARDIZATION AGENCY (NSA), 2008).

O equipamento utilizado durante o envelhecimento foi o bloco de aquecimento do DELTI VAC MIL da DELTIMA®, que garante a temperatura constante sem flutuações durante o tempo programado do ensaio. As amostras de propelentes foram envelhecidas durante 3,43 dias e 5,145 dias, com a temperatura constante a

90°C, correspondendo a 10 anos e 15 anos, nas CNTP, segundo a AOP-48 (NATO STANDARDIZATION AGENCY (NSA), 2008). Cerca de 5,00 gramas de cada amostra foram colocadas em tubos de vidro com rolhas levemente fechadas para garantir as condições de similaridade, como oxigenação e carregamento, como o envelhecimento em um cartucho de munição real.

Então, para as amostras de propelentes a base de NC estabilizadas com DPA, guaiacol, curcumina e d-limoneno se buscou na literatura métodos cromatográficos que fossem capazes de identificá-los qualitativamente (JAYAPRAKASHA; JAGAN MOHAN RAO; SAKARIAH, 2002; SYED *et al.*, 2015; MEI *et al.*, 2016; ABDELALEEM *et al.*, 2018), Assim, a extração do estabilizante e o método foi mantido igual em todas as amostras para uma comparação mais adequada entre as substâncias. As amostras de propelentes foram pesadas em uma balança de precisão e tinham cerca de 0,8000 gramas para cada amostra, sem estar envelhecida e envelhecida, por 10 e 15 anos. Em seguida, se adicionou 200 ml de metanol PA a cada amostra para se extrair os produtos da degradação da NC e o estabilizante dos propelentes com auxílio de agitação em um vibrador ultrassônico (*Unique Ultrasonic Cleaner®*) dentro de uma capela, por cerca de 4 horas à 25°C, evitando a exposição à luz solar.

Após a extração a solução foi diluída para 250 ml com adição de 50 ml de metanol PA. Uma porção do líquido sobrenadante de cada amostra foi retirada e filtrada em um filtro de polipropileno de 0,45 µm com membrana de PVDF (*Agilent®*), em seguida, cerca de 10 µl do extrato foram injetados em uma coluna de fase reversa ACE 5 C18-HL (Octadecil) de dimensões 150 x 4,6 mm e diâmetro de partícula de 5 µm.

Os estabilizantes puros também foram pesados em uma balança analítica de precisão e se obteve as massas de 0,01540 gramas para a curcumina, 0,01735 gramas para o guaiacol e 0,01523 gramas para a DPA. Os seus cromatogramas serviram de orientação para os ensaios com o propelente envelhecido ou sem estar envelhecido.

A análise de CLAE foi realizada em um sistema ultrarrápido de cromatografia líquida (*UFLC*) *Prominence LC* (Shimadzu, Kyoto, Japão) equipado com um auto-injetor SIL-20AC, duas unidades de bombeamento de solvente LC-20AD e degaseificador *online* DGU-20A. Os dados foram adquiridos usando o *software* *Labsolution* (Shimadzu, Kyoto, Japão).

As condições cromatográficas para as amostras de propelentes foram: volume de injeção de 10 µl, fase móvel composta por metanol grau *HPLC* e água destilada (75:25, v/v) para eluição isocrática com taxa de fluxo de 0,8 ml /min, temperatura da coluna de 20°C e o detector de UV foi ajustado no comprimento de onda de 272 nm.

A análise quantitativa foi determinada através de curvas de calibração para os estabilizantes com a média de três medidas das áreas dos picos do estabilizante investigado, para as concentrações de 0,0031; 0,0102; 0,0305 e 0,0609 mg/ml. Essas soluções foram produzidas a partir de diluições sucessivas da solução estoque com concentração de 0,6092 mg/ml para cada estabilizante, utilizando o mesmo método cromatográfico.

4.7 ESTABILIDADE À VÁCUO (PVST)

O ensaio de estabilidade a vácuo (*Pressure Vacuum Stability Test — PVST*) foi realizado com 10 amostras de propelentes de BS com diferentes estabilizantes da NC, em duplicata. As amostras foram estabilizadas com DPA (1,0%), curcumina (1,0%), guaiacol (1,0%), a mistura de curcumina e d-limoneno (0,8:0,2%) e a mistura de guaiacol e d-limoneno (0,8:0,2%), todos incorporados e homogeneizados com a NC gelatinizada (99,0%). Nesse teste de estabilidade, mede-se o volume de gás evoluído de uma amostra de explosivo ou propelente em um tubo de ensaio com aquecimento e a vácuo.

O equipamento utilizado é o DELTI VAC MIL da DELTIMA® e o ensaio seguiu a norma MIL-STD-1751A. Segundo essa diretriz, o critério de aprovação para as amostras de 5,00 ± 0,01 gramas de propelentes a base de NC, sob o aquecimento de 100°C, durante 40 horas, que o volume de gás evoluído deverá ser menor que 2 mL/g de amostra (USDOD (US DEPARTMENT OF DEFENCE), 2001). As amostras, inicialmente, deverão estar sobre pressão menor que 670 Pascal, conforme a STANAG-4556 (NATO STANDARDIZATION AGENCY (NSA), 1999). Outras aplicações deste dispositivo seriam a análise da compatibilidade ou incompatibilidade (reatividade) de materiais circundantes, a verificação da presença de impurezas desestabilizantes e a análise dos efeitos do envelhecimento em materiais energéticos, que causam instabilidade térmica ou química.

4.8 ENSAIOS TRADICIONAIS DE ESTABILIDADE QUÍMICA (PROVA ALEMÃ, PROVA DE BERGMANN-JUNK E A PROVA DE ARMAZENAMENTO)

Os ensaios tradicionais de estabilidade química (*old school*) permitem verificar se o estabilizante está cumprindo com eficiência a sua função de garantir a estabilidade no decorrer do tempo de armazenamento. Poderá ser executado periodicamente ou de forma eventual, por segurança, antes que o propelente se torne quimicamente instável, ou eventualmente, por uma condição de anormalidade com risco no seu empacotamento ou no seu emprego, como incêndios no paiol e incidentes frequentes com a munição. Esses ensaios simulam o envelhecimento de uma amostra de propelente ou explosivo pelo aquecimento em diferentes condições de temperatura e tempo, sendo pontuados e classificados conforme o manual T9-1903, que foi adotado pelo Estado Maior do Exército Brasileiro (EXÉRCITO BRASILEIRO, 2007a).

4.8.1 Prova Alemã (*Methyl Violet Test*)

A prova alemã de estabilidade química consiste no aquecimento de cerca de 5,00 gramas da amostra, quando o propelente for uma BS, a 120°C e, uma BD a 134,5°C, em um bloco termostático de metal com os tubos de ensaio fechados, contendo no seu interior e acima da amostra um papel indicador de tornassol, que ficará vermelho-salmão com o desprendimento dos vapores nitrosos.

O método está detalhado na Norma do Exército Brasileiro NEB/T M-232 (EXÉRCITO BRASILEIRO, 1987a) e descreve que após estabilizar a temperatura, se inicia a marcação do tempo em minutos até o papel indicador ficar avermelhado, logo, nesse instante se dará o tempo de viragem (VIR). Em outra etapa da prova, se adiciona uma solução de iodo diluída (0,01 N) a um tubo de ensaio, onde sua cor característica de castanho-avermelhada servirá como um indicador. Então, se inicia novamente a contagem do tempo com a mesma amostra até que o tubo de ensaio se torne castanho-avermelhado, devido aos vapores nitrosos, de forma idêntica ao tubo com a solução indicadora de iodo e nesse instante se dará o tempo de vapores (VAP) em minutos. Na última etapa, prossegue-se a observação e a contagem do tempo até a amostra se inflamar ou explodir e nesse instante se caracterizará o tempo de explosão (EXP). Caso não ocorra este evento será anotado como EXP >

360min. Para análise do resultado, estes três tempos anotados permitirão se pontuar o propelente (Quadro 4.1). Esses pontos deverão ser somados a pontuação dos outros testes de estabilidade, conforme o manual T9-130, e os propelentes a base de NC serão classificados como estabilidade boa, regular ou má.

Quadro 4.1 Pontos de pólvora BS para a Prova Alemã

Tipo de BS	VIR (min.)	VAP (min.)	EXP (min.)	Pontos
Sem cobertura	Menor que 60	Menor que 70	Menor que 300	0
	De 60 a 70	De 70 a 120	De 300 a 360	1
	Maior que 70	Maior que 120	Maior que 360	2
Com cobertura	Menor que 40	Menor que 50	Menor que 300	0
	De 40 a 50	De 50 a 100	De 300 a 360	1
	Maior que 50	Maior que 100	Maior que 360	2

Fonte: (EXÉRCITO BRASILEIRO, 1987c).

4.8.2 Prova de Bergmann & Junk

A prova de estabilidade de Bergmann & Junk está descrita na NEB/T M-230 (EXÉRCITO BRASILEIRO, 1987b) e consiste na determinação quantitativa dos vapores nitrosos evoluídos das amostras de propelentes a base de NC, durante o aquecimento de 5,00 gramas em um bloco termostático com os tubos de ensaio de Bergmann, por 5 horas. Esse tubo possui um prolongamento com um bulbo, onde se adiciona a solução de iodeto de potássio (KI) 4,5% em peso. A temperatura da prova foi de 120°C para propelentes de BD e de 132°C para propelentes de BS. O iodo (I_2) formado foi titulado com uma solução de tiosulfato de sódio 0,01 N ($Na_2S_2O_3$) e uma solução aquosa de goma de amido como indicador. Essa solução de cor azul escura se tornará incolor no ponto de viragem, indicando o volume de óxido de nitrogênio (V_{NO}) liberado por grama da amostra (mL/g), que foi o mesmo volume da solução de tiosulfato de sódio 0,01 N ($V_{Na_2S_2O_3}$) consumido na titulação. O quadro 4.2 relaciona os resultados com a pontuação prevista no manual T9-130.

Então, calcula-se o V_{NO} deslocado por grama de propelente através da equação (Equação 4.1). Essa equação considera o NO como gás ideal, ou seja, 1,00 mL de solução de $Na_2S_2O_3$ 0,01 N equivalem a 0,01 mmol de NO ou 0,224 mL

de NO, de acordo com a MIL-DTL -244C (USDOD (US DEPARTMENT OF DEFENCE), 2014). Onde:

- a) V_{NO} é o volume de NO liberado por grama de propelente (mL/g);
- b) $V_{Na_2S_2O_3}$ é o volume da solução de tiosulfato de sódio 0,01 N consumido na titulação (mL); e
- c) $f_{Na_2S_2O_3}$ é o fator da solução de tiosulfato de sódio 0,01 N.

$$V_{NO} = 0,224 \times f_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3}$$

Equação 4.1 Volume de NO deslocado na titulação

Quadro 4.2 Pontuação para a Prova de Bergmann-Junk (BS a 132°C)

Pólvora de Base Simples					
V_{NO} (mL/g)	> 3,3	$3,3 > V_{NO} > 2,8$	$2,8 > V_{NO} > 2,3$	$2,3 > V_{NO} > 1,8$	< 1,8
Pontos	0	1	2	3	4

Fonte: (EXÉRCITO BRASILEIRO, 1987b).

4.8.3 Prova de Armazenamento (*Storage Heat Test*)

A prova de armazenamento está especificada na norma NEB/T M-232 (EXÉRCITO BRASILEIRO, 1987a) e se trata do aquecimento de amostras com 10,00 gramas, até a temperatura de 100°C, para propelentes de BS e propelentes de BD, em um bloco termostático elétrico adaptado para tubos de ensaio com tampa. Durante o aquecimento, se observa o desprendimento gasoso das amostras. Esses tubos deverão ficar abertos durante as primeiras 8 horas para eliminação de umidade e a cada 24 horas se verifica a presença de vapores nitrosos, antes e após a abertura dos tubos, em até 6 dias. Os tubos serão abertos durante 10 minutos para facilitar a oxidação dos óxidos baixos de nitrogênio. A formação dos vapores nitrosos na cor castanha avermelhada, como a cor da solução de iodo 0,03 N, determina o final do ensaio e se registra o número de dias decorridos até sua ocorrência para fins de pontuação (Quadro 4.3).

Quadro 4.3 Pontuação da Prova de Armazenamento a 100°C

Tempo (t)	t < 3 dias	3 dias < t < 4 dias	4 dias < t < 6 dias	t > 6 dias
Pontos	0	1	2	3

Fonte: (EXÉRCITO BRASILEIRO, 1987a).

4.8.4 Critério de Estabilidade química das pólvoras

O critério de estabilidade química das pólvoras está no manual T9 -1903 (EXÉRCITO BRASILEIRO, 2007a), onde número de pontos “n” é uma soma de 3 (três) parcelas e cada uma delas representa o número parcial de pontos obtidos por um propelente de BS ou BD, em cada um dos 3 (três) ensaios de estabilidade supracitados. Então, pode-se caracterizar os propelentes a base de NC conforme os critérios de estabilidade química boa, regular ou má (Quadro 4.4).

Quadro 4.4 Critério para determinação da estabilidade química das pólvoras

Estabilidade Química	Número de Pontos n
Boa	$n \geq 8$
Regular	$8 > n \geq 4$
Má	$n < 4$

Fonte: (EXÉRCITO BRASILEIRO, 2007a).

4.9 MICROCALORIMETRIA DE FLUXO DE CALOR (MFC)

O MFC modelo TNO Mod. P0810 foi utilizado para se verificar a estabilidade química durante o aquecimento das amostras dos propelentes a base de NC, possibilitando presumir a vida útil do material e os gerenciamentos necessários ao seu emprego com segurança. Esse equipamento mede o calor total de amostras com 5,00 gramas durante o processo de envelhecimento artificial do propelente. A microcalorimetria surgiu em função de sua alta sensibilidade, detectando o fluxo de calor na escala de microwatts (μW) e sua grande vantagem seria evitar o emprego de exames químicos periódicos (*old school*) de propelentes armazenados, o que contribuí com o controle mais eficiente das munições.

As normas associadas à microcalorimetria de fluxo de calor são a MIL-STD-286C/método 802.1, que descreve a medição do calor de combustão para

propelentes sólidos (DEPARTMENT OF DEFENSE USA, 2010) e a STANAG-4582 (NATO STANDARDIZATION AGENCY (NSA), 2007). Essa última estabelece os critérios de estabilidade química para propelentes de BS, BD e BT, durante um mínimo de 10 anos, se armazenados a 25°C, com ensaios de amostras estabilizadas com DPA. A STANAG-4582 também é utilizada para outros estabilizantes como 2-NDPA, AK-II, N-metil-p-nitroanilina (MNA) e EC. O seu critério de aprovação considera aptos os propelentes com o fluxo de calor menor que 201 $\mu\text{W/g}$, a 85°C e, 350 $\mu\text{W/g}$, a 90°C, conforme o quadro 4.5.

Quadro 4.5 Potência máxima admissível por tipo de propelente

Tipo de Propelente	Potência máxima gerada por unidade de massa [$\mu\text{W/g}$]
BS	201
BD	401
BT	150

Fonte: (NATO STANDARDIZATION AGENCY (NSA), 2007; VALENÇA et al., 2013).

4.10 BOMBA MANOMÉTRICA

A bomba manométrica é um equipamento para verificação qualitativa de lotes de propelentes a partir do comportamento da curva de pressão contra o tempo da amostra investigada. O equipamento de modelo *Closed Vessel B-180.2 High pressure Instrumentation*® possui volume interno do vaso de 200 cm^3 e os ensaios serão executados com 20,00 gramas de cada amostra dos propelentes, todos na mesma densidade de carregamento, que é a relação entre a massa de propelente utilizada e o volume do vaso do equipamento. A ignição na bomba manométrica foi por *squibs*, ou seja, pela passagem de corrente elétrica por um fio, que ao incandescer, queima uma composição pirotécnica em contato com 1,00 grama de pólvora negra.

Depois da pesagem das amostras são fornecidos alguns dados ao *software* do equipamento como: massa, norma que foi utilizada (americana ou alemã), intervalo de tempo para aquisição dos dados, o sensor, nome do operador e a data do teste. O *software* disponibilizará os dados da curva pressão contra tempo para as amostras e este dado experimental foi utilizado como entrada de um algoritmo em SciLab® (ENTERPRISES; OTHERS, 2012) para estimação dos parâmetros

balísticos, onde foi verificada a força, covolume e a velocidade de queima das amostras (RODRIGUES, 2005; RODRIGUES; CASTIER; PEIXOTO, 2006).

4.11 CALORÍMETRO

O calorímetro modelo *Parr® 6200 Calorimeter* é um equipamento utilizado para determinação do calor de combustão. Esse equipamento possui uma câmara de combustão isolada do ambiente, onde foi colocado o propelente com oxigênio sobre pressão. A reação de combustão foi iniciada aquecendo-se a amostra através de uma corrente elétrica que passa por um fio, visto que, a reação é exotérmica aquecerá a água que circunda a câmara de combustão e a variação da temperatura em função do tempo foi determinada por um termômetro de precisão. A energia equivalente do equipamento durante o ensaio foi de 2258,54 calorias e o calor produzido pelo fusível foi de 15,00 calorias. Esses dados e o aumento de temperatura observado serão necessários para se corrigir os valores encontrados.

4.11.1 Determinação teórica do calor de explosão (ΔH_E) e do balanço de oxigênio (BO)

Quando um explosivo é iniciado sua energia é liberada na forma de calor, que em condições adiabáticas, é chamado de “calor de explosão” e determina a capacidade de trabalho do explosivo. O ΔH_E pode ser expresso pela diferença entre o calor de formação dos produtos da explosão e o calor de formação do explosivo. Os calores de formação dos compostos químicos também podem ser calculados através do conhecimento das energias de ligação entre os átomos que caracterizam a molécula. No entanto, serão determinados utilizando-se o *software ChemRTP® — Chemical Real Time Predictor*, que se baseia em mecânica quântica e *QSPR — Quantitative Structure-Property Relationships*, ou relações quantitativas entre propriedade e estrutura.

O ΔH_E será ótimo quando há bastante oxigênio no explosivo para oxidar completamente o carbono e o hidrogênio até CO_2 e H_2O (BO = 0). Qualquer desvio do balanço de oxigênio ideal, positivo ou negativo, levará o calor de explosão para um valor mais baixo.

De acordo com Valença *et al.* (2013), o BO de um explosivo é a percentagem em peso de oxigênio, positiva ou negativa, que permanece após a explosão, supondo que todos os átomos de carbono e de hidrogênio sejam convertidos em CO₂ e H₂O. O BO de cada estabilizante estudado nesse trabalho foi calculado pela equação 4.2, partindo-se de uma fórmula molecular do tipo: C_aH_bO_cN_d da substância analisada.

$$\text{BO} = \left(c - 2 * a - \frac{b}{2} \right) * \frac{16 * 100}{\text{PM}}$$

Equação 4.2 Balanço de Oxigênio
(VALENÇA *et al.*, 2013)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS DA PREDIÇÃO DE TOXICIDADE

Os resultados da predição de toxicidade dos propelentes a base de NC e dos seus principais produtos foram estimados *in silico* em relação ao potencial carcinogênico e mutagênico. O quadro 5.1 mostra os estabilizantes tradicionais e seus principais produtos derivados. Similarmente, o quadro 5.2 apresenta os estabilizantes verdes e os seus possíveis produtos de degradação da NC ou sugeridos, no caso da curcumina.

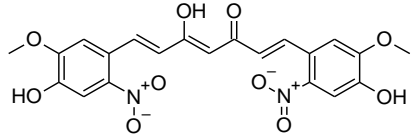
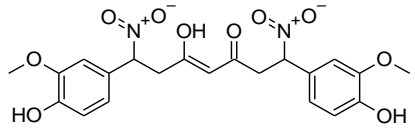
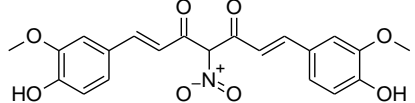
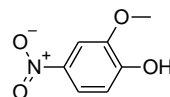
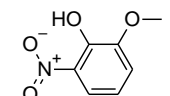
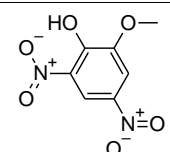
Quadro 5.1 Principais produtos de degradação dos estabilizantes tradicionais

Estabilizante	Principais produtos de degradação	Referências
DPA	N-nitroso-difenilamina (NNDPA) 2-NDPA 2-nitro-difenilamina (4-NDPA)	(LUSSIER; GAGNON; BOHN, 2000; BOHN, 2001)
2-NDPA	2-N-nitroso-difenilamina (2-NNDPA) 2,4-dinitro-difenilamina (2,4'-DNDPA)	(ANDRADE <i>et al.</i> , 2007)
EC	N-nitroso-etilanilina (NNEA) 4-nitro-N-nitroso-etilanilina (4-NNNEA) 4-nitro-etil-centralite (4-NEC) 4,4'-dinitro-etil-centralite (4,4'-DNEC)	(LUSSIER <i>et al.</i> , 2004)
AK-II	N-nitroso-akardite-II (NNAK-II) 4-nitro-akardite-II (4-NAK-II) N-nitroso-2-nitro-akardite-II (2-NNNAK-II)	(LUSSIER; BERGERON; GAGNON, 2006)

As tabelas com as probabilidades fornecidas pelo Lazar e os compostos similares utilizados nos seus cálculos estão no Apêndice B.

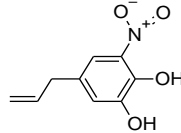
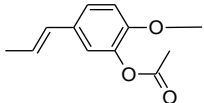
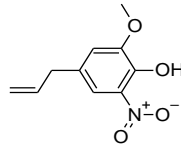
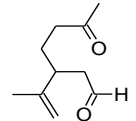
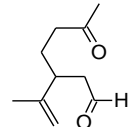
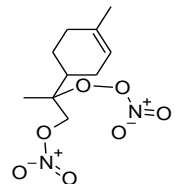
Quadro 5.2 Possíveis produtos derivados dos estabilizantes verdes

(continua)

<i>Estabilizante</i>	<i>Possíveis Produtos Derivados</i>	<i>Nome (IUPAC)</i>	<i>Estrutura</i>
<i>Curcumina</i>	1**	(1E,4Z,6E)-5-hidroxi-1,7-bis(4-hidroxi-5-metoxi-2-nitro-fenil)hepta-1,4,6-trien-3-ona	
	2**	(Z)-5-hidroxi-1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxi-fenil)-1,7-dinitro-hept-4-en-3-ona	
	3**	(1E,6E)-1,7-bis(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-4-nitro-hepta-1,6-diene-3,5-dione	
<i>Guaiacol</i>	4	4-nitro-guaiacol	
	5	6-nitro-guaiacol	
	6	4,6-dinitro-guaiacol	

Quadro 5.2 Possíveis produtos derivados dos estabilizantes verdes

(conclusão)

<i>Estabilizante</i>	<i>Possíveis Produtos Derivados</i>	<i>Nome (IUPAC)</i>	<i>Estrutura</i>
<i>Eugenol</i>	7*	3-nitro-5-prop-2-enil-benzeno-1,2-diol	
	8*	Acetato de Isoeugenol	
	9	Nitroeugenol	
<i>d-Limoneno</i>	10	Endolin	
	11*	Limoneno-1,2-dinitrato	
	12*	8-(nitroperoxi-limoneno)-9-nitrato	

Nota: (*) Produtos derivados encontrados como traços; e
 (**) Produtos derivados sugeridos.

Os resultados com letras pretas não são confiáveis, letras vermelhas são resultados que convergiram para compostos que são potencialmente CMR e as verdes que convergiram, contudo, indicando que não são CMR. A questão sobre confiabilidade se refere ao composto investigado fazer parte do domínio de aplicabilidade do modelo, que é baseado nos índices de similaridade, concordância e exatidão com o conjunto de substâncias mais similares do banco de dados dos *softwares* que foram utilizados. Além disso, no relatório final da investigação de cada *software* uma mensagem resume se a análise foi ideal, ou seja, se o modelo utilizado fez uma boa avaliação, se é não ideal ou ruim. A análise dos resultados levou em conta a quantidade de alertas de toxicidade confiáveis nos diversos *softwares*, isto é, quanto maior o número de alertas confiáveis à substância investigada haveria uma maior tendência para a toxicidade ou de não possuir a toxicidade. As predições de toxicidade dos estabilizantes tradicionais e verdes de carcinogenicidade, mutagenicidade e ecotoxicidade estão nas tabelas 5.1 a 5.6.

As predições de carcinogenicidade indicam que a 2-NDPA possui o maior potencial carcinogênico dentre os estabilizantes tradicionais, enquanto o d-limoneno dentre os verdes (Tabela 5.1), já que alguns modelos diferentes indicaram o mesmo resultado. A curcumina foi considerada não carcinogênica, embora prejudicial para ratos e múltiplos roedores, contudo, o guaiacol e o eugenol indicaram potencial carcinogênico pelos modelos de CEASER e ISS, ou seja, em bancos de dados diferentes. Os resultados das predições de mutagenicidade indicaram que a grande parte dos estabilizantes tradicionais e verdes não apresenta potencial mutagênico, salvo no Lazar, que mostrou a DPA e a 2-NDPA, enquanto que nos verdes, somente o guaiacol (Tabela 5.2).

Todos os produtos derivados dos estabilizantes tradicionais apresentaram potencial carcinogênico, sendo a NNDPA, NNEA e o 4 amino-bifenil, que é uma impureza da DPA, em grande parte dos *softwares* utilizados. As predições para o 2,4-DNEC e o 2,4'-DNEC (Tabela 5.3) sugeriram apresentar potencial carcinogênico, contudo, essas substâncias são traços formados após 7 (sete) meses de envelhecimento (Figura 3.5). Para os estabilizantes verdes os produtos propostos derivados da curcumina e do d-limoneno não indicaram potencial carcinogênico, ao contrário dos produtos derivados do guaiacol e do eugenol, principalmente, o 4-nitro-guaiacol e o 6-nitro-guaiacol (Tabela 5.4).

Quanto à mutagenicidade, alguns produtos dos estabilizantes tradicionais indicaram potencial em todos os *softwares* e seus métodos de predição, como o 2-NDPA, 4-amino-bifenil, 4,4'-DNEC, 2,4'-DNEC, 2,4-DNEC e a 4-NNAK-II e os que apresentaram predições não mutagênicas foram o 2-NDPA e o NNDPA (Tabela 5.5). Então, as predições sugerem que a DPA possui os seus principais produtos derivados sem potencial mutagênico. Em relação aos produtos dos estabilizantes verdes, as predições indicam que os derivados do guaiacol possuem potencial mutagênico e do d-limoneno não mutagênicos (Tabela 5.6).

Em síntese, os resultados das predições são um sobreaviso, pois se cogitava apenas substituir o estabilizante por outro sem a capacidade de gerar o grupo nitroso, que é gerado por aminas secundárias, como a DPA e a 2-NDPA, ou pela ureia, como a AK-II e a EC, entretanto, as predições indicaram que isso é uma condição necessária, mas não suficiente para substituição de um estabilizante tradicional por um estabilizante verde.

Tabela 5.1 Predição da carcinogenicidade dos estabilizantes tradicionais e verdes

Software	VEGA				TOXTREE	LAZAR		
MODELO	CAESAR	ISS	IRFFM/ANTARES	IRFMM/ISSCAM-CGX	BENIGNI/BOSSA	Múltiplos Roedores	Camundongos	Ratos
DPA	Não carcinogênico	Não carcinogênico	Não carcinogênico	Carcinogênico	Não carcinogênico	Carcinogênico	Não carcinogênico	Carcinogênico
2-NDPA	Não carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Não carcinogênico	Carcinogênico
EC	Não carcinogênico	Não carcinogênico	Não carcinogênico	Carcinogênico	Não carcinogênico	Carcinogênico	Não carcinogênico	Não carcinogênico
AK-II	Não carcinogênico	Não carcinogênico	Não carcinogênico	Carcinogênico	Não carcinogênico	Carcinogênico	Não carcinogênico	Não carcinogênico
Curcumina	Não carcinogênico	Não carcinogênico	Não carcinogênico	Não carcinogênico	Não carcinogênico	Carcinogênico	Não carcinogênico	Carcinogênico
Guaiacol	Carcinogênico	Não carcinogênico	Não carcinogênico	Não carcinogênico	Não carcinogênico	Carcinogênico	Não carcinogênico	Carcinogênico
Eugenol	Não carcinogênico	Carcinogênico	Não carcinogênico	Não carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico
d-Limoneno	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Não carcinogênico	Não carcinogênico	Não carcinogênico	Carcinogênico

Tabela 5.2 Predição de mutagenicidade dos estabilizantes tradicionais e verdes

[illegible]

[illegible]

Tabela 5.4 Predição da carcinogenicidade dos produtos derivados dos estabilizantes verdes

Software		VEGA				TOXTREE	LAZAR		
Estabilizante	Produtos Derivados	CAESAR	ISS	IRFFM/ANTARES	IRFMM/ISSC AM-CGX	BENIGNI/BOSSA	Múltiplos Roedores	Camundongos	Ratos
Curcumina	1	Não Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Não Carcinogênico	Não Carcinogênico
	2	Não Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Não Carcinogênico	Não Carcinogênico
	3	Não Carcinogênico	Não Carcinogênico	Carcinogênico	Não Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Não Carcinogênico	Não Carcinogênico
Guaiacol	4	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Não Carcinogênico	Não Carcinogênico
	5	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Não Carcinogênico	Carcinogênico
	6	Não Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Não Carcinogênico	Não Carcinogênico	Não Carcinogênico
Eugenol	7	Não Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Não Carcinogênico	Não Carcinogênico	Não Carcinogênico
	8	Carcinogênico	Não Carcinogênico	Não Carcinogênico	Carcinogênico	Não Carcinogênico	Carcinogênico	Não Carcinogênico	Não Carcinogênico
	9	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Não Carcinogênico	Não Carcinogênico
d-Limoneno	10	Não Carcinogênico	Carcinogênico	Não Carcinogênico	Não Carcinogênico	Não Carcinogênico	Carcinogênico	Não Carcinogênico	Carcinogênico
	11	Não Carcinogênico	Não Carcinogênico	Carcinogênico	Não Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Não Carcinogênico	Carcinogênico
	12	Não Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Carcinogênico	Não Carcinogênico	Não Carcinogênico	Não Carcinogênico

Tabela 5.6 Predição da mutagenicidade dos produtos derivados dos estabilizantes verdes

<i>Software</i>	<i>T.E.S.T.</i>				<i>TOXTREE</i>	<i>VEGA</i>					<i>LAZAR</i>
<i>Produtos Derivados</i>	<i>Hierarchical</i>	<i>FDA</i>	<i>Nearest Neighbor</i>	<i>Consensus</i>	<i>Mutagenic Salmonella</i>	<i>CAESAR</i>	<i>SARPY</i>	<i>ISS</i>	<i>KNN</i>	<i>Consensus</i>	<i>Mutagenic Salmonella</i>
1	Mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico	Mutagênico
2	Mutagênico	Mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico
3	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico
4	Não mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico
5	Não mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico
6	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico
7	Não mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico
8	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico
9	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico	Mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico
10	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico
11	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico
12	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico	Mutagênico	Não mutagênico	Não mutagênico

5.1.1 Avaliação das ferramentas utilizadas na predição da toxicidade

A avaliação das ferramentas utilizadas na predição da toxicidade dos estabilizantes desse estudo foi feita através de uma pesquisa na literatura de alguns resultados já reportados para os solventes usuais no cotidiano, como o benzeno, naftaleno, tolueno e fenol. Esses valores numéricos foram comparados com os fornecidos pelo *software* Lazar. Os resultados qualitativos, como a carcinogenicidade e a mutagenicidade, também foram comparados com os resultados da literatura.

Então, todos os compostos analisados tem boa penetração na BHE porque são lipossolúveis, conforme a pesquisa de Ruppenthal (2013) A DL_{50} não foi incluída porque os resultados na literatura também foram valores estimados com outros modelos preditivos. Pode-se afirmar que a tabela 5.7 mostra uma congruência entre grande parte dos resultados da predição e da literatura, especialmente, para a predição da mutagenicidade e carcinogenicidade.

Essa pesquisa documental fortalece a necessidade de mais estudos sobre a toxicidade de materiais energéticos, de modo a se preencher esta lacuna na literatura científica, com também, o uso de *softwares* para predição toxicológica na fabricação de novas formulações na área dos materiais energéticos.

Tabela 5.7 Validação da metodologia comparando a literatura e o Lazar

Composto		<i>Pimephales Promelas</i> (mg/L)	<i>Daphnia Magna</i> (mg/L)	BHE	Carcinogenicidade (camundongos)	<i>DL</i> ₅₀ Camundongos (mg/kg/dia)	Carcinogenicidade (Ratos)	<i>DL</i> ₅₀ Ratos (mg/kg/dia)	Mutagenicidade (<i>Salmonella typhimurium</i>)
<i>Benzeno</i>	LAZAR	7,560	5,86	Penetra	Não Carcinogênico	0,0627	Carcinogênico	0,037	Mutagênico
	Literatura	15,100 (DEGRAEVE <i>et al.</i> , 1982)	2,00 (BULICH; GREENE; ISENBERG, 1981)	Penetra	Carcinogênico (HUFF <i>et al.</i> , 1989)	2,19 (EULA; BARBARA, 2012)	Carcinogênico (HUFF <i>et al.</i> , 1989)	0,0137 (EULA; BARBARA, 2012)	Mutagênico (KALF; SNYDER, 1987)
<i>Naftaleno</i>	LAZAR	3,35	0,39	Penetra	Não Carcinogênico	0,002	Carcinogênico	0,0105	Mutagênico
	Literatura	7,900 (DEGRAEVE <i>et al.</i> , 1982)	8,6 (LEBLANC, 1980)	Penetra	Não Carcinogênico (LAVOIE <i>et al.</i> , 1988)	5,100 (EULA; BARBARA, 2012)	Carcinogênico (Toxicology and carcinogenesis studies of naphthalene (cas no. 91-20-3) in F344/N rats (inhalation studies), 2000)	2,60 (EULA; BARBARA, 2012)	Mutagênico (NARBONNE <i>et al.</i> , 1987)
<i>Tolueno</i>	LAZAR	9,13	91,7	Penetra	Não Carcinogênico	0,109	Não Carcinogênico	3,06	Mutagênico
	Literatura	9,39 (MARCHINI <i>et al.</i> , 1992)	31,0 (LEBLANC, 1980)	Penetra	Não Carcinogênico (HUFF <i>et al.</i> , 1989)	2,15 (ØSTERGAARD, 2000)	Não Carcinogênico (HUFF <i>et al.</i> , 1989)	5,50 (ØSTERGAARD, 2000)	Mutagênico (MOHTASHAMIP UR <i>et al.</i> , 1985)
<i>Fenol</i>	LAZAR	3,91	9,58	Penetra	Não Carcinogênico	0,326	Carcinogênico	0,137	Não Mutagênico
	Literatura	1,20 (LEBLANC, 1980)	12,00 (LEBLANC, 1980)	Penetra	Não Carcinogênico (NATIONAL TOXICOLOGY, 1980)	0,340 (NOMIYAMA <i>et al.</i> , 1967)	Não Carcinogênico (NATIONAL TOXICOLOGY, 1980)	0,300 (EULA; BARBARA, 2012)	Não Mutagênico (NARBONNE <i>et al.</i> , 1987)

5.2 PREDIÇÃO DA ECSOTOXICIDADE DOS ESTABILIZANTES TRADICIONAIS E VERDES E DOS SEUS PRODUTOS DERIVADOS

Os *softwares* que foram utilizados para predição da ecotoxicidade foram o Lazar, o T.E.S.T. e o Vega. Os resultados obtidos com as predições para os estabilizantes tradicionais e verdes e de seus respectivos produtos da degradação estão nas tabelas 5.8 a 5.10 e os valores numéricos preditos estão no Apêndice C.

Os resultados das predições *in silico* indicaram que os estabilizantes verdes são menos ecotóxicos do que os tradicionais, especialmente, pelo guaiacol e pelo eugenol, que fornecem os melhores resultados porque nenhum *software* acusou que essas substâncias apresentavam potencial CMR. O d-limoneno foi o estabilizante verde com pior resultado porque apresentou o maior número alertas tóxicos nos diversos *softwares* utilizados, sugerindo que esse composto não é amigável ao meio ambiente aquático onde ficam os organismos bioindicadores. Os estabilizantes tradicionais ficaram com um valor crítico em pelo menos uma modalidade analisada.

Quanto aos produtos de decomposição as predições indicaram que a 2-NDPA e a 4-NDPA, quando comparados com a própria DPA apresentaram maior toxicidade aguda para o peixe *Pimephales Promelas*, enquanto a NNDPA possui menor toxicidade. A 2,4'-DNDPA foi o produto de degradação com maior potencial tóxico, devido ao número de *softwares*, que convergiram para esse resultado, serem similares ao 4-amino-bifenil, que é um agente CMR conhecido. Já para a EC, a NNEA e a 4-NNEA foram os produtos de degradação com melhores resultados, isto é, sem convergência para resultados tóxicos, entretanto, os demais produtos derivados são ecotóxicos. Finalmente, a 4-NAK-II apresentou toxicidade ao crustáceo *Daphnia Magna*, o que justifica a hipótese de que os grupos nitros também podem formar derivados danosos aos seres humanos e ao meio ambiente.

As predições para o peixe *Pimephales Promelas* mostraram que os produtos derivados sugeridos da curcumina são potencialmente mais tóxicos para o meio ambiente do que a própria curcumina. Enquanto para o crustáceo *Daphnia Magna* não apresentaram riscos. Outro produto derivado proposto com índices críticos foi o acetato de isoeugenol, porém, serão formados apenas traços deste composto químico na degradação da NC, o que seria um risco bem pequeno ao meio ambiente aquático.

Tabela 5.8 Predição da ecotoxicidade dos estabilizantes tradicionais e verdes

Software	VEGA			LAZAR		T.E.S.T.	
ESTABILIZANTES	LC50 96h (EPA) (mg/L)	Daphnia Magna LC50 48h (EPA) (mg/L)	Daphnia Magna LC50 48h (DEMETRA) (mg/L)	Toxicidade. Aguada (Pimephales Promelas em mg/L)	Toxicidade. Aguda (Daphnia Magna em mg/L)	Pimephales Promelas LC50 96h (Consensus) (mg/L)	Daphnia Magna LC50 48h (Consensus) (mg/L)
DPA	Muito Tóxico	Muito Tóxico	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada
2-NDPA	Muito Tóxico	Muito Tóxico	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada
EC	Baixa toxicidade	Toxicidade Moderada	Muito Tóxico	--	Toxicidade Moderada	Baixa toxicidade	Toxicidade Moderada
AK-II	Baixa toxicidade	Muito Tóxico	Muito Tóxico	--		Baixa toxicidade	Toxicidade Moderada
Curcumina	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada	Baixa toxicidade	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Muito Tóxico	Baixa toxicidade
Guaiacol	Baixa toxicidade	Baixa toxicidade	Baixa toxicidade	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Baixa toxicidade	Baixa toxicidade
Eugenol	Baixa toxicidade	Toxicidade Moderada	Baixa toxicidade	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Baixa toxicidade	Toxicidade Moderada
d_Limoneno	Toxicidade Moderada	Baixa toxicidade	Muito Tóxico		Toxicidade Moderada	Muito Tóxico	Muito Tóxico

Tabela 5.9 Predição da ecotoxicidade dos produtos de degradação dos estabilizantes tradicionais

Software	VEGA			LAZAR		T.E.S.T.	
Produtos	<i>Pimephales Promelas</i> LC50 96h (EPA) (mg/L)	<i>Daphnia Magna</i> LC50 48h (EPA) (mg/L)	<i>Daphnia Magna</i> LC50 48h (DEMETRA) (mg/L)	Toxicidade. Aguda (<i>Pimephales Promelas</i> em mg/L)	Toxicidade. Aguda (<i>Daphnia Magna</i> em mg/L)	<i>Pimephales</i> <i>Promelas</i> LC50 96h (Consensus) (mg/L)	<i>Daphnia Magna</i> LC50 48h (Consensus) (mg/L)
2-NDPA	Muito Tóxico	Muito Tóxico	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada
4-NDPA	Muito Tóxico	Muito Tóxico	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Muito Tóxico	Muito Tóxico
NNDPA	Baixa Toxicidade	Muito Tóxico	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada
2-NNDPA	Toxicidade Moderada	Muito Tóxico	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada	Muito Tóxico	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada
2,4'-DNDPA	Muito Tóxico	Muito Tóxico	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada
4-amino-bifenil	Muito Tóxico	Muito Tóxico	Muito Tóxico	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada
NNEA	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada
4-NNNEA	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada
4-NEC	Toxicidade Moderada	Muito Tóxico	Muito Tóxico	Baixa Toxicidade	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada	Muito Tóxico
4,4'-DNEC	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Muito Tóxico	Baixa Toxicidade	Baixa Toxicidade	Muito Tóxico	Muito Tóxico
2,4'-DNEC	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Muito Tóxico	Baixa Toxicidade	Baixa Toxicidade	Muito Tóxico	Muito Tóxico
2,4-DNEC	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Muito Tóxico	Baixa Toxicidade	Baixa Toxicidade	Muito Tóxico	Muito Tóxico
NNAK-II	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada			Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada
4-NAK-II	Baixa Toxicidade	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada
2-NNAK-II	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada

Tabela 5.10 Predição da ecotoxicidade dos produtos de degradação dos estabilizantes verdes

Software	VEGA			LAZAR		T.E.S.T.	
Compostos	<i>Pimephales Promelas</i> LC50 96h (EPA) (mg/L)	<i>Daphnia Magna</i> LC50 48h (EPA) (mg/L)	<i>Daphnia Magna</i> LC50 48h (DEMETRA) (mg/L)	Toxicidade. Aguda (<i>Pimephales Promelas</i> em mg/L)	Toxicidade. Aguda (<i>Daphnia Magna</i> em mg/L)	<i>Pimephales Promelas</i> LC50 96h (Consensus) (mg/L)	<i>Daphnia Magna</i> LC50 48h (Consensus) (mg/L)
1	Muito Tóxico	Baixa Toxicidade	Baixa Toxicidade			Muito Tóxico	Baixa Toxicidade
2	Muito Tóxico	Baixa Toxicidade	Baixa Toxicidade			Muito Tóxico	-
3	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada			Muito Tóxico	-
4	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada
5	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Baixa Toxicidade	Baixa Toxicidade
6	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada
7	Toxicidade Moderada	Baixa Toxicidade	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada
8	Baixa Toxicidade	Muito Tóxico	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada
9	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Baixa Toxicidade	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada
10	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada		Baixa Toxicidade	Baixa Toxicidade
11	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada	Baixa Toxicidade			Muito Tóxico	Toxicidade Moderada
12	Muito Tóxico	Toxicidade Moderada	Toxicidade Moderada		Toxicidade Moderada		

5.3 RESULTADOS PARA O POTENCIAL CITOTÓXICO

De acordo com os resultados obtidos, nenhuma das amostras apresentou citotoxicidade nas concentrações testadas (0,625; 1,25; 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 μM), assim como, não foram capazes de inibir 50,0% das células, somente o fármaco utilizado como controle positivo (doxorrubicina) teve valor de CI_{50} (concentração inibitória média) de 0,34 μM (Tabela 5.11). Esse resultado indica que a contaminação dessas substâncias por seres humanos não ocorrerá pelas vias aéreas, pois as células pulmonares não foram afetadas nos ensaios.

Tabela 5.11 Resultados do potencial citotóxico de propelentes e seus ingredientes

AMOSTRAS	CI_{50} $\mu\text{M/mL}$ (Intervalo de Confiança)
DPA	>20
NNDPA	>20
2-NDPA	>20
BS_CUR_1%	>20
BS_DPA_1%	>20
Doxorrubicina	0.3401 (0.2662 – 0.4345)

5.4 RESULTADOS DE ESTABILIDADE NO MICROCALORÍMETRO DE FLUXO DE CALOR

5.4.1 Resultados para os propelentes a base de nitrocelulose estabilizados com curcumina

O MFC tem a finalidade de obter uma curva do fluxo de calor gerado pela amostra de propelente a base de NC, por unidade de massa, durante 240 horas, a 85°C, simulando o envelhecimento do propelente, à 25°C, durante 10 anos. As amostras foram preparadas de acordo com as tabelas 5.12 a 5.16.

O objetivo do ensaio (Tabela 5.12) com diferentes concentrações em massa de curcumina foi verificar a estabilidade destas composições em relação à

composição de referência e eleger uma composição ideal para substituí-la. Então, depois de eleita a formulação, progrediu-se para os outros ensaios de estabilidade. Pode-se verificar que todas as composições foram aprovadas nos critérios estabelecidos pela STANAG-4582, contudo, as composições CUR2, CUR3 e CUR4 foram estabilizadas com menor energia (Figura 5.1). Este fato é explicado pelas áreas abaixo das isotermas de aquecimento, demonstrando que são muito similares (Tabela 5.13).

Tabela 5.12 Amostras de propelentes a base de nitrocelulose estabilizados com a curcumina

Amostra	Porcentagem em massa de estabilizante
DPA	1,0%
CUR1	0,5%
CUR2	1,0%
CUR3	1,5%
CUR4	2,0%
CUR5	2,5%

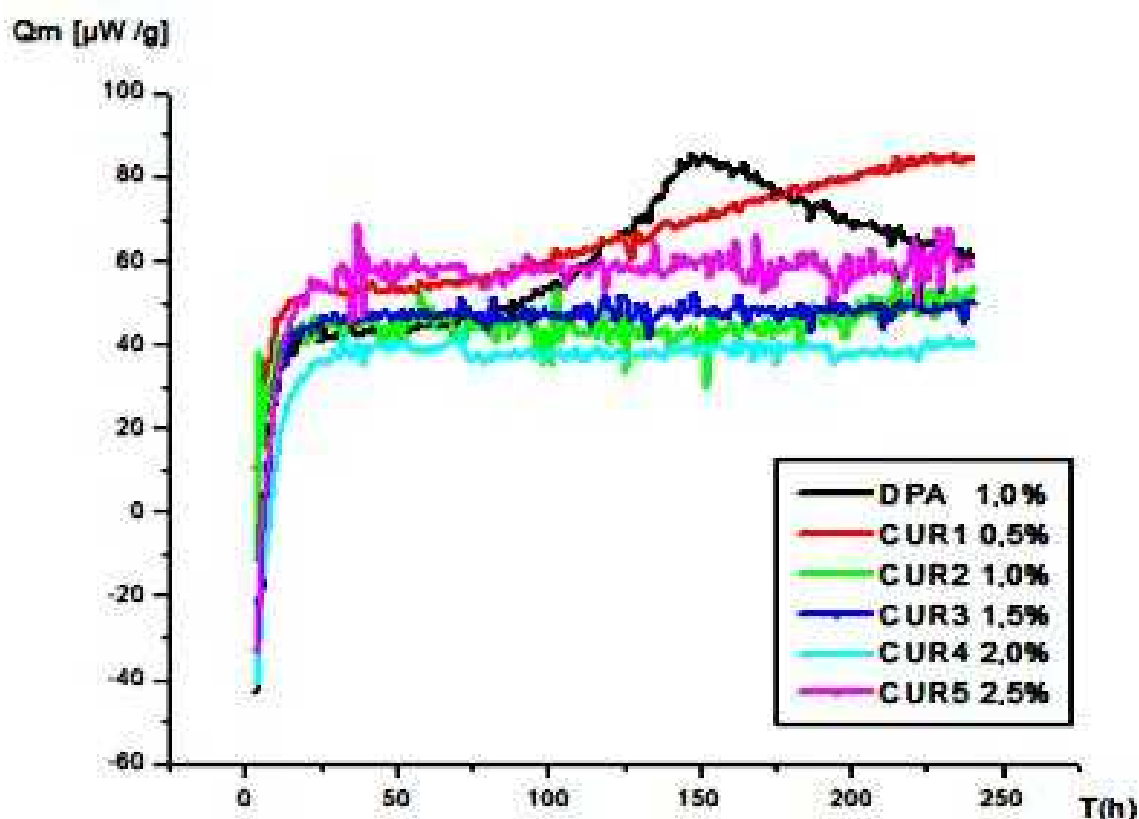


Figura 5.1 Isotermas de aquecimento de propelentes estabilizados com curcuma

Tabela 5.13 Resultados de propelentes estabilizados com curcuma e áreas sob a isoterma de aquecimento

Estabilizante	$Q_{\text{máx}}$ ($\mu\text{W/g}$)	Área [$\mu\text{W/g.h}$]	Previsão de armazenamento (anos)
DPA	87,65	13871,82	22,93
CUR 1	85,11	15377,33	23,62
CUR 2	57,47	10503,55	34,97
CUR 3	53,95	10873,63	37,26
CUR 4	44,07	8648,55	45,61
CUR 5	75,20	13214,72	26,73

Então, possivelmente, existe uma concentração ótima entre 1,0% e 2,0% em massa para o efeito estabilizante da curcuma e por uma questão de economia industrial, associado ao fato de que, usualmente, a concentração de DPA utilizada é de 1,0%, em massa para propelentes de BS, elegeu-se a CUR2, que contém 1,0% de curcuma.

O resultado obtido segundo a previsão deduzida por Bohn (2009), salvo os propelentes com os estabilizantes CUR1 e CUR5, indicam que as formulações com a curcumina terão um tempo de vida útil superior à formulação tradicional com a DPA, visto que, as demais formulações possuem áreas menores abaixo da isoterma de aquecimento (BOHN, 2009). A proposta de dedução do tempo de vida útil, a partir da quantidade de calor liberada durante o envelhecimento do material energético, compara a área prevista pela STANAG – 4582 para 10 anos de envelhecimento artificial com a área do propelente investigado. Essa área representaria um retângulo, onde o pico máximo de calor é a altura e a base seria o tempo previsto para o envelhecimento na temperatura programada.

5.4.2 Resultados das amostras estabilizadas com óleo de cravo, d-limoneno e sua mistura

As amostras da tabela 5.14 permitiram a análise do efeito das funções orgânicas quanto à captura dos grupos nitrosos oriundos da degradação da NC, durante o seu envelhecimento forçado. Quanto a isso, a função aromática foi caracterizada pela estrutura do eugenol, presente no óleo de cravo cerca de 90% em massa, e a função alifática com o d-limoneno, cuja estrutura possui duas duplas ligações, uma endocíclica e outra exocíclica. As amostras foram comparadas com um estabilizante padrão de EC com 1,5% em massa.

Tabela 5.14 Propelentes estabilizados com óleo de cravo, d-limoneno e sua mistura

Amostra	Porcentagem em massa de estabilizante
Etilcentralite	1,5%
d-Limoneno	1,0%
Óleo de cravo	1,0%
Óleo de cravo +d-Limoneno	0,5%/0,5%; mistura 1:1

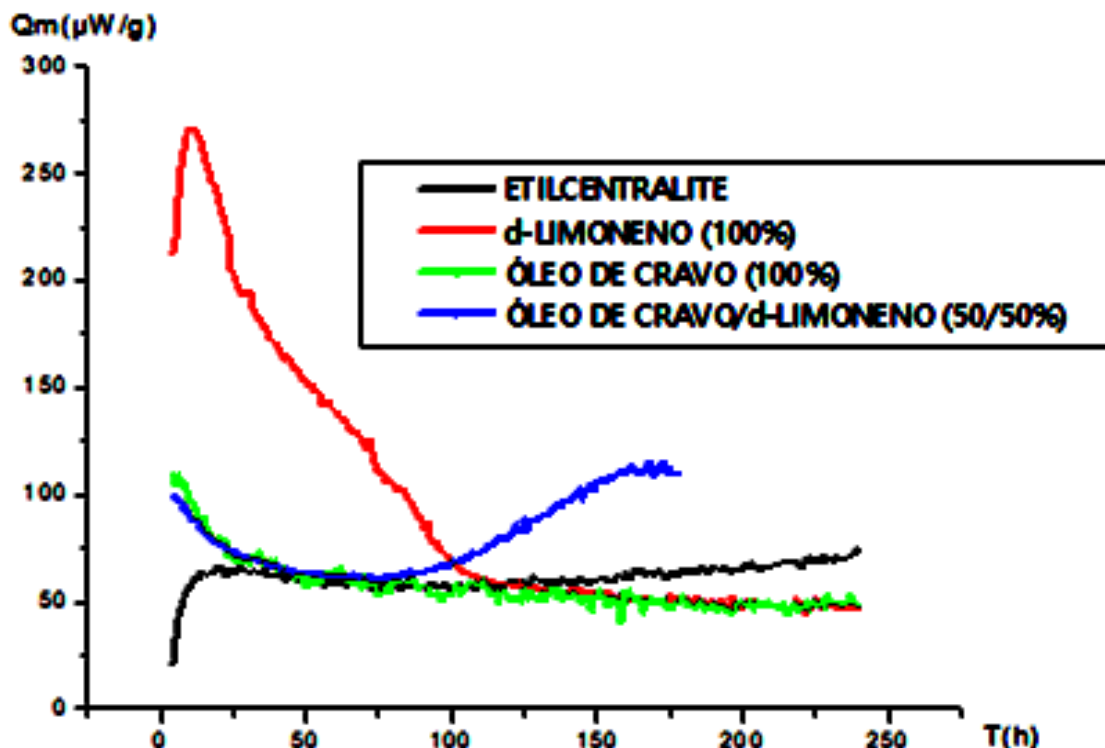


Figura 5.2 Isotermas de aquecimento de propelentes estabilizados com d-limoneno e óleo de cravo

De acordo com a figura 5.2, o óleo de cravo foi capaz de estabilizar a NC, apresentando pico de temperatura abaixo de 201 $\mu W/g$, contudo, a EC possui o seu pico de fluxo de calor inferior ao pico do óleo de cravo, o que indica que a EC é um melhor estabilizante. Esse fato é um indicativo de que existem 2 (dois) mecanismos de captura dos grupos nitrosos distintos porque o d-limoneno não conseguiu estabilizar a NC no início do ensaio, possivelmente pela menor reatividade intrínseca com a NC no início do aquecimento, o que levou a um efeito de estabilização ruim com o máximo de fluxo de calor acima de 201 $\mu W/g$. Assim, esse caso mostra que a função alifática não foi eficiente para sequestrar os grupos nitrosos, se comparada com a função aromática.

A amostra contendo uma mistura 1:1 de razão mássica de óleo de cravo e d-limoneno foi capaz de estabilizar o propelente a base de NC mesmo com a redução de metade da quantidade de óleo de cravo, aliado ao aumento da concentração de cadeias alifáticas insaturadas. Isso é um forte indício da sinergia entre esses estabilizantes, que podem ser agrupados para aperfeiçoar os dois mecanismos de captura de grupos nitrosos, ou seja, um sistema de terpenos e fenóis.

5.4.3 Resultados das amostras estabilizadas com guaiacol, óleo de cravo e sua mistura

As amostras dos propelentes estabilizados com guaiacol, óleo de cravo e sua mistura são mostradas na tabela 5.15.

Tabela 5.15 Propelentes estabilizados com guaiacol, óleo de cravo e suas misturas

Amostra	Porcentagem em massa de estabilizante
Etilcentralite	1,5%
Guaiacol	1,0%
Guaiacol + óleo de cravo	0,8%/0,2%; mistura 4:1
Guaiacol + óleo de cravo	0,5%/0,5%; mistura 1:1
Óleo de cravo	1,00%

Os resultados indicaram que a combinação de 0,8% de óleo de cravo com 0,2% de guaiacol produziu um efeito estabilizador superior ao da EC (Figura 5.3). Essa mistura também superou o efeito estabilizador do guaiacol puro, possivelmente, pela presença dos terpenos.

A combinação 1:1 de razão mássica de óleo de cravo com guaiacol também forneceu um resultado superior ao da EC (Figura 5.3). Então, pode-se dizer que existe uma sinergia entre os estabilizantes ao se adicionar o óleo de cravo a um fenol com efeito estabilizador mais eficiente, como o guaiacol. A mistura resultante apresentou um melhor efeito de estabilização, inclusive, superior à contribuição individual dos componentes puros.

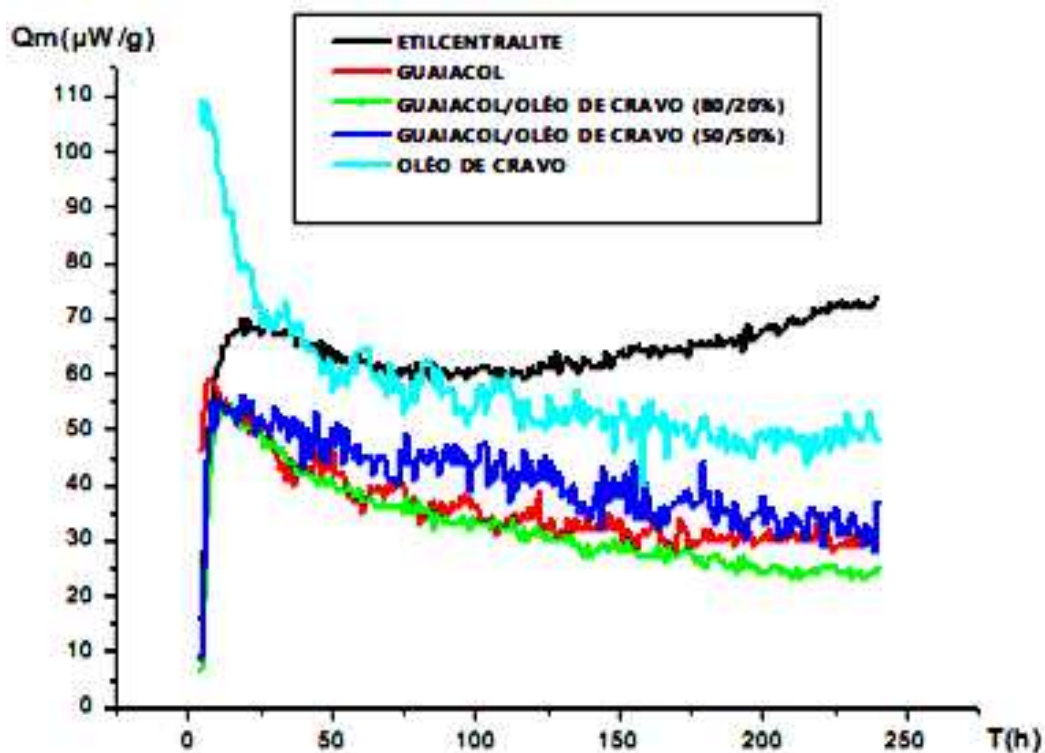


Figura 5.3 Isotermas de aquecimento de propelentes estabilizados com o guaiacol e óleo de cravo

Em síntese, observa-se que o guaiacol é um excelente estabilizador da NC e sua associação com o óleo de cravo demonstrou uma interação sinérgica entre esses compostos. Nesse caso, possivelmente, existe uma quantidade ótima de óleo de cravo, em torno de 0,2% em massa, para maximizar o efeito de captura dos grupos nitrosos. A utilização conjunta destas substâncias permitiu a obtenção de uma formulação estabilizante promissora e capaz de substituir a EC.

5.4.4 Resultados das amostras estabilizadas com curcumina, d-limoneno e sua mistura

As amostras da tabela 5.16 foram idealizadas de modo a se verificar a quantidade ideal, em massa, da mistura dos estabilizantes de curcumina com o d-limoneno, que poderia aperfeiçoar a interação dessa combinação de estabilizantes. A mistura de curcumina e d-limoneno com 0,9/0,1% em massa de estabilizante foi a mais eficiente, porque mostrou um menor pico máximo de fluxo de calor, como também, menor área (Figura 5.4). Destaca-se que estes propelentes estabilizados

com a mistura de curcumina e o d-limoneno foram aprovados neste ensaio de estabilidade (Tabela 5.17), inclusive, com os picos de fluxo de calor e áreas abaixo das isotermas dos estabilizantes de referência (DPA e EC), usualmente, utilizados na indústria.

Tabela 5.16 Propelentes estabilizados com a curcumina, d-limoneno e sua mistura

Amostra	Porcentagem em massa de estabilizante
CUR+d-LIM	0,75/0,25%
CUR+d-LIM	0,90/0,10%
CUR+d-LIM	1,00/0,10%
CUR+d-LIM	1,00/0,25%
DPA	1,00%
CUR	1,00%

Tabela 5.17 Áreas sob a isoterma de aquecimento dos propelentes estabilizados com a curcumina, d-limoneno e sua mistura

Estabilizante	Qmáx. [μ W/g]	Área [μ W/g.h]
CUR 0,75% + d-LIM 0,25%	66,31	9771,24
CUR 0,90% + d-LIM 0,10%	54,78	8119,72
CUR 1,00% + d-LIM 0,10%	56,58	8476,02
CUR 1,00% + d-LIM 0,25%	61,99	8943,84
DPA	87,65	8902,10
CUR 1,00%	57,47	7067,01

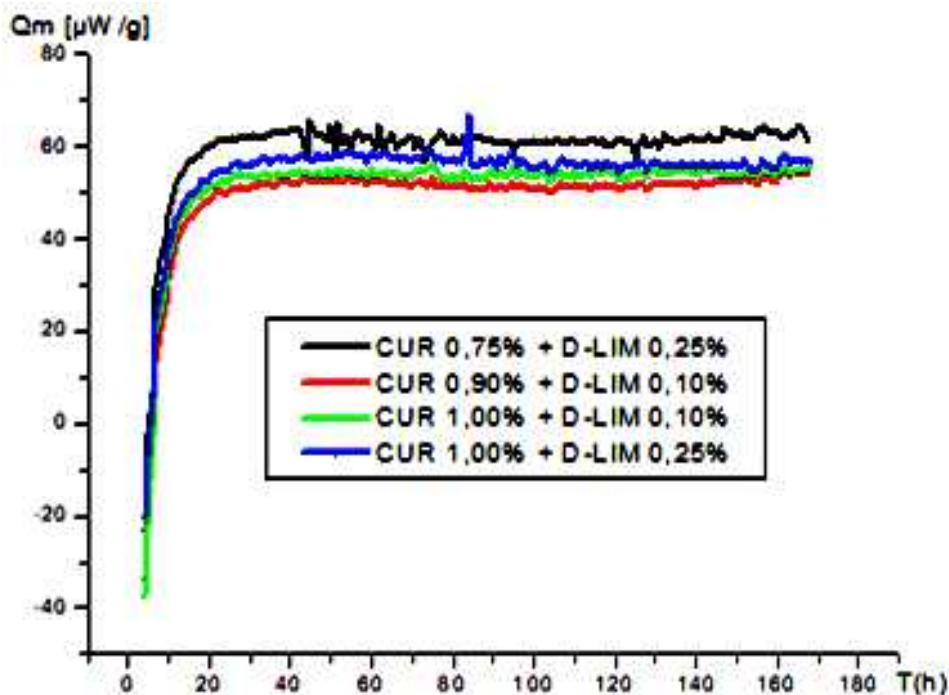


Figura 5.4 Isotermas de aquecimento de propelentes estabilizados com o curcumina e d-limoneno

Os estabilizantes verdes propostos foram aprovados nos ensaios de estabilidade utilizando o MFC pelo critério da STANAG-4582 e pela Norma do Exército Brasileiro, a NEB T/ M-255 (EXÉRCITO BRASILEIRO, 2007b), salvo o d-limoneno, quando utilizado de maneira singular como estabilizante. Assim, essa análise de estabilidade continuará com as demais provas apenas com os propelentes a base de NC escolhidos, que foram os estabilizados com 1,0% em massa de curcumina, guaiacol e suas combinações com o d-limoneno (0,9%/0,1%), visando o estudo da interação entre esses compostos.

5.5 RESULTADOS DOS ENSAIOS TRADICIONAIS DE ESTABILIDADE QUÍMICA (PROVA ALEMÃ, ENSAIO DE BERGMANN-JUNK E A PROVA DE ARMAZENAMENTO)

Os resultados dos testes tradicionais de estabilidade com os propelentes a base de NC com os estabilizantes verdes e suas misturas foram aprovados com a classificação “Boa” e categoria “A”, conforme o manual T9-1903. O ensaio de Bergmann-Junk (Tabela 5.18) mostrou que os estabilizantes verdes desprenderam

menos vapores nitrosos do que a EC, utilizada na formulação do propelente M-14, o que indica que são mais eficientes no sequestro dos grupos nitrosos. Esse resultado também confirma a teoria do sistema de estabilizantes, na qual existe uma interação sinérgica entre fenóis e terpenos. Nas misturas com o d-limoneno se observou uma leve diminuição do volume de vapores nitrosos desprendidos em relação ao seu estabilizante puro no ensaio de Bergmann-Junk. Destaca-se que todos esses resultados foram obtidos com uma NC de classificação “má”, o que reforça a eficiência do efeito estabilizador e suas misturas.

Tabela 5.18 Resultados dos testes tradicionais de estabilidade química

Propelente	Fração de estabilizante	Bergmann-Junk (132°C)/ V _{NO} (mL)	Armazenamento (100°C)	Alemã (134,5°C)	Classificação
C-II	1,00% DPA	Estável/0,52mL	Estável	Estável	BOA
M-14	1,50% EC	Estável/0,94mL	Estável	Estável	BOA
Curcumina	1,00%	Estável/0,74mL	Estável	Estável	BOA
Curcumina + d-Limoneno	0,8/0,2%	Estável/0,72mL	Estável	Estável	BOA
Guaiacol	1,00%	Estável/0,87mL	Estável	Estável	BOA
Guaiacol + d-Limoneno	0,8/0,2%	Estável/0,83mL	Estável	Estável	BOA
Nitrocelulose	-	Instável/3,70mL	Instável	Instável	MÁ

5.6 RESULTADOS DA PROVA DE ESTABILIDADE À VÁCUO

A prova de estabilidade à vácuo foi executada com as amostras de propelentes a base de NC em duplicata e os resultados na tabela 5.19 representam a média entre os dois ensaios. Essas amostras foram mantidas isotermicamente a 100°C, durante 40 horas. A temperatura dos tubos de ensaio no início da prova era de 26°C e no final de 27°C. A densidade dos propelentes foi considerada como 1,2 g/cm³, pois sua composição possui 99% em massa de NC. O volume de gás calculado como *cold-cold* é o volume de gás desprendido durante todo o experimento, desde o aquecimento inicial até o resfriamento até a temperatura ambiente. O volume de gás calculado como *hot-hot* é considerado como ponto inicial

e final com a temperatura a 100°C. A STANAG–4556 utiliza o volume de gás *cold-cold* para o seu critério de aprovação.

Então, de acordo com a regra da STD MIL–1751A todas as amostras de propelentes a base de NC estão aprovadas, devido aos resultados serem inferiores ao limite de 2mL/g. Os resultados indicaram que o guaiacol foi o estabilizante mais eficiente, superando a DPA. A interação da associação dos estabilizantes com o d-limoneno não foi tão eficiente quanto o esperado, porque ambos os propelentes com a mistura de estabilizantes ficaram com resultados piores que o propelente de referência, principalmente, a mistura de curcumina e d-limoneno.

Tabela 5.19 Resultados da estabilidade à vácuo

Amostra de BS	Volume de gás (<i>cold-cold</i>) mL/g	Volume de gás (<i>hot-hot</i>) mL/g
DPA	1,08	0,86
Curcumina	1,20	1,15
Curcumina+d-Limoneno	1,56	1,79
Guaiacol	0,90	0,53
Guaiacol+ d-Limoneno	1,18	1,10

5.7 RESULTADOS DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

As amostras de propelentes a base de NC estabilizadas com DPA e curcumina, todas com 1,00% em massa, foram observadas no MEV com o equipamento configurado para uma ampliação de 10.000 vezes e sob 15,00 kV. Entretanto, foram constatadas alterações na imagem durante o processo de captura, indicando que o material estava interagindo com o feixe de elétrons do microscópio. Então, por segurança, foi prudente se alterar a configuração, reduzindo-se a ampliação para 5.000 vezes e sob 5,00 kV.

As imagens indicam que os propelentes foram misturados homogeneamente porque não existiam regiões brancas de maior densidade (Figuras 5.5 e 5.6), consolidando que o método de fabricação das amostras foi satisfatório. Então, como

as demais foram produzidas pelo mesmo procedimento não foi necessário avaliar todos os propelentes.

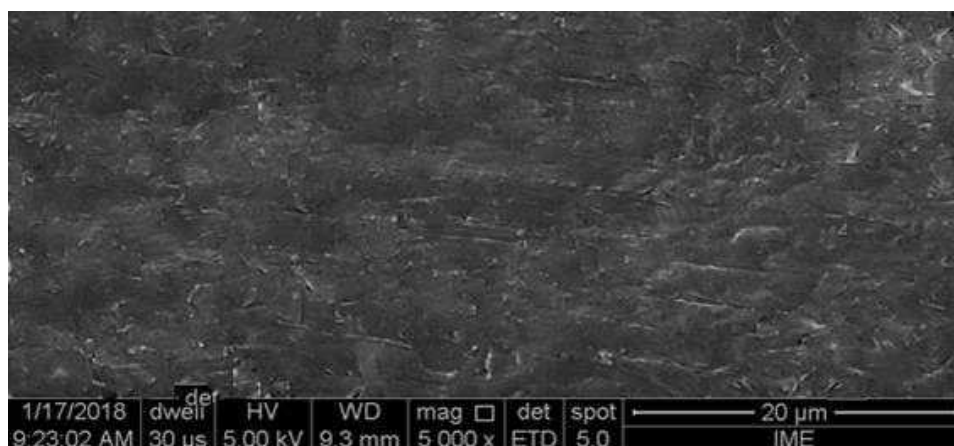


Figura 5.5 Imagem do microscópio eletrônico de varredura do propelente estabilizado com difenilamina

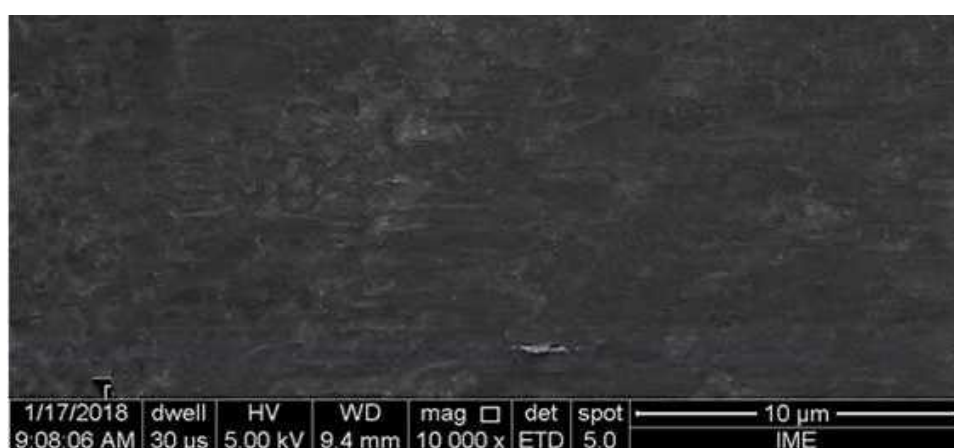


Figura 5.6 Imagem do microscópio eletrônico de varredura do propelente estabilizado com curcumina

5.8 RESULTADOS DO TESTE DE ESTABILIDADE ATRAVÉS DA ANÁLISE DA DEPLEÇÃO DO ESTABILIZANTE COM CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

A partir dos resultados da CLAE (Apêndice D) para os padrões de DPA, guaiacol e curcumina foram plotadas suas respectivas curvas de calibração (Figuras 5.7 a 5.9) com o propósito de validar os ensaios de depleção dos estabilizantes. Todas as curvas de calibração estão com o coeficiente de determinação (R^2) do

ajuste linear do modelo estatístico próximo de 100% e foram geradas a partir do software Origin® 6.0 SR4 *statistics program* (ORIGINLAB CORPORATION).

A tabela 5.20 mostra o resultado da diminuição máxima da área do pico de cada estabilizante para as amostras de propelente a base de NC sem estar envelhecida e envelhecida, relativamente, por 10 anos e por 15 anos.

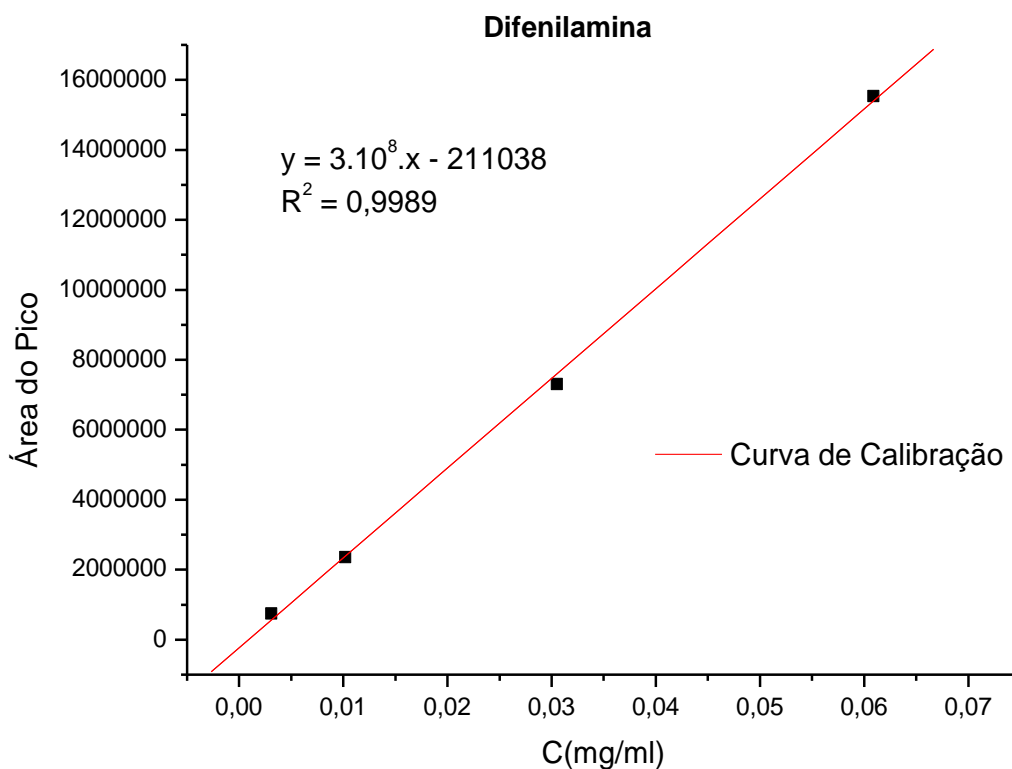


Figura 5.7 Curva de calibração para a difenilamina

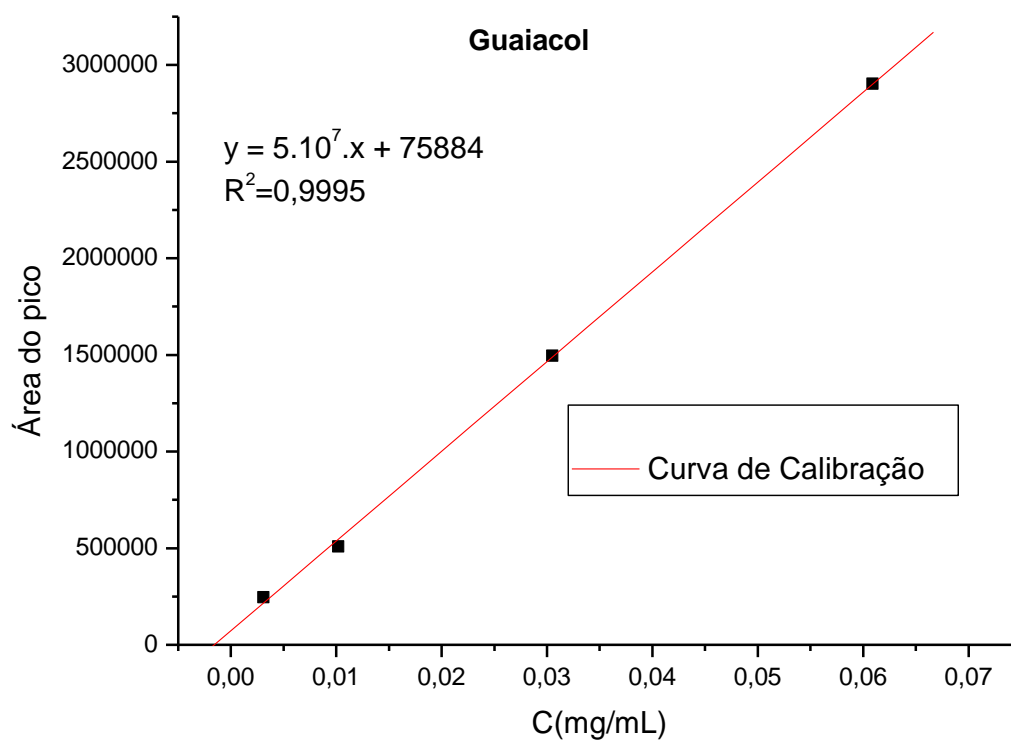


Figura 5.8 Curva de calibração do guaiaicol

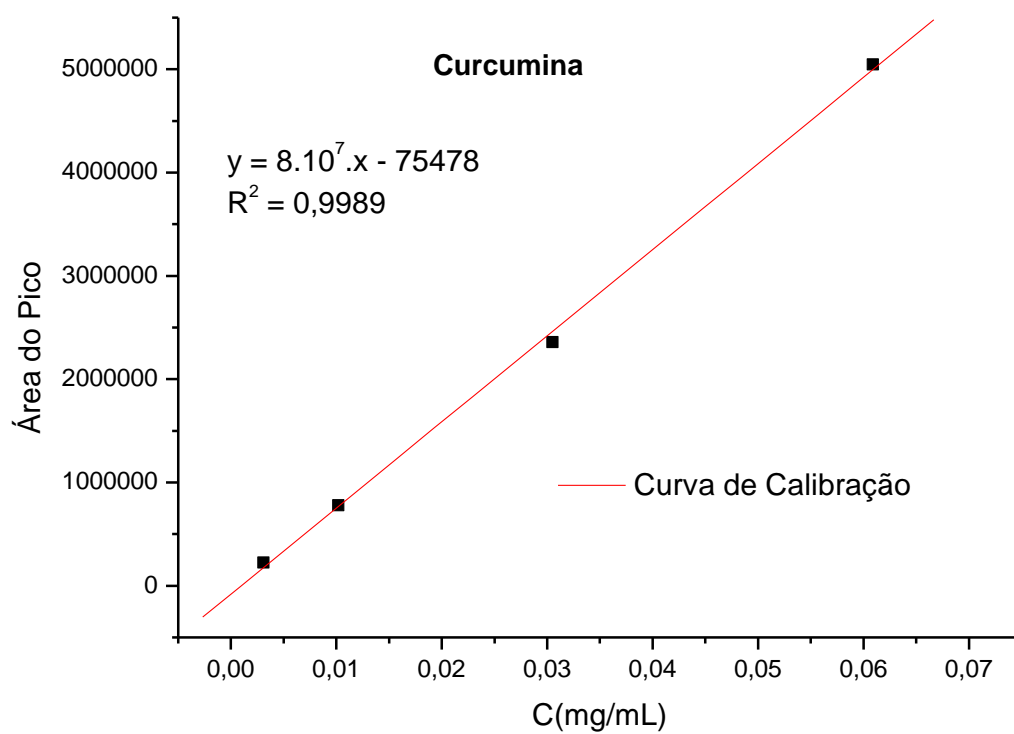


Figura 5.9 Curva de calibração da curcumina

Então, pelo critério adotado na norma AOP-48, a diminuição máxima deverá ser de 80,0% da concentração do estabilizante em relação à concentração inicial após o envelhecimento artificial. Portanto, os propelentes estabilizados com o guaiacol e sua combinação com o d-limoneno foram muito superiores aos demais, em consequência, essas amostras deverão apresentar maior tempo de armazenamento e segurança, do que o propelente de referência estabilizado com a DPA.

Tabela 5.20 Depleção da área do pico dos estabilizantes

Propelente	Envelhecimento	T _R	Área do pico	Pratos Teóricos	Fator de cauda	Diminuição máxima (%)
DPA	Normal	6,33	1843627	6095,97	0,98	-
	10 anos	6,32	1346854	6122,552	1,00	26,95%
	15 anos	6,31	459183	6148,41	0,98	75,09%
Curcumina	Normal	5,19	237349	3071,06	1,16	-
	10 anos	5,25	179288	3597,773	1,13	24,46%
	15 anos	5,27	104357	3641,82	1,14	56,03%
Guaiacol	Normal	2,82	394849	2728,12	1,24	-
	10 anos	2,82	347836	2557,12	2,02	11,91%
	15 anos	2,83	313226	2175,90	-	20,67%
CUR+DLIM	Normal	5,19	202496	3015,67	1,23	-
	10 anos	5,27	65517	3769,17	1,12	67,65%
	15 anos	5,28	34785	3909,68	1,12	82,82%
GUA+DLIM	Normal	2,82	348263	2611,66	1,27	-
	10 anos	2,83	263855	2521,95	-	24,24%
	15 anos	2,84	234037	1912,88	-	32,80%

A amostra de propelente estabilizado com a curcumina obteve um desempenho levemente superior ao propelente de referência para os primeiros 10 anos de envelhecimento e muito superior para os 15 anos de envelhecimento, fornecendo uma estabilização mais eficiente em longo prazo. Entretanto, o propelente a base de NC estabilizado com a mistura curcumina com d-Limoneno não foi aprovado nesse teste, se for considerado o mesmo critério estabelecido nos 10 anos para os 15 anos de envelhecimento, sugerindo que essa amostra foi ineficiente quanto à estabilização da NC, em relação à referência.

O segundo critério de estabilidade para o teste de depleção do estabilizante estabelece que para ser aprovado o propelente a base de NC deverá conter pelo menos 0,2% de estabilizante da concentração da amostra inicial após o seu envelhecimento. No caso, a concentração inicial referente ao propelente sem estar envelhecido. A última coluna da tabela 5.21 mostra a quantidade restante de estabilizante em relação à concentração inicial após o envelhecimento artificial. As concentrações das amostras de propelentes foram calculadas utilizando as curvas de calibração determinadas nas figuras 5.7 a 5.9, a partir da média de 3 (três) picos de ensaios diferentes sob o mesmo método cromatográfico. Os propelentes verdes foram todos aprovados pelo segundo critério do teste de depleção, destacando que os estabilizados com a curcumina e o guaiacol foram superiores ao propelente de referência com DPA, especialmente, o guaiacol que foi muito superior.

Os estabilizantes verdes combinados com o d-limoneno foram inferiores ao propelente de referência durante os primeiros 10 anos de envelhecimento, contudo, para os 15 anos de envelhecimento foram mais eficientes, quanto ao seu efeito estabilizador. Esse fato indica que a interação da mistura de estabilizantes foi funcional para maiores períodos de tempo. Então, esse resultado confirma que a teoria da sinergia dos estabilizantes entre fenóis e terpenos pode controlar a acidez da NC, diminuindo a sua taxa de degradação com o passar do tempo, enquanto os propelentes convencionais tendem a ficar instáveis e inseguros para o armazenamento em longo prazo, ou seja, neste ponto os propelentes verdes com a mistura de estabilizantes através da sua interação foram superiores aos tradicionais.

Pode-se enfatizar ainda, que o novo método de CLAE escolhido para as análises da depleção da concentração dos estabilizantes dos novos propelentes verdes foram rápidos, precisos e eficientes.

Tabela 5.21 Critério de estabilidade pela redução da concentração inicial

Propelente	Envelhecimento	Área do pico	C (mg/ml)	C (%)
DPA	Normal	1843627	6,85E-03	-
	10 anos	1346854	5,19E-03	75,82%
	15 anos	459183	2,23E-03	32,62%
Curcumina	Normal	237349	3,91E-03	-
	10 anos	179288	3,18E-03	81,44%
	15 anos	104357	2,25E-03	57,49%
Guaiacol	Normal	394849	6,38E-03	-
	10 anos	347836	5,44E-03	85,26%
	15 anos	313226	4,75E-03	74,41%
CUR+DLIM	Normal	202496	3,47E-03	-
	10 anos	65517	1,76E-03	50,72%
	15 anos	34785	1,38E-03	39,67%
GUA+DLIM	Normal	348263	5,45E-03	-
	10 anos	263855	3,76E-03	69,01%
	15 anos	234037	3,16E-03	58,06%

5.9 RESULTADOS NO CALORÍMETRO E DA ESTIMATIVA DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ESTABILIZANTES VERDES

O calor de combustão (ΔH_c) da curcumina foi determinado a partir da média de 3 (três) ensaios sob atmosfera de oxigênio e o valor encontrado foi de 10.282,70 kJ/mol (Tabela 5.22). Esse valor do ΔH_c para a curcumina ficou próximo do calculado pelo *ChemRTP* (Tabela 5.23), indicando que seus resultados estão equivalentes. Nota-se que essa congruência dos resultados preditos com os da literatura aconteceu em grande parte dos valores estimados.

Tabela 5.22 Determinação do ΔH_c da curcumina

Ensaio	Massa da amostra (g)	Pressão de Oxigênio (psi)	Aumento de temperatura observada ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (kJ/mol)	Erro em relação à média (%)
1º Ensaio	1,1800	8	3,43	10020,49	2,55%
2º Ensaio	0,51	16	0,54	10397,71	1,12%
3º Ensaio	0,51	19	1,52	10429,91	1,43%
ΔH_c médio=				10282,70	

O calor de explosão (ΔH_E) foi calculado a partir do método reportado por Fifer e Morris (1993), utilizando os valores do calor de combustão (ΔH_c) e do calor de formação (ΔH_f) encontrados na literatura. No entanto, com a curcumina foi utilizado o ΔH_c encontrado na prática com o calorímetro. Apesar dessa medida não ter sido feita nas mesmas condições experimentais, o erro em relação à média dos valores encontrados foi muito baixo, o que justifica o uso do ΔH_c médio calculado para a curcumina, contudo o ideal seria as mesmas condições para se calcular uma média do ΔH_c (Tabela 5.22).

O BO foi calculado para os estabilizantes tradicionais e verdes dessa pesquisa. O propelente a base de NC estabilizado com a curcumina (Tabela 5.23) possui o valor mais baixo e próximo do ideal, ou seja, quando a quantidade de oxigênio no propelente pode reagir completamente com o carbono e o hidrogênio até dióxido de carbono e água, que teoricamente seria o BO igual a zero. Então, teoricamente, o calor de explosão é aproveitado de maneira mais eficiente pelo propelente estabilizado com a curcumina, do que com a DPA, que é o propelente de referência.

Tabela 5.23 Resultados das estimativas das propriedades físico-químicas dos estabilizantes

Estabilizante	Peso Molecular (g/mol)	ΔH_f (calc.) (J/g)	ΔH_f (lit.) (J/g)	ΔH_C (calc.) (J/g)	ΔH_C (lit.) (J/g)	ΔH_E (calc.) (J/g)	ΔH_E (lit.) (J/g)	Bal. O ₂ (%)
DPA ¹	169,23	0,77	0,83	-36,56	-37,96	-11,37	-11,24	-278,91
2-NDPA ²	214,22	0,28	0,36	-27,98	-29,07	-6,60		-201,66
EC ³	268,36	0,38	0,41	-33,40	-35,13	-10,22	-9,97	-256,37
AK-II ⁴	226,28	0,66	0,47	-32,86	-32,72	-9,81	-9,63	-240,41
Curcumina	368,38	2,22		-26,79	-27,91	-8,55		-199,79
Guaiacol ⁵	112,14	2,89	2,75	-30,32	-32,01	-8,36		-228,29
Eugenol	164,2	1,72		-31,10		-10,26		-233,86
d-Limoneno ⁶	136,24	0,34	0,68	-42,78	-44,98	-13,18		-328,83

Fonte: 1, 4. (COX; PILCHER, 1970)

2. (CONTINEANU; MARCHIDAN, 1992)

3. (TAYLOR; HALL; THOMAS, 1947; LINSTROM; MALLARD, 2014)

5. (SHEN; LI; ZHOU, 2016)

6. (AUWERS; ROTH; EISENLOHR, 1910; LINSTROM; MALLARD, 2014)

5.10 RESULTADOS NA BOMBA MANOMÉTRICA

5.10.1 Estimação dos parâmetros balísticos

Ao todo se preparou 12 (doze) ensaios na bomba manométrica em duas etapas. Na primeira, as 6 (seis) primeiras amostras propelentes a base de NC foram produzidos no LME-IME, em 26/06/18, sendo 3 (três) ensaios com o propelente estabilizado com a DPA (referência) e 3 (três) com o propelente estabilizado com a curcumina, todos sem envelhecimento. A figura 5.10 exemplifica o primeiro ensaio com desta primeira etapa.

Na segunda etapa de ensaios, decorridos aproximadamente 10 meses de envelhecimento natural, em 30/04/19, foram efetuados os outros 6 (seis) ensaios restantes, 3 (três) com o propelente de referência e 3 (três) com o propelente estabilizado com o guaiacol, todos envelhecidos naturalmente. As amostras envelhecidas estabilizadas com guaiacol e DPA forneceram os valores dos parâmetros balísticos reduzidos em comparação com os primeiros ensaios, devido às reações de degradação da NC, entretanto, os propelentes podem ser comparados por terem sido fabricados na mesma data (RODRIGUES, 2005).

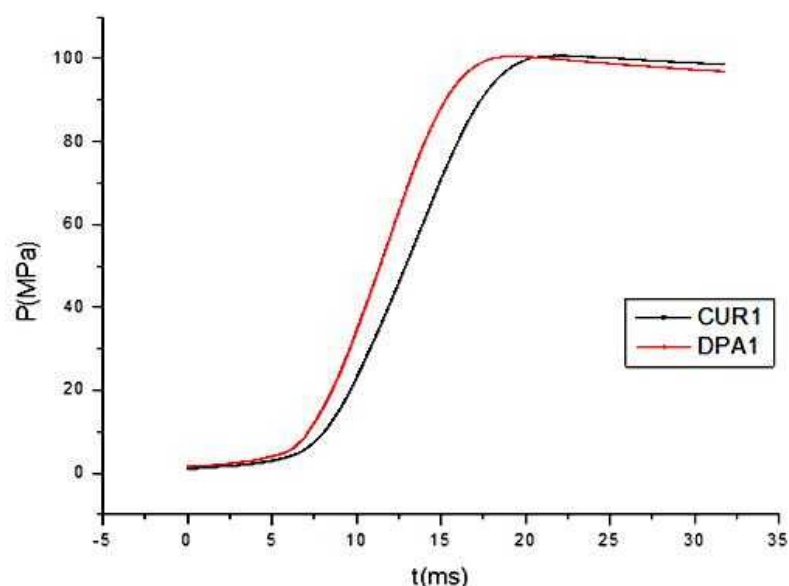


Figura 5.10 Primeiro ensaio na bomba manométrica com o propelente estabilizado com a curcumina na concentração de 1,0% em massa

Assim, a média dos dados de pressão (MPa) por tempo (ms) dos resultados obtidos na bomba manométrica serviram como entrada para um algoritmo em Scilab® (ENTERPRISES; OTHERS, 2012), que foi capaz de estimar os parâmetros balísticos pelo método estatístico de máximo verossimilhança, como força (F), covolume (η), o expoente e o coeficiente da lei de Saint Robert ($v = \beta \cdot P^\alpha$) e a variância do modelo (S^2), a partir dos pontos experimentais destas amostras, todas com concentração de 1,0% em massa (RODRIGUES, 2005; RODRIGUES; CASTIER; PEIXOTO, 2006). As figuras 5.11 e 5.12 mostram o ajuste dos pontos experimentais do propelente de referência e com a curcumina, respectivamente.

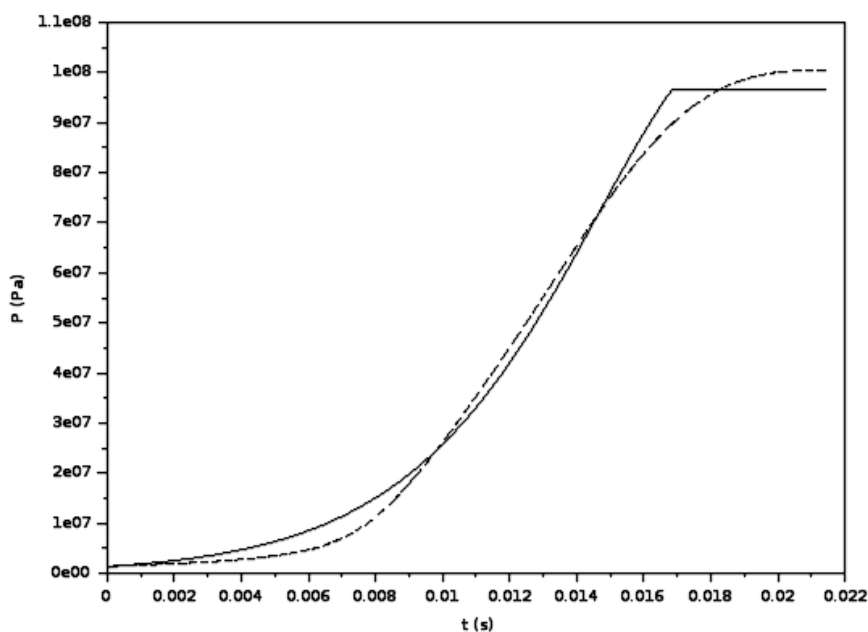


Figura 5.11 Ajuste dos parâmetros balísticos da amostra estabilizada com curcumina

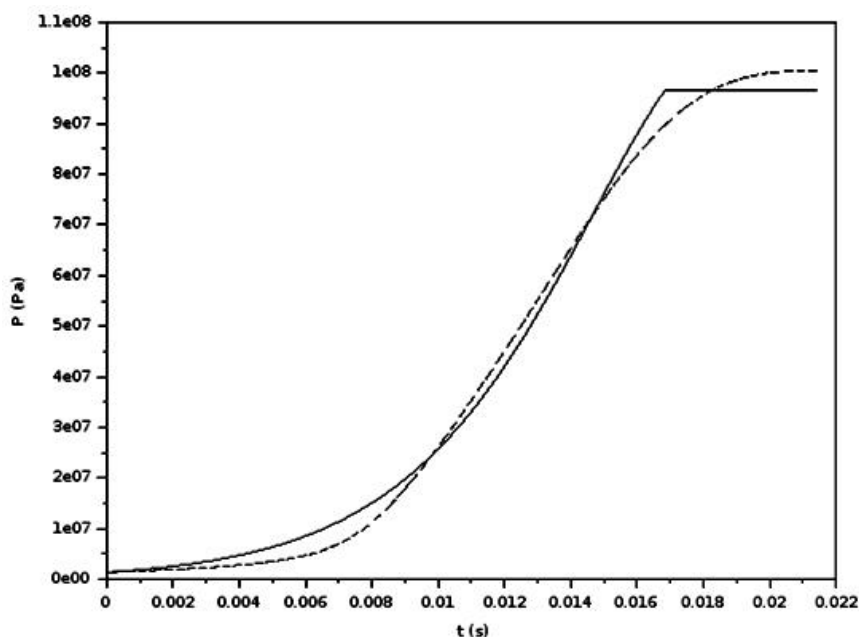


Figura 5.12 Ajuste dos parâmetros balísticos da amostra estabilizada com difenilamina

De forma semelhante, o mesmo método foi utilizado para o propelente à base de NC estabilizado com o guaiacol e a figura 5.13 exhibe esse ensaio na bomba manométrica. As figuras 5.14 e 5.15 ilustram o ajuste dos pontos experimentais pelo modelo estatístico.

A estimativa dos parâmetros balísticos foi apresentada na tabela 5.24 e para as amostras envelhecidas na tabela 5.25. Pode-se notar que os parâmetros estimados, como os coeficientes α e β da lei de queima de Saint Robert, o covolume (η), a força do propelente (F) e a variância do modelo estatístico (S^2) são praticamente constantes e não há uma grande diferença nos coeficientes da cinética de queima, covolume e da força entre a pólvora estabilizada com DPA, curcumina e com o guaiacol, o que sugere apenas um ajuste nas dimensões dos grãos de propelente, possivelmente, uma alteração na espessura do grão do propelente estabilizado com curcumina e com o guaiacol, de modo a corrigir o atraso e a rapidez relativa entre as curvas. Então, estes propelentes podem ser modificados no seu fator de forma, por exemplo, com a produção de grãos com maior espessura com intenção de alterar este efeito.

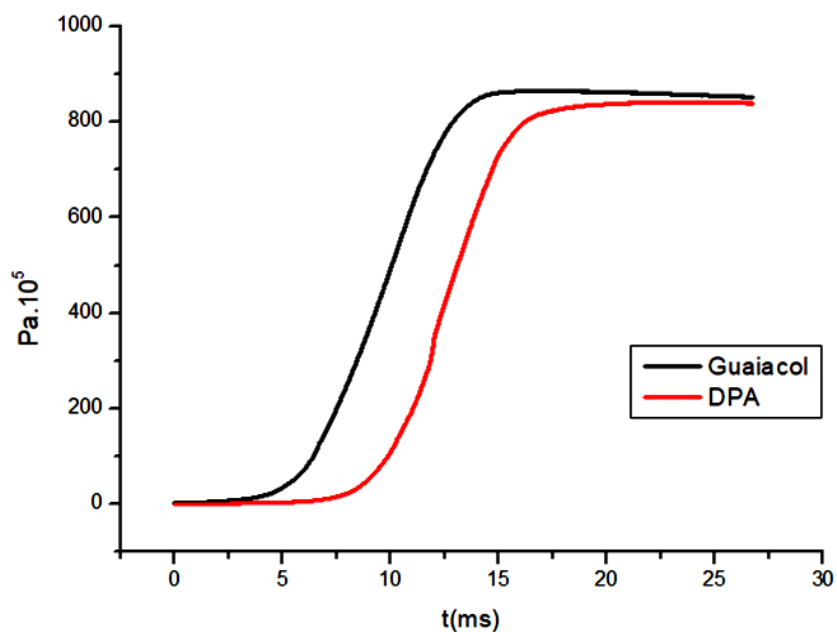


Figura 5.13 Primeiro ensaio na bomba manométrica com o propelente envelhecido estabilizado com o guaiacol na concentração de 1,0% em massa

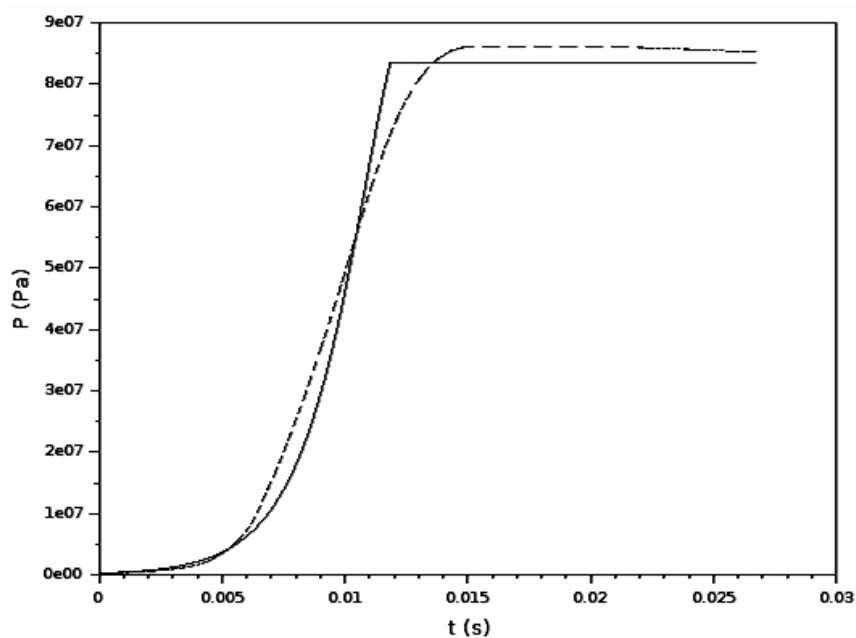


Figura 5.14 Ajuste dos parâmetros balísticos do propelente envelhecido com guaiacol

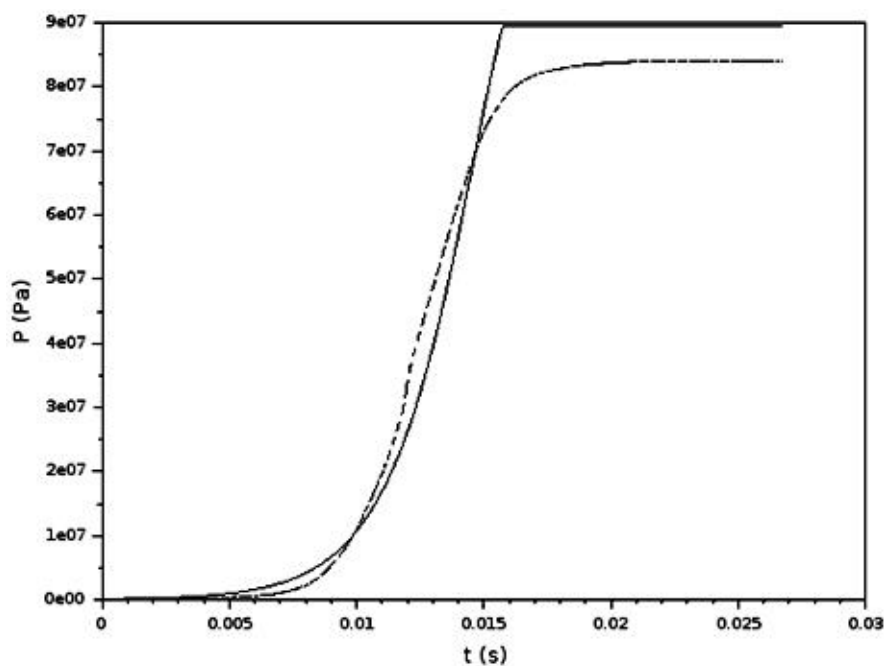


Figura 5.15 Ajuste dos parâmetros balísticos do propelente envelhecido estabilizado com difenilamina

Tabela 5.24 Estimativa dos parâmetros balísticos do propelente estabilizado com a curcumina não envelhecido

Propelente	α (m/s)	β (Pa) ^{α}	η (m ³ /kg)	F (J/kg)	S ² (variância)
Curcumina	$0,96354 \pm 5.10^{-5}$	$2,77.10^{-9} \pm 4.10^{-11}$	$0,00096 \pm 7.10^{-5}$	$9.10^5 \pm 1.10^{-5}$	$7,953.10^{12}$
DPA	$0,96580 \pm 5.10^{-5}$	$2,93.10^{-9} \pm 4.10^{-11}$	$0,00095 \pm 7.10^{-5}$	$9.10^5 \pm 1.10^{-5}$	$7,774.10^{12}$

Tabela 5.25 Estimativa dos parâmetros balísticos do propelente estabilizado com o guaiacol envelhecido

Propelente	α (m/s)	β (Pa) ^{α}	η (m ³ /kg)	F (J/kg)	S ² (variância)
Guaiacol	$1,0140 \pm 10^{-4}$	$2,6.10^{-9} \pm 10^{-10}$	$0,0010 \pm 10^{-4}$	751225 ± 2.10^5	$1,482.10^{13}$
DPA	$1,0001 \pm 10^{-4}$	$2,689.10^{-9} \pm 10^{-10}$	$0,0010 \pm 10^{-4}$	806377 ± 2.10^5	$2,554.10^{13}$

5.10.2 Vivacidade relativa

A vivacidade é a primeira derivada da curva de pressão e caracteriza a queima de um propelente. Os resultados da vivacidade relativa (Tabela 5.26) identificam o atraso do propelente à base de NC estabilizado com a curcumina em relação ao propelente estabilizado com a DPA (referência). A figura. 5.16 mostra as curvas de vivacidade relativa dos propelentes estabilizados com curcumina e a referência, exibindo valores menores porque os dados experimentais de pressão foram levemente superiores ao propelente de referência.

Tabela 5.26 Vivacidades relativas referentes aos ensaios com propelentes estabilizados com difenilamina e curcumina

	DPA1	CUR1		DPA2	CUR2		DPA3	CUR3	
Pressão [MPa]	dp/dt [MPa/ms]	dp/dt [MPa/ms]	Diferença relativa a DPA (%)	dp/dt [MPa/ms]	dp/dt [MPa/ms]	Diferença relativa a DPA (%)	dp/dt [MPa/ms]	dp/dt [MPa/ms]	Diferença relativa a DPA (%)
7	3,87	3,46	10,59	4,22	3,08	9,72	2,86	2,92	14,34
14	7,01	6,34	5,85	7,69	7,30	5,33	6,34	6,17	6,47
21	8,76	8,15	4,68	9,90	8,29	4,14	8,50	8,19	4,82
28	10,27	8,86	3,99	11,24	9,03	3,62	9,93	9,12	4,13
35	10,98	9,25	3,73	12,04	9,66	3,41	10,71	9,62	3,83
35 - 70	11,55	9,84	3,55	12,79	10,08	3,21	11,47	10,17	3,57
70 - 100	4,92	4,26	8,33	5,05	4,71	8,12	4,83	4,79	8,49

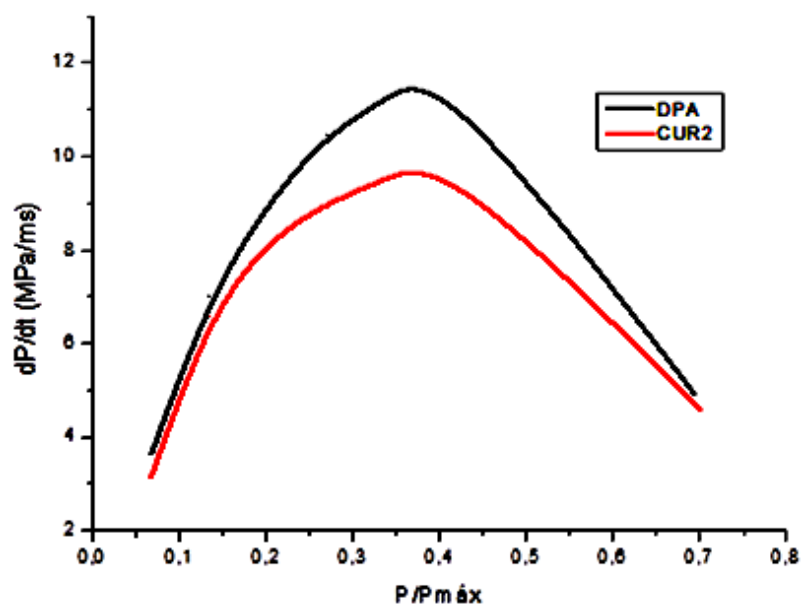


Figura 5.16 Vivacidades relativas referentes aos ensaios com propelentes de difenilamina e curcumina

De forma semelhante, à mesma análise da vivacidade relativa (Tabela 5.27) foi realizada com o propelente estabilizado com o guaiacol envelhecido. As colunas dos valores de vivacidade já representam as médias dos 3 (três) ensaios com as amostras. A figura 5.17 mostra as curvas de vivacidade relativa da amostra e da referência. Nota-se nesse caso que o propelente de referência foi mais lento do que o propelente com guaiacol, sugerindo, novamente, o ajuste das dimensões do grão do propelente estabilizado com guaiacol, o que deverá corrigir essa rapidez com relação à referência.

Tabela 5.27 Vivacidades relativas referentes aos ensaios com propelentes estabilizados com difenilamina e guaiacol

Pressão [MPa]	DPA	GUA	Diferença relativa à DPA
	dp/dt [MPa/ms]	dp/dt [MPa/ms]	
7	4,88	6,63	26,4%
14	7,42	10,28	27,8%
21	9,11	12,05	24,4%
28	10,48	13,05	19,7%
35	11,78	14,29	17,6%
35 – 70	12,78	15,04	15,0%
70 – 100	2,65	5,38	50,7%

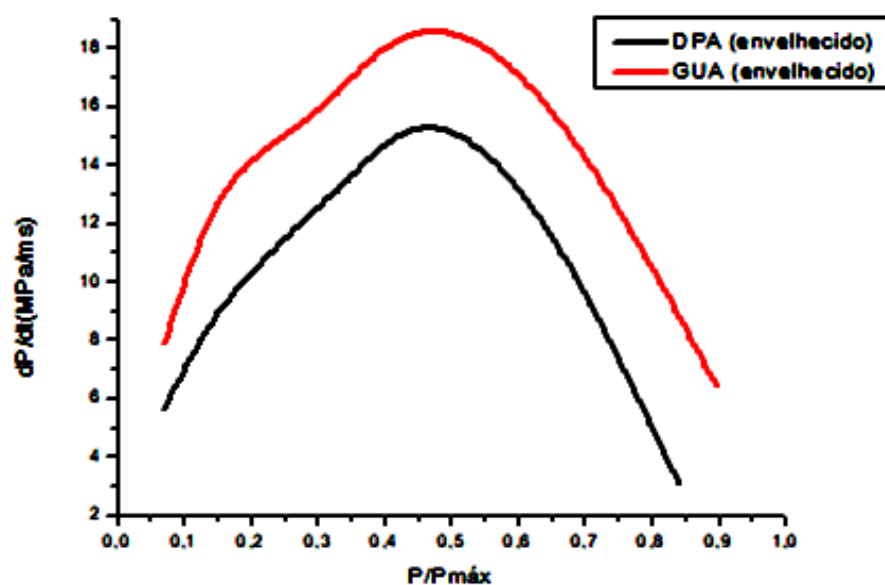


Figura 5.17 Vivacidades relativas referentes aos ensaios com propelentes de difenilamina e guaiacol

6 CONCLUSÕES

O propelente verde é uma iniciativa na área de materiais energéticos para extinguir o uso de substâncias utilizadas nos propelentes suspeitas de serem nocivas ao homem e ao meio-ambiente. Essa pesquisa evidenciou esta questão preocupante com os estabilizantes tradicionalmente empregados em propelentes de base simples (BS) e seus produtos da degradação com a nitrocelulose (NC), priorizando formulações de maior vida útil, devido a melhor estabilidade química, do que as usualmente empregadas pelas Forças Armadas.

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que os propelentes verdes estabilizados com a curcumina, o guaiacol e sua mistura com o d-limoneno são viáveis em substituir a DPA como estabilizante de propelentes. A mistura dos estabilizantes verdes entre o guaiacol e o óleo de cravo também se mostrou viável e superior a EC, contudo, sua estabilidade não foi estudada nesta pesquisa. Todas essas amostras foram aprovadas nos testes de estabilidade, inclusive, com resultados quantitativos melhores do que o propelente de referência. Com relação à estimativa dos parâmetros balísticos, o propelente estabilizado com a curcumina foi ligeiramente mais lento do que o propelente de referência e o guaiacol mais rápido. Isso poderá ser corrigido com ajuste das dimensões do grão de propelente, especialmente na espessura, o que deverá ajustar sua velocidade de combustão, proporcionalmente, ao propelente de referência estabilizado com DPA. Entretanto, uma avaliação da toxicidade destes novos estabilizantes e dos seus produtos de degradação será prudente devido aos resultados *in silico*, onde se verificou que o guaiacol e seus produtos derivados sugeridos possuem potencial CMR, enquanto o d-limoneno e os produtos derivados sugeridos da curcumina mostraram potencial ecotóxico. A análise da ecotoxicidade com os resultados da predição dos organismos bioindicadores mostram o quanto estes compostos serão nocivos ao meio-ambiente no caso de um descarte no meio aquático, especialmente, no caso dos propelentes estabilizados com a DPA, a EC e do d-limoneno.

A escolha do estabilizante verde considerou como requisito que a estrutura química das moléculas promissoras não possuísse grupos funcionais, os quais dariam origem aos grupos nitrosos nos seus derivados, especialmente, pela ureia e aminas secundárias. Os *softwares* de predição da toxicidade demonstraram que isso

não é uma condição suficiente, e sim necessária para formação de produtos derivados sem potencial CMR, como no caso do guaiacol, cujos produtos derivados sugeridos, como o 4-nitro-guaiacol e o 6-nitro-guaiacol, são potencialmente carcinogênicos. Destaca-se a importância dessa ferramenta na tomada de decisão quanto à substituição de uma substância na formulação de um propelente, pois, atualmente, é indispensável à preocupação com o meio-ambiente, como também, as pessoas que manipulam tais substâncias na indústria.

As análises de estabilidade com diversas técnicas e equipamentos em conjunto demonstraram sua importância e complementaridade, sendo fundamentais no desenvolvimento de um propelente, visto que, o propelente estabilizado com a mistura de curcumina e d-limoneno não foi aprovado no teste de depleção do estabilizante, embora aprovado nos demais. Esse fato confirma que somente o ensaio de estabilidade com o MFC não é suficiente para aprovar um propelente e que deverão ser acrescentados os demais ensaios de estabilidade para conclusão sobre a condição real de um propelente. Destaca-se ainda que foi criada uma metodologia de análise em CLAE para esses novos materiais energéticos, eficaz, rápida, precisa e capaz de julgá-los perante os critérios de estabilidade da AOP-48, com o teste de depleção da concentração do estabilizante.

A interação sinérgica da mistura de estabilizantes foi mais efetiva no propelente estabilizado com a mistura do guaiacol e o d-limoneno em todos os ensaios de estabilidade, sendo os resultados quantitativos melhores do que o propelente de referência. Esse fato indica ser verdadeira a hipótese de que um sistema entre fenóis e terpenos poderia mitigar a acidez durante a degradação da NC e diminuir a sua velocidade de degradação durante o envelhecimento do propelente.

A falta de dados de algumas substâncias dessa pesquisa mostra a escassez de material publicado sobre o assunto e fortalece a necessidade de mais estudos sobre a toxicidade e ecotoxicidade de materiais energéticos para se preencher esta lacuna na literatura científica, especialmente, associados ao uso de *softwares* de predição toxicológica. Sobre esse conteúdo, nesse trabalho foi possível mostrar que a contaminação por seres humanos pela DPA, 2-NDPA, NNDPA e as pólvoras BS estabilizadas com curcumina e DPA, com 1,0% em massa, não ocorrerá pelas vias aéreas, pois as células pulmonares não foram afetadas nos testes de citotoxicidade.

Finalmente, essa pesquisa poderia ser vista como uma metodologia para descoberta de novos estabilizantes sem a formação de derivados tóxicos ao homem e ao meio-ambiente, pois existem várias possibilidades que não foram exploradas, como o óleo de cravo, os derivados da ionona e do tocoferol e outros terpenos.

7 PERSPECTIVAS

No presente trabalho foram apresentados estudos inéditos sobre novos estabilizantes de propelentes a base de NC e a sinergia da mistura entre terpenos e fenóis com objetivo de retardar a degradação da NC durante seu armazenamento. Os resultados sugerem que os propelentes estabilizados com a curcumina, o guaiacol e o óleo de cravo foram promissores. Além disso, a mistura de estabilizantes entre o guaiacol e o d-limoneno se apresentou promissora para a fabricação de um lote piloto na indústria, onde o próximo passo depois de sua produção seria a realização dos testes de compatibilidade e de campo, sendo superior aos estabilizantes tradicionais quanto a estabilidade, de modo a se concretizar a entrega de um novo produto. Entretanto, essa inédita mistura apresentou potencial CMR nos *softwares* de toxicidade *in silico*, o que eleva a importância da continuidade dos estudos de toxicidade *in vivo* e ecotoxicidade dos propelentes verdes envelhecidos e não envelhecidos.

A caracterização dos produtos de degradação dos novos estabilizantes e suas concentrações com o passar do tempo de envelhecimento seriam novas etapas desta pesquisa, o que deixaria mais eficiente o estudo da toxicidade dos propelentes verdes. Então, o mais adequado seria iniciar o estudo em Cromatografia de Camada Delgada (CCD) e a separação das fases em uma coluna com os propelentes envelhecidos e não envelhecidos. Em consequência, o método de separação estaria perto do ideal para a utilização da Cromatografia Líquida de Média Pressão (MPLC) no Instituto de Defesa Química, Biológica, Nuclear e Radiológica do Exército (IDQBNR). Esse equipamento tem a capacidade de separar as frações contidas no propelente em diferentes tubos de ensaio, utilizando a absorvância de cada substância na mistura.

Quanto ao estudo do impacto ambiental também se poderia investigar os materiais persistentes o solo dos novos propelentes verdes e se verificar a possibilidade de permeação dos compostos derivados da degradação da NC.

Finalmente, os estudos realizados podem servir de ponto de partida para a proposição de outros estabilizantes verdes e suas misturas com terpenos, particularmente, para propelentes de base dupla (BD), pois esta pesquisa associa a economia das Forças Armadas em razão da vida útil mais prolongada dos novos

propelentes, como também, à prevenção com o meio-ambiente, quanto à exposição por substâncias suspeitas de serem nocivas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELALEEM, E. A. *et al.* Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography and High-Performance Thin-layer Liquid Chromatography Methods for Simultaneous Determination of Theophylline, Guaifenesin and Guaifenesin Impurity (Guaicol) in Their Bulk Powders and in Dosage Form. **J Chromatogr Sci**, v. 56, n. 9, p. 846–852, 2018.

AFFONSO, R. da S. *et al.* Chemical and Biological Aspects of the Essential Oil of Indian Cloves. **Rev Virtual Quím**, v. 4, n. 2, p. 146–161, 2012.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological profile for n-nitrosodiphenylamine**. Atlanta, Georgia, USA: 2017. 113 p. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp16.pdf>. Acesso em: 19 mar. 2019.

AHMED, S. A.; GOGAL JR, R. M.; WALSH, J. E. A new rapid and simple non-radioactive assay to monitor and determine the proliferation of lymphocytes: an alternative to [3H] thymidine incorporation assay. **J Immunol Methods**, v. 170, n. 2, p. 211–224, 1994.

ALMEIDA, A. **Estudo da contaminação por metais pesados em área de destruição de munição**. 2010. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

ANDRADE, J. *et al.* Estudo da cinética de consumo do estabilizante 2NDPA no propelente base dupla. **Ecl Quim**, v. 32, n. 4, p. 7–12, 2007.

ANTCZAK, P. *et al.* Molecular Toxicity Identification Evaluation (mTIE) Approach Predicts Chemical Exposure in *Daphnia magna*. **Environ Sci Technol**, v. 47, n. 20, p. 11747–11756, 2013.

APATOFF, J. B.; NORWITZ, G. **Role of Diphenylamine as a Stabilizer in Propellants; Analytical Chemistry of Diphenylamine in Propellants (A Survey Report)**. Nº FA-T73-12-1. Philadelphia, PA, USA: Frankford Arsenal, 1973. 43 p. Disponível em: <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/783499.pdf>. Acesso em: 17 set. 2019.

ARAUJO, M. E. *et al.* Os Compostos N-Nitroso e o Cancro. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, v. 79, p. 30–34, dez. 2000.

AUWERS, K.; ROTH, W. A.; EISENLOHR, F. Verbrennungswärmen von Terpenen und Styrolen. **Justus Liebigs Ann Chem**, v. 373, n. 3, p. 267–290, 1910.

BARRETT, G. R. **Stabilized nitrocellulose composition**. Merrimac Chemical Company, of Woburn, Massachusetts, a Corporation of Massachusetts. U.S. Patent Nº 1,720,992. Depósito: 21 nov. 1927. Concessão: 16 Jul 1929.

BENFENATI, E.; MANGANARO, A.; GINI, G. VEGA-QSAR: AI inside a platform for predictive toxicology. *In: PAI2013 - Popularize artificial intelligence*. Italia: Associazione Italiana per l'Intelligenza Artificiale, 2013. p. 21-28.

BENIGNI, R.; BOSSA, C.; JELIAZKOVA, N.; NETZEVA, T. and WORTH, A. **The Benigni/Bossa rulebase for mutagenicity and carcinogenicity – a module of Toxtree**. (JRC Scientific and Technical Reports). Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2008. 68 p. Disponível em: <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC43157/eur%20report%20benigni%20130208%20final.pdf>. Acesso em: 17 set. 2019.

BENIGNI, R.; BOSSA, C.; TCHEREMENSKAIA, O. Nongenotoxic Carcinogenicity of Chemicals: Mechanisms of Action and Early Recognition through a New Set of Structural Alerts. **Chem Rev**, v. 113, n. 5, p. 2940–2957, 2013.

BOHN, M. A. Kinetic modelling of the concentrations of the stabilizer DPA and some of its consecutive products as function of time and temperature. **J Therm Anal Cal**, v. 65, n. 1, p. 103–120, 2001.

BOHN, M. A. NC-based energetic materials - stability, decomposition, and ageing. *In: 3rd Nitrocellulose Symposium*, 2007, AWE, Aldermaston, England. AWE, Aldermaston, England: 3rd Nitrocellulose Symposium, 2007.

BOHN, M. A. Prediction of equivalent time-temperature loads for accelerated ageing to simulate preset in-storage ageing and time-temperature profile loads. *In: 40th International Annual Conference of ICT*, 2009. p. 23–26.

BOHN, M. A.; VOLK, F. Aging Behavior of Propellants investigated by heat generation, stabilizer consumption, and molar mass degradation. **Propellants Explos Pyrotech**, v. 17, n. 4, p. 171–178, 1992.

BRIONES, Tétis do Vale Pereira Nascimento **Novos critérios para avaliação da vida útil de propelentes de base dupla empregados em motores de foguete**. 2017 Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de

Janeiro, 2017.

BULICH, A. A.; GREENE, M. W.; ISENBERG, D. L. Reliability of the bacterial luminescence assay for determination of the toxicity of pure compounds and complex effluents. **Aquatic Toxicology and Hazard Assessment**, p.338-347, 1981.

CASSANO, A. *et al.* CAESAR models for developmental toxicity. **Chem Cent J**, v. 4, n. Suppl 1, p. S4, 2010.

CHRISTODOULATOS, C.; SU, T.-L.; KOUTSOSPYROS, A. Kinetics of the Alkaline Hydrolysis of Nitrocellulose. **Water Environ Res**, v. 73, n. 2, p. 185–191, 2006.

CONTINEANU, I.; MARCHIDAN, D. I. The enthalpies of combustion and formation of 2-nitrodiphenylamine and 2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitrodibenzyl. **Rev Roum Chim**, v. 37, n. 11–12, p. 1385–1387, 1992.

COX, J. D.; PILCHER, G. **Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds**. London, New York: Academic Press, 1970. xi, 643 p

CURTIS, N. J. Isomer distribution of nitro derivatives of diphenylamine in gun propellants: Nitrosamine Chemistry. **Propellants Explos Pyrotech**, v. 15, n. 5, p. 222–230, 1990.

CURTIS, N. J.; ROGASCH, P. E. Determination of Derivatives of Diphenylamine in Australian Gun Propellants by high performance liquid chromatography. **Propellants Explos Pyrotech** [S.I.], v. 12, n. 5, p. 158-163, 1987.

DE KLERK, W. P. C. Assessment of Stability of Propellants and Safe Lifetimes. **Propellants Explos Pyrotech**, v. 40, n. 3, p. 388–393, 2015.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. RS, Brasil: EDIPUCRS, 2007, 60 p.

DEGRAEVE, G. M. *et al.* Effects of naphthalene and benzene on fathead minnows and rainbow trout. **Arch Environ Contam Toxicol**, v. 11, n. 4, p. 487–490, 1982.

DEJEAIFVE, A.; BERTON, V.; DOBSON, R. **Stabilized nitrocellulose-based propellant composition**. International Application Published Under the Patent

Cooperation Treaty (PCT). International Publication Number WO 2015/049286 A9.
Depósito: 1 out. 2014. Concessão: 18 ago. 2016.

DEPARTMENT OF DEFENSE USA. **MIL-STD-286C – Military Standard Propellants, Solid: sampling, examination and testing**, USA, p. 416. 2010.

DOBSON, R. *et al.* Novel stabilisers for nitrocellulose-based propellants. *In: 7th Nitrocellulose Symposium*, Montreal, Canada. p. 1–26, 2016.

DRZYZGA, O. Diphenylamine and derivatives in the environment: A review. **Chemosphere**, v. 53, n. 8, p. 809–818, 2003.

EKINS, S. **Computational Toxicology: Risk Assessment for Chemicals**. John Wiley & Sons, 2018. 432 p.

ENTERPRISES, S.; OTHERS. Scilab: Free and Open Source software for numerical computation. **Scilab Enterprises, Orsay, France**, v. 3, 2012.

ERICKSON, J. *et al.* **Non-toxic percussion primers and methods of preparing the same**. Alliant Techsystems Inc., Minneapolis, MN (US). US Patent 8,202,377. Depósito: 9 fev. 2007. Concessão: 19 jun. 2012.

EULA, B.; BARBARA, C. **Patty's Toxicology**. 6^a ed. John Wiley & Sons, 2012. 6200 p.

EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. Guidance on information requirements and chemical safety assessment: QSARs and grouping of chemicals. **Guidance for the implementation of REACH**, v. R.6, n. May, p. 134, 2008.

EUROPEAN UNION. **Regulation (EC) No 1907/2006 of the european parliament and of the council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH)**, Official Journal of the European Union, L. 396, Dec, 2006. Disponível em: <http://www.wipo.int/edocs/lexdocs/laws/en/eu/eu090en.pdf>. Acesso em: 17 set. 2019.

EXÉRCITO BRASILEIRO. **NEB/T M 230 – Pólvoras – Estabilidade Química – Prova de Bergmann-Junk a 120°C e 132°C**, p. 6, 1987b.

EXÉRCITO BRASILEIRO. **Manual Técnico T9-1903 – Armazenamento**,

Conservação, Transporte e Destruição de Munições, Explosivos e Artíficos, p. 127, 2007a.

EXÉRCITO BRASILEIRO. **NEB/T M 231 – Pólvoras – Estabilidade Química – Prova Alemã a 120°C e 134,5°C – Método Ensaio**, p. 6, 1987c.

EXÉRCITO BRASILEIRO. **NEB/T M 232 – Pólvoras – Estabilidade Química – Prova de Armazenamento a 100°C**, p. 4, 1987a.

EXÉRCITO BRASILEIRO. **NEB/T M 255 – Propelentes a Base de Nitrocelulose – Determinação da Estabilidade Química por Microcalorimetria – Método de Ensaio**, p. 9, 2007b.

FELIPE, L. O.; BICAS, J. L. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Quím Nova Esc**, v. 39, n. 2, p. 120-130 2017.

FERRARI, T. *et al.* Mining toxicity structural alerts from SMILES: A new way to derive Structure Activity Relationships. *In: Computational Intelligence and Data Mining (CIDM)*, 2011 IEEE Symposium On, 2011, Paris, France. Paris, France: IEEE, 2011. p. 120–127.

FIFER, R. A.; MORRIS, J. B. **Techniques for the Estimation of Heats of Explosion (HEX) Using Thermochemical Codes**. Army Research Laboratory. 1993. 56p. Disponível em: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.859.9246&rep=rep1&type=pdf>. Acesso em: 20 nov. 2018.

FLIGNER, M. A.; VERDUCCI, J. S.; BLOWER, P. E. A Modification of the Jaccard–Tanimoto Similarity Index for Diverse Selection of Chemical Compounds Using Binary Strings. **Technometrics**, v. 44, n. 2, p. 110–119, 2002.

FOOD INGREDIENTS BRAZIL. Dossiê Óleos. [online] n. 31, 2014. Disponível em: <http://www.revista-fi.com/materias/416.pdf>. Acesso em: 22 ago. 2019.

FRYŠ, O. *et al.* Utilization of new non-toxic substances as stabilizers for nitrocellulose-based propellants. **Propellants Explos Pyrotech**, v. 36, n. 4, p. 347–355, 2011.

GOODALL, C. M. *et al.* Toxicity and oncogenicity of nitrosomethylaniline and nitrosomethylcyclohexylamine. **Toxicol Appl Pharmacol**, v. 17, n. 2, p. 426–432,

1970.

GRINDLAY, J. W.; JEACOCKE, G. J.; HOWIESON, A. R. **The Stability of Colloidal Propellants**: Part 6. Resorcinol as a Propellant Stabiliser. Appendix: The Determination of Resorcinol. Nº ERDE-26/R/62-PT-6. 1962. 42p. Disponível em : <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a474283.pdf>. Acesso em: 17 set. 2019.

GUEDES, Jair do Nascimento. **Diagnóstico e estudo da variabilidade espacial da contaminação por metais pesados em solos e águas superficiais de área de destruição de munição**. 2009. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2009.

HALDER, M. E.; LOSTIA, A.; KIENZLER, A. **European Union Reference Laboratory for alternatives to animal testing - EURL ECVAM**. European Commission, 2018.

HANSEN, K. *et al.* Benchmark Data Set for in Silico Prediction of Ames Mutagenicity. **J Chem Inf Model**, v. 49, n. 9, p. 2077–2081, 2009.

HARTMAN, K. O.; MORTON, J. W. **Alkoxy substituted aromatic stabilizers for crosslinked CMDDB propellant**. Hercules Incorporated, Wilmington, Del. Depósito: 5 abr. 1974. Concessão: 10 nov. 1981.

HELMA, C. *et al.* Data mining and machine learning techniques for the identification of mutagenicity inducing substructures and structure activity relationships of noncongeneric compounds. **J Chem Inf Comput Sci**, v. 44, n. 4, p. 1402–1411, 2004.

HELMA, C. Lazy structure-activity relationships (lazar) for the prediction of rodent carcinogenicity and Salmonella mutagenicity. **Mol Divers**, v. 10, n. 2, p. 147–158, 2006.

HUFF, J. E. *et al.* Multiple-site carcinogenicity of benzene in Fischer 344 rats and B6C3F1 mice. **Environ Health Perspect**, v. 82, p. 125-163, 1989.

JAYAPRAKASHA, G. K.; JAGAN MOHAN RAO, L.; SAKARIAH, K. K. Improved HPLC method for the determination of curcumin, demethoxycurcumin, and bisdemethoxycurcumin. **J Agric Food Chem**, v. 50, n. 13, p. 3668–3672, 2002.

JIANG, L.; WANG, W.; XU, Y. S. Theoretical investigation of the NO(3) radical

addition to double bonds of limonene. **Int J Mol Sci**, v. 10, n. 9, p. 3743–3754, 2009.

JOHNSTON, B. D.; DEMASTER, E. G. Suppression of nitric oxide oxidation to nitrite by curcumin is due to the sequestration of the reaction intermediate nitrogen dioxide, not nitric oxide. **Nitric Oxide**, v. 8, n. 4, p. 231–234, 2003.

KALF, G. F.; SNYDER, C. A. Recent Advances in the Metabolism and Toxicity of Benzene. **Crit Rev Toxicol**, v. 18, n. 2, p. 141–159, 1987.

KANSAS, L.; ROBERTSON, D. Analysis of 2-Nitrodiphenylamine and its Major Derivatives in double and triple base propellants. **Propellants Explos Pyrotech**, v. 19, n. 4, p. 171–173, 1994.

KAZIUS, J.; MCGUIRE, R.; BURSI, R. Derivation and Validation of Toxicophores for Mutagenicity Prediction. **J Med Chem [S.I.]**, v. 48, p. 312–320, 2005.

KROFLIČ, A.; GRILC, M.; GRGIĆ, I. Unraveling Pathways of Guaiacol Nitration in Atmospheric Waters: Nitrite, A Source of Reactive Nitronium Ion in the Atmosphere. **Environ Sci technol [S.I.]**, v. 49, p. 9150–9158, 2015.

KRUMLINDE, P. *et al.* Synthesis and Characterization of Novel Stabilizers for Nitrocellulose-Based Propellants. **Propellants Explos Pyrotech**, v. 42, n. 1, p. 78–83, 2017.

LANGLET, A. *et al.* New ingredients in nitrocellulose based propellants. *In*: The Swedish Section for Detonics and Combustion; 4th International Disposal Conference, 2006, Linköping University Electronic Press; Linköpings Universitet, 2006. 2 p.

LAVOIE, E. J. *et al.* Carcinogenicity of quinoline, 4-and 8-methylquinoline and benzoquinolines in newborn mice and rats. **Food chem toxicol**, v. 26, n. 7, p. 625–629, 1988.

LEBLANC, G. A. Acute toxicity of priority pollutants to water flea (*Daphnia magna*). **Bull Environ Contam Toxicol**, v. 24, n. 1, p. 684–691, 1980.

LEUNGSAKUL, S.; JEFFRIES, H. E.; KAMENS, R. M. A kinetic mechanism for predicting secondary aerosol formation from the reactions of d-limonene in the presence of oxides of nitrogen and natural sunlight. **Atmos Environ**, v. 39, n. 37, p. 7063–7082, 2005.

LIN, J. K. Nitrosamines as potential environmental carcinogens in man. **Clin Biochem**, v. 23, n. 1, p. 67–71, 1990.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. **NIST Chemistry webBook, NIST Standard Reference Database Number 69**. 2014. 20899p. (National Institute of Standards and Technology).

LOPEZ-LOPEZ, M. *et al.* Determination of the nitrogen content of nitrocellulose from smokeless gunpowders and collodions by alkaline hydrolysis and ion chromatography. **Anal Chim Acta**, v. 685, n. 2, p. 196–203, 2011.

LOW, H. Nitroso Compounds. **Arch Environ Health**, v. 29, n. 5, p. 256–260, 1974.

LUAN, F. *et al.* Classification of the carcinogenicity of N-nitroso compounds based on support vector machines and linear discriminant analysis. **Chem Res Toxicol**, v. 18, n. 2, p. 198–203, 2005.

LUSSIER, L. S. *et al.* Study of the chemical reactions of ethyl centralite and some of its daughter products with nitrogen dioxide at ambient temperature. **Symp Chem Probl Connected Stab Explos, [Proc.]**, v. 12th, p. 183–194, 2004.

LUSSIER, L. S.; BERGERON, E.; GAGNON, H. Study of the daughter products of akardite-II. **Propellants Explos Pyrotech**, v. 31, n. 4, p. 253–262, 2006.

LUSSIER, L. S.; GAGNON, H.; BOHN, M. A. On the chemical reactions of diphenylamine and its derivatives with nitrogen dioxide at normal storage temperature conditions. **Propellants Explos Pyrotech**, v. 25, n. 3, p. 117–125, 2000.

LUSSIER, L.-S.; GAGNON, H. **Development of modern methods for determination of stabilizers in propellants. N° DREV R-9511**. Valcartier, Quebec, 1996. 128 p.

MAGEE, P. N.; BARNES, J. M. The Production of Malignant Primary Hepatic Tumours in the Rat by Feeding Dimethylnitrosamine. **Br J Cancer**, v. 10, n. 1, p. 114–122, 1956.

MANGANELLI, S. *et al.* New Quantitative Structure–Activity Relationship Models Improve Predictability of Ames Mutagenicity for Aromatic Azo Compounds. **Toxicol Sci**, v. 153, n. 2, p. 316–326, 2016.

MARCHINI, S. *et al.* Lethal and sublethal toxicity of benzene derivatives to the fathead minnow, using a short-term test. **Environ toxicol chem**, v. 11, n. 2, p. 187–195, 1992.

MARTIN, T. **User's Guide for T.E.S.T. (version 4.2) (Toxicity Estimation Software Tool) A Program to Estimate Toxicity from Molecular Structure**. Washington, DC: US-EPA, 2016. 63p. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-05/documents/600r16058.pdf>. Acesso em: 09 mar. 2019.

MATECIC MUSANIC, S.; SUČESKA, M. Artificial ageing of double base rocket propellant: Effect on dynamic mechanical properties. **J Therm Anal Cal**, v. 96, n. 2, p. 523–529, 2009.

MATECIC MUSANIC, S.; SUČESKA, M; CULJAK, R. The Applicability of Chromatographic Methods in the Investigation of Ageing Processes in Double Base Rocket Propellants. **Central European Journal of Energetic Materials**, v. 10, n. 2, p. 245-62, 2013.

MAUNZ, A. *et al.* Lazar: A modular predictive toxicology framework. **Front Pharmacol**, v. 4 apr, p. 10, 2013.

MEI, H. *et al.* Determination of diphenylamine in gunshot residue by HPLC-MS/MS. **J Forensic Sci Med**, v. 2, n. 1, p. 18-21, 2016.

MESTANKOVA, H. *et al.* Development of mutagenicity during degradation of N-nitrosamines by advanced oxidation processes. **Water Res**, v. 66, p. 399–410, 2014.

MEYER, R.; KOHLER, J.; HOMBURG, A. **Explosives**. 6th ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007.

MOHTASHAMIPUR, E. *et al.* Effects of ethylbenzene, toluene, and xylene on the induction of micronuclei in bone marrow polychromatic erythrocytes of mice. **Arch Toxicol**, v. 58, n. 2, p. 106–109, 1985.

MUEHLBACHER, M. *et al.* Qualitative prediction of blood-brain barrier permeability on a large and refined dataset. **J Comput Aided Mol Des**, v. 25, n. 12, p. 1095–1106, 2011.

NARBONNE, J.-F. *et al.* Structure-activity relationships of the N-methylcarbamate

series in *Salmonella typhimurium*. **Mutat Res**, v. 191, n. 1, p. 21–27, 1987.

NATIONAL TOXICOLOGY, P. Bioassay of Phenol for Possible Carcinogenicity (CAS No.108-95-2). **Natl Toxicol Program Tech Rep Ser**, v. 203, p. 1-123, 1980

NATO STANDARDIZATION AGENCY (NSA). **AOP-48 (Edition 2) – Explosives, nitrocellulose-based propellants, stability test procedures and requirements using stabilizer depletion**, p. 48, 2008.

NATO STANDARDIZATION AGENCY (NSA). **STANAG 4117 (Edition 3) – Explosives, Stability Test Procedures and Requirements for Propellants Stabilized with Diphenylamine, Ethyl Centralite or Mixtures of Both**, p. 26, 1998.

NATO STANDARDIZATION AGENCY (NSA). **STANAG 4556 PPS (Edition 1) – Explosives: Vacuum Stability Test**, p. 23, 1999.

NATO STANDARDIZATION AGENCY (NSA). **STANAG 4582 JAS (Edition 1) – Explosives, Nitrocellulose-Based Propellants, Stability Test Procedure and Requirements Using Heat Flow Calorimetry**, p. 24, 2007.

NIEMINUSZCZY, J.; GRZESIUŁ, E. Bacterial DNA repair genes and their eukaryotic homologues: 3. AlkB dioxygenase and Ada methyltransferase in the direct repair of alkylated DNA. **Acta biochim Polon**, v. 54, p. 459–468, 2007.

NOMIYAMA, K. *et al.* Studies on poisoning by benzene and its homologues. **Ind Health**, v. 5, n. 2, p. 143–144, 1967.

ORIGINLAB CORPORATION. **Origin**. Northampton, MA, USA.

ØSTERGAARD, G. **The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals: I25**. Toluene. 2000. 45p.

PATLEWICZ, G. *et al.* An evaluation of the implementation of the Cramer classification scheme in the Toxtree software. **SAR QSAR Environ Res**, v. 19, n. 5–6, p. 495–524, 2008.

PICHTTEL, J. Distribution and fate of military explosives and propellants in soil: a review. **Appl Environ Soil Sci**, v. 2012, p. 33, 2012.

PORCELLI, C. *et al.* Regulatory perspectives in the use and validation of QSAR. A case study: DEMETRA model for daphnia toxicity. **Environ Sci Technol**, v. 42, n. 2, p. 491–496, 2007.

RAEISI, M.; NAJAFPOUR, G.D. Alkaline hydrolysis of waste nitrocellulose for recovery of pure cellulose. **Iranica J Energy & Environ**, v. 2, n. 3, p. 221–228, 2011.

RICHARD, A. M.; WILLIAMS, C. R. Distributed structure-searchable toxicity (DSSTox) public database network: a proposal. **Mutat Res**, v. 499, n. 1, p. 27–52, jan. de 2002.

RODRIGUES, R. L. B. **Análise do Envelhecimento de propelentes Via Estimação de Parâmetros Balísticos**. 2005. 142 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

RODRIGUES, R. L. B.; CASTIER, M.; PEIXOTO, F. C. Closed vessel experiment modelling and ballistic parameter estimation of gun propellants for lifetime prediction. **Lat Am Appl Res**, v. 36, n. 4, p. 229–233, 2006.

ROY, E. J.; NEWBOLD, B. T.; MACDONALD, R. **Nitration Reactions of Ethyl Centralite**. 1975. Disponível em: <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/b005403.pdf>. Acesso em: 09 mar. 2019.

RUBY, A. J. *et al.* Anti-tumour and antioxidant activity of natural curcuminoids. **Cancer Lett**, v. 94, n. 1, p. 79–83, 1995.

RUPPENTHAL, J. E. **Toxicologia**. Santa Maria -RS, Brasil: Rede e-Tec Brasil, 2013. 128p.

RUSSOM, C. L. *et al.* Predicting modes of toxic action from chemical structure: acute toxicity in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). **Environ toxicol chem**, v. 16, n. 5, p. 948–967, 1997.

SANDSTROM, J.; QUINN, A. A.; ERICKSON, J. **Non-toxic, heavy-metal free sensitized explosive percussion primers and methods of preparing the same**. Alliant Techsystems Inc., Minneapolis, MN (US). US Patent 8,206,522. Depósito: 31 mar. 2010. Concessão: 26 jun. 2012.

SCHROEDER, W. A. *et al.* Chromatographic Investigations of Smokeless Powder. **Ind Eng Chem**, v. 41, n. 12, p. 2818–2827, 1949.

SHEN, C.; LI, W.; ZHOU, C. Investigation on molar heat capacity, standard molar enthalpy of combustion for guaiacol and acetyl guaiacol ester. **Chin J Chem Eng**, v. 24, n. 12, p. 1772–1778, 2016.

SPITTLER, M. *et al.* Reactions of NO₃ radicals with limonene and α -pinene: Product and SOA formation. **Atmos Environ**, v. 40, n. 3, p. 116–127, 2006.

SREEJAYAN; RAO, M. N. Nitric Oxide Scavenging by Curcuminoids. **J Pharm Pharmacol**, v. 49, n. 1, p. 105–107, 1997.

SUDARMA, I. M. *et al.* An efficient method on nitration of eugenol using NH₄NO₃ and KHSO₄. **Asian J Chem**, v. 26, n. 1, p. 173–175, 2014.

SWAMIDASS, S. J. *et al.* Kernels for small molecules and the prediction of mutagenicity, toxicity and anti-cancer activity. **Bioinformatics**, v. 21 Suppl. 1, p. i359-i368, 2005.

SYED, H. K. *et al.* Stability indicating HPLC-UV method for detection of curcumin in Curcuma longa extract and emulsion formulation. **Food Chem**, v. 170, p. 321–326, 2015.

TAYLOR, J.; HALL, C. R. L.; THOMAS, H. The Thermochemistry of Propellant Explosives. **J Phys Chem**, v. 51, n. 2, p. 580–592, 1947.

TAYMAZ, K.; NEWBOLD, B. T.; MACDONALD, R. **Nitrosation Reactions of Ethyl Centralite**. Department of National Defence Canada, p.1-29. 1977. (Report 4070/77). Disponível em: <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/b005403.pdf>. Acesso em: 17 set. 2019.

TEJS, S. The Ames test: a methodological short review. **Environ Biotechnol**, v. 4, n. 1, p. 7–14, 2008.

Toxicology and carcinogenesis studies of naphthalene (cas no. 91-20-3) in F344/N rats (inhalation studies). **Natl Toxicol Program Tech Rep Ser** [S.I.], n. 500, p. 1-173, Dec 2000.

TUNESTÅL, E. *et al.* New stabilizers for NC-propellants Evaluated in Rocket Propellants. *In*: Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium (IMEMTS), 2015, Rome, Italy. 2015. p. 1-7.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **U.S. Environmental Protection Agency. 2019. ECOTOX User Guide: ECOTOXicology Knowledgebase System.** Version 5.0, 2019.

USDOD (US DEPARTMENT OF DEFENCE). **MIL-STD-1751A – Safety and Performance Tests for the Qualification Procedures for Explosives (High Explosives, Propellants, and Pyrotechnics)**, p. 121, 2001.

USDOD (US DEPARTMENT OF DEFENCE). **MIL-DTL-244C w/AMENDMENT 1 – Detail specification: nitrocellulose.** US Military Standards, p. 40, 2014.

VALENÇA, U. S. *et al.* **Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual.** 1ª. ed. Rio de Janeiro, Brazil: Instituto Militar de Engenharia (IME) e Fundação Ricardo Franco (FRF), 2013. 740 p.

VEDANI, A. *et al.* OpenVirtualToxLab—A platform for generating and exchanging in silico toxicity data. **Toxicol Lett**, v. 232, n. 2, p. 519–532, jan. de 2015.

VINCENT, R. **Textbook of Ballistics and Gunnery, Volume One.** Her Majesty's Stationery Office, London, 1987.

VOGELSANGER, B.; SOPRANETTI, R. Nitrocellulose Ageing Processes and Their Consequences for Stability Testing. *In*: 4th International Nitrocellulose Symposium, 2010, Shrivenham, UK. Shrivenham, UK: 4th Nitrocellulose Symposium, 2010.

VOLK, F. Determining the Shelflife of Solid Propellants. **Propellants Explos Pyrotech** [S.l.], v. 1, p. 59-65, 1976.

VOLLHARDT, P.; SCHORE, N. **Organic Chemistry -Structure and Function.** 6th ed. Bookman Editora, 2013. 1374p.

VOLTOLINI, A. M.; HORN, R. C.; ROCHA, J. A. V. **Uso de linhagens de salmonella typhimurium na detecção de mutagenicidade e toxicidade em extratos de sedimento contaminados com nitro aromáticos.** 2002, Porto Alegre - RS. Porto Alegre -RS: 2002. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/81936>. Acesso em: 09 mar. 2019.

WILKER, S. *et al.* Triphenylamine - A “new” stabilizer for nitrocellulose based Propellants - Part I: Chemical stability studies. **Propellants Explos Pyrotech**, v. 32, n. 2, p. 135–148, 2007.

WILLIGHAGEN, E. L. *et al.* Computational toxicology using the OpenTox application programming interface and Bioclipse. **BMC Res Notes**, v. 4, p. 487, 2011.

APÊNDICE A: FLUXOGRAMA DE FABRICAÇÃO DE UMA PÓLVORA DE BASE SIMPLES EM ESCALA INDUSTRIAL

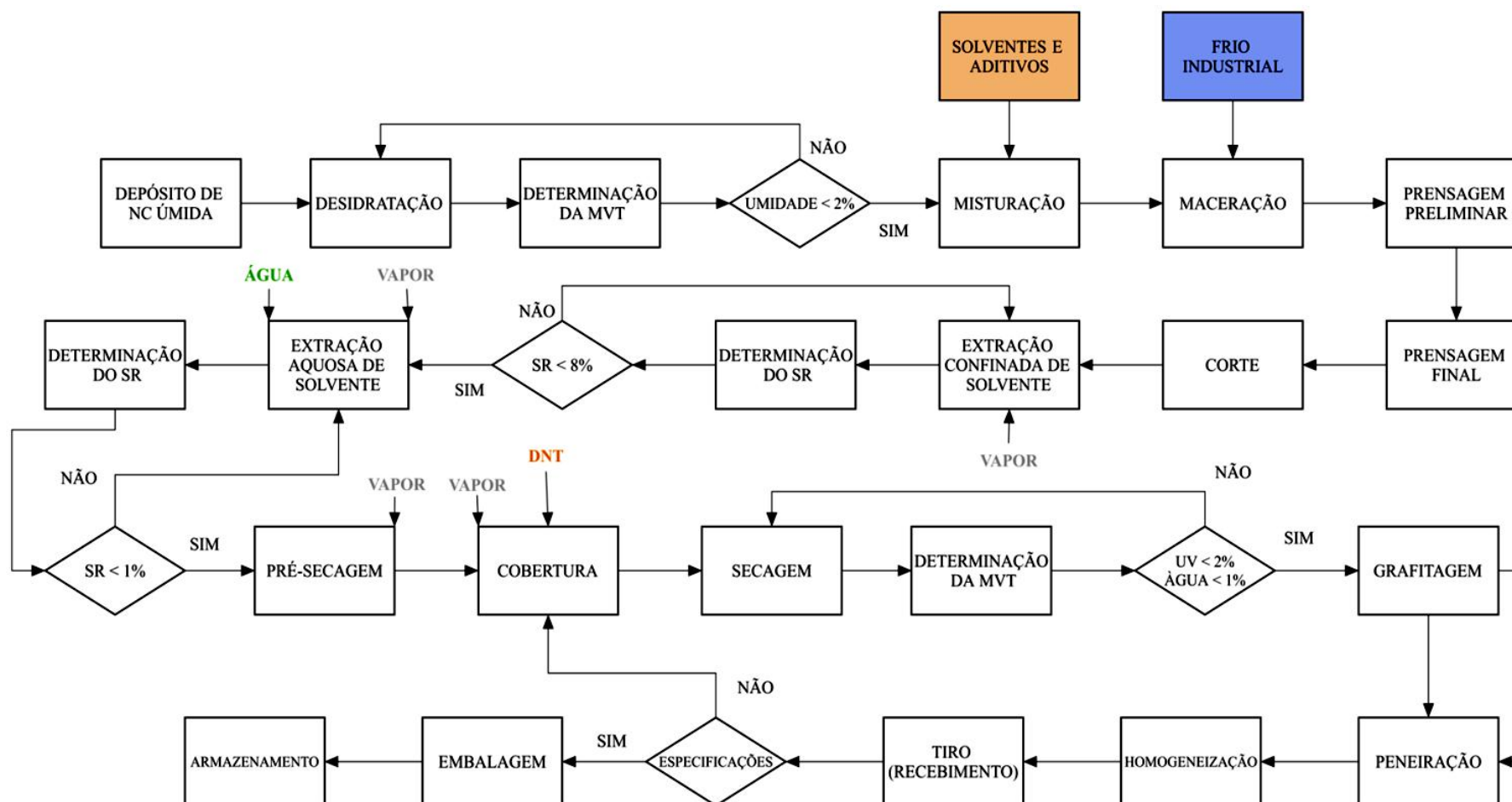


Figura A.1 Fluxograma de fabricação de uma pólvora de BS em escala industrial (VALENÇA U. S., REIS S. S., PALAZZO M., 2013)

APÊNDICE B: RESULTADOS DO LAZAR

Na tabela B.1, os resultados estão de acordo com a literatura, como $[CE]_{50}$ e $[CE]_{100}$ da DPA, para a *Daphnia Magna*, sendo respectivamente 2,3 e 7,0 mg/L, enquanto foi estimado 6,45 mg/L pelo Lazar (DRZYZGA, 2003). A CE (concentração efetiva) é a concentração necessária para reduzir a luminescência bacteriana em 50%, ou seja, essa grandeza mede a toxicidade de uma substância que afeta 50% de um grupo de seres vivos em teste, conforme a duração da exposição ao agente tóxico.

A tabela B.2 apresenta as moléculas utilizadas pelo *software* Lazar para determinar os valores de probabilidade de ocorrência da toxicidade, de acordo com as atividades tóxicas conhecidas das substâncias no seu banco de dados, indicando a sua similaridade com a estrutura do estabilizante investigado. As tabelas B.3 a B.7 mostram os valores encontrados pelo Lazar para a toxicidade e da ecotoxicidade dos estabilizantes tradicionais, verdes e de seus produtos de degradação. Da mesma forma, os valores em vermelho são positivos para a predição de toxicidade e verdes que são negativos para a predição de toxicidade e, quando estão em negrito, a predição não foi conclusiva.

Ao contrário da DPA, os produtos de degradação da curcumina ainda não foram investigados e em algumas pesquisas sobre a nitração da curcumina na literatura não foram caracterizados pelo espectrômetro de massa a presença dos picos de hidroxicurcumina (massa molecular = 384 g/mol), nitrocurcumina (massa molecular = 413 g/mol), hidroxilvanilina (massa molecular = 169 g/mol), nitrovanilina (massa molecular = 198 g/mol), ácido hidroxivanílico (massa molecular = 185 g/mol) ou ácido nitrovanílico (massa molecular = 214 g/mol) (GROSJEAN; SALMON; CASS, 1992). Curiosamente, quando exposta ao ozônio, a vanilina e o ácido vanílico são formados rapidamente (GROSJEAN; SALMON; CASS, 1992).

Tabela B.1 Predição da toxicidade dos estabilizantes clássicos e verdes pelo Lazar

Estabilizante	Toxicidade. Aguda (Pimephales Promelas em mg/L)	Toxicidade. Aguda (Daphnia Magna em mg/L)	Penetração BHE	Carcinogenicidade (múltiplos roedores)	Carcinogenicidade (camundongos)	DL ₅₀ Camundongos (mg/kg)	Carcinogenicidade (Ratos)	DL ₅₀ Ratos (mg/kg)	Dose diária Máxima a humanos (mg/kg)	Mutagenicidade (Salmonella typhimurium)
DPA	80,8	6,45	+ : 0,222 - : 0,0284	+ : 0,517 - : 0,483	+ : 0,449 - : 0,551	0,195	+ : 0,561 - : 0,439	0,0635	6,25	+ : 0,66 - : 0,34
2-NDPA	23,0	8,25	+ : 0,165 - : 0,0204	+ : 0,263 - : 0,237	+ : 0,234 - : 0,266	0,311	+ : 0,254 - : 0,246	0,207	--	+ : 0,577 - : 0,123
EC	--	71,8	+ : 0,2 - : 0,0	+ : 0,0951 - : 0,0715	+ : 0,0737 - : 0,0929	--	+ : 0,0825 - : 0,0842	--	--	+ : 0,134 - : 0,139
AK-II	--	--	+ : 0,286 - : 0,0	+ : 0,101 - : 0,0986	+ : 0,085 - : 0,115	--	+ : 0,0752 - : 0,0915	--	--	+ : 0,24 - : 0,26
Curcumina	65,1	5,48	+ : 0,0702 - : 0,0877	+ : 0,277 - : 0,185	+ : 0,2 - : 0,211	1,04	+ : 0,231 - : 0,204	0,0709	4,98	0,499 - : 0,501
Guaiacol	12,1	2,55	+ : 0,139 - : 0,111	+ : 0,3 - : 0,272	+ : 0,241 - : 0,331	0,226	+ : 0,473 - : 0,402	0,0969	1,47	+ : 0,317 - : 0,255
Eugenol	31,5	2,39	+ : 0,18 - : 0,133	+ : 0,467 - : 0,366	+ : 0,442 - : 0,392	0,0297	+ : 0,429 - : 0,404	0,117	3,56	+ : 0,416 - : 0,417
d-Limoneno		11,1		+ : 0,0734 - : 0,193	+ : 0,174 - : 0,826		+ : 0,67 - : 0,33			+ : 0,0 - : 0,5

Tabela B.2 Moléculas com maior similaridade utilizadas pelo banco de dados do Lazar

(continua)

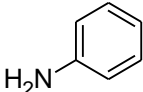
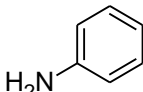

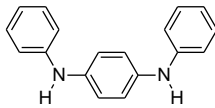
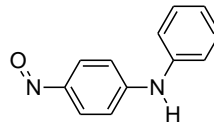
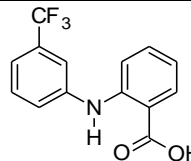
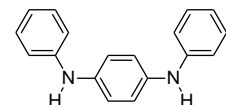
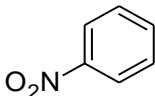
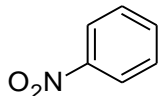
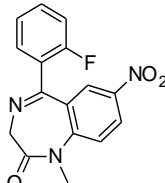
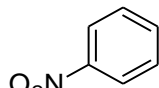
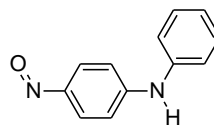
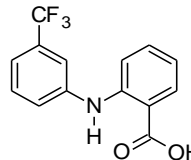
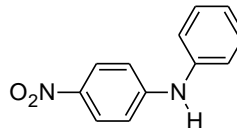
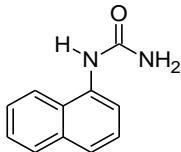
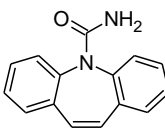
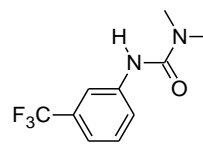
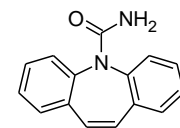
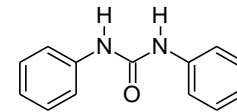
Estabilizante	Toxicidade. Aguda (Pimephales Promelas - mg/L)	Toxicidade. Aguda (Daphnia Magna - mg/L)	Penetração BHE	Carcinogenicidade (múltiplos roedores, camundongos e ratos)	DL ₅₀ para Camundongos e DL ₅₀ para Ratos	Dose diária Máx. a humanos	Mutagenicidade (Salmonella typhimurium)
DPA	 Anilina Similaridade: 0,333 105 mg/L	 Anilina Similaridade: 0,333 0,396 mg/L	 Benzeno Similaridade: 0,25 Penetra	 Dianilinobenzeno Similaridade: 1,0 não-carcinogênico	 4-nitroso-N-fenilanilina Similaridade: 0,5 0,34 mg/kg por dia 0,201 mg/kg por dia	 Ácido Flufenâmico Similaridade: 0,286 10,0 mg/kg por dia	 Dianilinobenzeno Similaridade: 1,0 Mutagênico
2-NDPA	 Nitrobenzeno Similaridade: 0,5 119 mg/L	 Nitrobenzeno Similaridade: 0,5 29,9mg/L	 Flunitrazepan Similaridade: 0,185 Penetra	 Nitrobenzeno Similaridade: 0,5 Carcinogênico	 4-nitroso-N-fenilanilina Similaridade: 0,308 0,34 mg/kg por dia 0,201 mg/kg por dia	 Ácido Flufenâmico Similaridade: 0,286 Sem resultado	 4-NDPA Similaridade: 0,7 Mutagênico
EC	Não há compostos similares no banco de dados	 α-Naftilureia Similaridade: 0,231 83,7mg/L	 Carbamazepina Similaridade: 0,2 Penetra	 Fluometuron Similaridade: 0,167 não carcinogênico	Não há compostos similares no banco de dados	 Carbamazepina Similaridade: 0,2 Sem resultado	 1,3-Difenil-ureia Similaridade: 0,273 não-mutagênico

Tabela B.2 Moléculas com maior similaridade utilizadas pelo banco de dados do Lazar

(continuação)

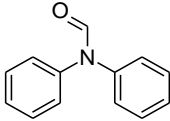
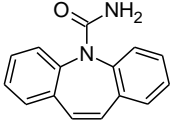
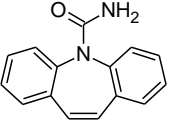
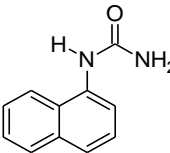
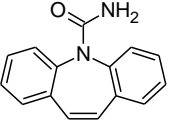
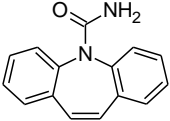
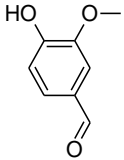
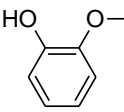
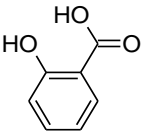
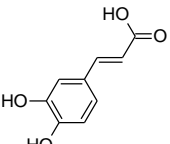
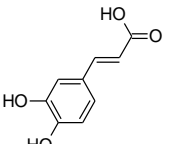
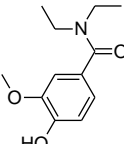
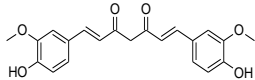
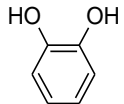
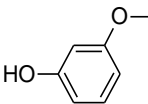
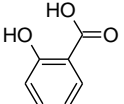
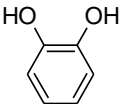
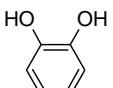
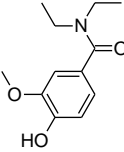
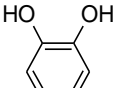
	Toxicidade. Aguda Estabilizante (Pimephales Promelas - mg/L)	Toxicidade. Aguda (Daphnia Magna - mg/L)	Penetração BHE	Carcinogenicidade (múltiplos roedores, camundongos e ratos)	DL₅₀ para Camundongos e DL₅₀ para Ratos	Dose diária Máx. a humanos	Mutagenicidade (Salmonella typhimurium)
AK-II	 Difenilformamida Similaridade: 0,273 Sem resultado	 Carbamazepina Similaridade: 0,286 Sem resultado	 Carbamazepina Similaridade: 0,286 Penetra	 α-Naftilureia Similaridade: 0,2 não-carcinogênico	Não há compostos similares no banco de dados	 Carbamazepina Similaridade: 0,286 Sem resultado	 Carbamazepina Similaridade: 0,5 não-mutagênico
Curcumina	 Vanilina Similaridade: 0,471 83,8 mg/L	 Guaiacol Similaridade: 0,4 25,9mg/L	 Ácido Salicílico Similaridade: 0,158 Não penetra	 Ácido cafeíco Similaridade: 0,412 Carcinogênico	 Ácido cafeíco Similaridade: 0,412 4,9 mg/kg por dia 0,297 mg/kg por dia	 Etamivan Similaridade: 0,4 4,17 mg/kg por dia	 Curcumina Similaridade: 1,0 Não mutagênico
Guaiacol	 Catecol Similaridade: 0,571 9,22 mg/L	 m-Guaiacol Similaridade: 0,5 41,1 mg/L	 Ácido Salicílico Similaridade: 0,25 Não penetra	 Catecol Similaridade: 0,571 Carcinogênico	 Catecol Similaridade: 0,571 0,244 mg/kg por dia 0,0715 mg/kg por dia	 Etamivan Similaridade: 0,4 4,17 mg/kg por dia	 Catecol Similaridade: 0,571 Não-mutagênico

Tabela B.2 Moléculas com maior similaridade utilizadas pelo banco de dados do Lazar

(conclusão)

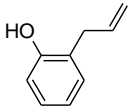
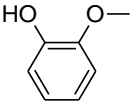
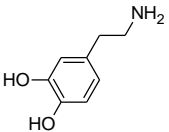
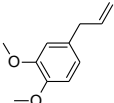
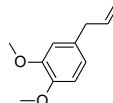
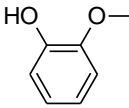
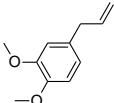
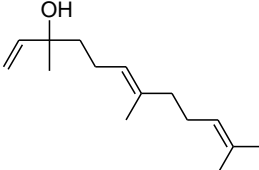
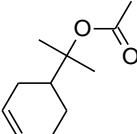
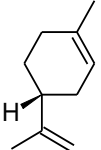

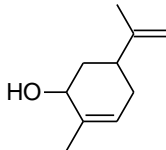
<i>Estabilizante</i>	<i>Toxicidade. Aguda (Pimephales Promelas - mg/L)</i>	<i>Toxicidade. Aguda (Daphnia Magna - mg/L)</i>	<i>Penetração BHE</i>	<i>Carcinogenicidade (múltiplos roedores, camundongos e ratos)</i>	<i>DL₅₀ para Camundongos e DL₅₀ para Ratos</i>	<i>Dose diária Máx. a humanos</i>	<i>Mutagenicidade (Salmonella typhimurium)</i>
Eugenol	 2-Alil-fenol Similaridade: 0,4 15,0 mg/L	 Guaiacol Similaridade: 0,462 25,9 mg/L	 Dopamina Similaridade: 0,313 Não penetra	 Metil-isoegenol Similaridade: 0,83 Carcinogênico	 Metil-isoegenol Similaridade: 0,83 0,0193 mg/kg por dia 0,0197 mg/kg por dia	 Guaiacol Similaridade: 0,462 11,2 mg/kg por dia	 Metil-isoegenol Similaridade: 0,83 Não mutagênico
d-Limoneno	 Nerolidol Similaridade: 0,235	 Terpinil-acetato Similaridade: 0,25 2,55 mg/L	Não há compostos similares no banco de dados	 d-Limoneno Similaridade: 1,00 Carcinogênico para ratos Não carcinogênico para camundongos	 Isobuteno Similaridade: 0,222	Não há compostos similares no banco de dados	 L-cis-Carveol Similaridade: 0,5 Não mutagênico

Tabela B.3 Predição da toxicidade dos produtos de degradação dos estabilizantes clássicos pelo Lazar

Estabilizante	Produtos Derivados	Toxic. Aguda (Pimephales Promelas - mg/L)	Toxic. Aguda (Daphnia Magna - mg/L)	Penetração BHE	Carcinoge (múltiplos roedores)	Carcinogenicidade (camundongos)	DL ₅₀ Camundongos (mg/kg)	Carcinogenicidade (Ratos)	DL ₅₀ Ratos (mg/kg)	Dose diária Máx. (mg/kg)	Mutagenicidade (Salmonella typhimurium)
DPA	2-NDPA	23	8,25	+ : 0,165 - : 0,0204	+ : 0,263 - : 0,237	+ : 0,234 - : 0,266	0,311	+ : 0,254 - : 0,246	0,207		+ : 0,577 - : 0,123
	4-NDPA	16,6	42,3	+ : 0,215 - : 0,0253	+ : 0,387 - : 0,363	+ : 0,344 - : 0,406	0,258	+ : 0,378 - : 0,372	0,162	22,7	+ : 0,62 - : 0,13
	NNDPA	163	2,99	+ : 0,149 - : 0,0177	+ : 0,188 - : 0,112	+ : 0,135 - : 0,115	0,203	+ : 0,19 - : 0,11	0,0339		+ : 0,211 - : 0,0893
2-NDPA	2-NNDPA	26,3	1,85	+ : 0,137 - : 0,035	+ : 0,306 - : 0,239	+ : 0,256 - : 0,29		+ : 0,287 - : 0,259	0,034		+ : 0,455 - : 0,0909
	2,4'-DNDPA	14,7	16,8	+ : 0,195 - : 0,0277	+ : 0,299 - : 0,301	+ : 0,271 - : 0,329	0,397	+ : 0,289 - : 0,311	0,238	27,8	+ : 0,744 - : 0,156
	4-amino-bifenil	25,7	3,43	+ : 0,212 - : 0,0817	+ : 0,513 - : 0,345	+ : 0,478 - : 0,379	0,033	+ : 0,516 - : 0,341	0,0454	5,9	+ : 0,685 - : 0,173
EC	NNEA	25,5	1,7	+ : 0,125 - : 0,0	+ : 0,346 - : 0,154	+ : 0,149 - : 0,123	0,147	+ : 0,347 - : 0,153	0,00168		+ : 0,369 - : 0,131
	4-NNNEA	18,4	21,7	+ : 0,172 - : 0,0	+ : 0,215 - : 0,202	+ : 0,178 - : 0,239		+ : 0,288 - : 0,328	0,000364		+ : 0,495 - : 0,0882
	4-NEC	31,8	45,2	+ : 0,241 - : 0,0	+ : 0,241 - : 0,221	+ : 0,215 - : 0,246		+ : 0,222 - : 0,24			+ : 0,511 - : 0,104
	4,4'-DNEC	34,2	28,3	+ : 0,207 - : 0,0	+ : 0,191 - : 0,194	+ : 0,173 - : 0,212		+ : 0,174 - : 0,211			+ : 0,457 - : 0,0815
	2,4'-DNEC	38,5	52,7	+ : 0,226 - : 0,0	+ : 0,201 - : 0,199	+ : 0,181 - : 0,219		+ : 0,185 - : 0,215			+ : 0,447 - : 0,0866
	2,4-DNEC	22,5	55,5	+ : 0,219 - : 0,0	+ : 0,187 - : 0,188	+ : 0,167 - : 0,208		+ : 0,171 - : 0,204			+ : 0,422 - : 0,0783
AK-II	NNAK-II			+ : 0,222 - : 0,0284	+ : 0,353 - : 0,0641	+ : 0,258 - : 0,159		+ : 0,318 - : 0,0985	0,00168	51,0	+ : 0,254 - : 0,163
	2-NAK-II	30,6	15,1	+ : 0,2 - : 0,0	+ : 0,176 - : 0,157	+ : 0,157 - : 0,176		+ : 0,162 - : 0,172			+ : 0,471 - : 0,101
	4-NAK-II	27	39,4	+ : 0,241 - : 0,0	+ : 0,236 - : 0,225	+ : 0,22 - : 0,242					+ : 0,509 - : 0,107
	2-NNNAK-II	41,8	24	+ : 0,161 - : 0,0208	+ : 0,194 - : 0,1	+ : 0,149 - : 0,145		+ : 0,174 - : 0,12			+ : 0,247 - : 0,0471

Tabela B.4 Predição da toxicidade dos produtos de degradação dos estabilizantes clássicos pelo Lazar

Estabilizante	Produtos Derivados	Toxicidade. Aguda (Pimephales Promelas - mg/L)	Toxicidade. Aguda (Daphnia Magna - mg/L)	Penetração BHE	Carcinogenicidade (múltiplos roedores)	Carcinogenicidade (camundongos)	DL ₅₀ Camundongos (mg/kg)	Carcinogenicidade (Ratos)	DL ₅₀ Ratos (mg/kg)	Dose diária Máx. a humanos (mg/kg)	Mutagenicidade (Salmonella typhimurium)
Curcumina	1			+ : 0,0754 - : 0,0423	+ : 0,158 - : 0,134	+ : 0,143 - : 0,149		+ : 0,132 - : 0,16			+ : 0,237 - : 0,124
	2			+ : 0,134 - : 0,104	+ : 0,207 - : 0,174	+ : 0,19 - : 0,191		+ : 0,183 - : 0,198			+ : 0,18 - : 0,19
	3			+ : 0,0568 - : 0,0796	+ : 0,334 - : 0,298	+ : 0,31 - : 0,322		+ : 0,304 - : 0,328			+ : 0,316 - : 0,316
Guaiacol	4	20	5,8	+ : 0,0945 - : 0,0779	+ : 0,256 - : 0,244	+ : 0,227 - : 0,273	0,493	+ : 0,237 - : 0,263	0,104	3,23	+ : 0,502 - : 0,141
	5	21,3	17,9	+ : 0,0908 - : 0,0857	+ : 0,374 - : 0,319	+ : 0,327 - : 0,365	0,555	+ : 0,362 - : 0,33	0,0953	4,92	+ : 0,525 - : 0,167
	6	13,9	10,5	+ : 0,0799 - : 0,058	+ : 0,195 - : 0,221	+ : 0,2 - : 0,267		+ : 0,189 - : 0,228		4,76	+ : 0,503 - : 0,113
Eugenol	7	8,28	15,4	+ : 0,0707 - : 0,0872	+ : 0,188 - : 0,201	+ : 0,175 - : 0,214	0,0435	+ : 0,17 - : 0,219	0,107		+ : 0,256 - : 0,0618
	8	29,9	0,127	+ : 0,228 - : 0,0716	+ : 0,257 - : 0,243	+ : 0,239 - : 0,261	0,0427	+ : 0,246 - : 0,254	0,00234	3,18	+ : 0,288 - : 0,301
	9	9,57	8,53	+ : 0,0896 - : 0,0642	+ : 0,269 - : 0,231	+ : 0,248 - : 0,252	0,0369	+ : 0,246 - : 0,254	0,0837	2,13	+ : 0,366 - : 0,105
d-Limoneno	10	144,0		+ : 0,214 - : 0,0	+ : 0,0977 - : 0,0523	+ : 0,0753 - : 0,258		+ : 0,228 - : 0,106			+ : 0,032 - : 0,301
	11				+ : 0,133 - : 0,089	+ : 0,0466 - : 0,12		+ : 0,174 - : 0,0478			+ : 0,0571 - : 0,171
	12		13,9		+ : 0,066 - : 0,156	+ : 0,0 - : 0,222		+ : 0,1 - : 0,122		1,38	+ : 0,0908 - : 0,298

Tabela B.5 Predição da toxicidade dos produtos de degradação dos estabilizantes clássicos pelo Lazar

Software	VEGA			LAZAR		T.E.S.T.	
ESTABILIZANTES	<i>Pimephales Promelas</i> LC ₅₀ 96h (EPA) (mg/L)	<i>Daphnia Magna</i> LC ₅₀ 48h (EPA) (mg/L)	<i>Daphnia Magna</i> LC ₅₀ 48h (DEMETRA) (mg/L)	Toxicidade. Aguda (<i>Pimephales Promelas</i>) mg/L	Toxicidade. Aguda (<i>Daphnia Magna</i>) mg/L	<i>Pimephales Promelas</i> LC ₅₀ 96h (Consensus) mg/L	<i>Daphnia Magna</i> LC ₅₀ 48h (Consensus) mg/L
DPA	3,73 (3,78)	1,61	0,3001	80,8	6,45	5,27 (3,29)	4,06
2-NDPA	2,88	0,7068	1,4	23,0	8,25	1,4	8,63
EC	60,2	3,34	0,7998	--	71,8	12,08	4,2
AK-II	116,78	0,6001	1,32	--	--	20,54	4,84
Curcumina	1,55	7,08	21,75	65,1	5,48	0,13	11,68
Guaiacol	110,7 (23,65)	13,62(25,85)	36,91	12,1	2,55	67,38	25,94(25,95)
Eugenol	20,7	5,72	41,07	31,5	2,39	16,36(24,01)	3,25
d_Limoneno	5,12 (1207,5)	16,37	1,21		11,1	2,33	1,35(0,58)

Tabela B.6 Predição da toxicidade dos produtos de degradação dos estabilizantes clássicos pelo Lazar

Software	VEGA			LAZAR		T.E.S.T.	
Produtos	<i>Pimephales Promelas</i> LC ₅₀ 96h (EPA) (mg/L)	<i>Daphnia Magna</i> LC ₅₀ 48h (EPA) (mg/L)	<i>Daphnia Magna</i> LC ₅₀ 48h (DEMETRA) (mg/L)	Toxicidade. Aguda (<i>Pimephales Promelas</i> em mg/L)	Toxicidade. Aguda (<i>Daphnia Magna</i> em mg/L)	<i>Pimephales Promelas</i> LC ₅₀ 96h (Consensus) (mg/L)	<i>Daphnia Magna</i> LC ₅₀ 48h (Consensus) (mg/L)
2-NDPA	2,88	0,7068	1,01	23	8,25	1,4	8,63
4-NDPA	2,8	0,8761	1,0	16,6	42,3	1,44	2,31
NNDPA	65,22	2,78 (7,7)	0,5365	163	2,99	7,02	4,37
2-NNDPA	29,23	2,73	1,89	26,3	1,85	0,98	5,42
2,4'-DNDPA	1,77	0,6278	1,47	14,7	16,8	0,48	4,95
4-amino-bifenil	23,18	0,8364	0,4194	25,7	3,43	11,35	2,25
NNEA	468,15	9,95	5,11	25,5	1,7	19,49	22,22
4-NNNEA	186,18	7,99	7,83	18,4	21,7	17,35	6,76
4-NEC	26,61	2,77	0,7881	31,8	45,2	3,22	2,77
4,4'-DNEC	9,49	4,09	0,5445	34,2	28,3	0,69	1,32
2,4'-DNEC	7,86	5,94	0,8765	38,5	52,7	1,24	1,73
2,4-DNEC	6,14	5,84	1,23	22,5	55,5	0,48	2,96
NNAK-II	654,16	3,24	2,21			8,37	10,71
2-NAK-II	52,63	0,8376	6,09	30,6	15,1	11,44	11,69
4-NAK-II	55,05	0,7019	2,05	27	39,4	3,64	4,01
2-NNAK-II	171,95	4,8	6,74	41,8	24	2,41	9,58

Tabela B.7 Predição da ecotoxicidade dos produtos de degradação dos estabilizantes verdes

Software	VEGA			LAZAR		T.E.S.T.	
Compostos	<i>Pimephales Promelas</i> LC ₅₀ 96h (EPA) (mg/L)	<i>Daphnia</i> Magna LC ₅₀ 48h (EPA) (mg/L)	<i>Daphnia Magna</i> LC ₅₀ 48h (DEMETRA) (mg/L)	Toxicidade. Aguada (<i>Pimephales</i> <i>Promelas</i> em mg/L)	Toxicidade. Aguda (<i>Daphnia</i> <i>Magna</i> em mg/L)	<i>Pimephales</i> <i>Promelas</i> LC ₅₀ 96h (Consensus) (mg/L)	<i>Daphnia Magna</i> LC ₅₀ 48h (Consensus) (mg/L)
1	0,0669	67,4	56,67			1,29E-3	16,73
2	0,4084	12-3,45	62,42			7,93E-3	-
3	0,4584	5,92	26,61			2,93E-3	-
4	29,14	11,88	88,42	20	5,8	33,48	8,71
5	26,08	9,78	100,92	21,3	17,9	20,98	18,35
6	5,8	12,43	148,53	13,9	10,5	7,41	9,47
7	7,29	117,46	256,29	8,28	15,4	1,65	4,54
8	17,37	1,42	0,7172	29,9	0,127	1,70	10,90
9	6,23	3,98	82,84	9,57	8,53	3,51	5,81
10	4,51	7,77	11,94	144,0		13,20	28,84
11	1,69	9,93	23,21			1,36	12,28
12	0,7377	11,49	11,11		13,9		

APÊNDICE C: ARTIGOS PUBLICADOS RELACIONADOS À TESE

a) REVISTA QUÍMICA NOVA:

Quim. Nova, Vol. 41, No. 8, 867-873, 2018 <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170264>

PREDIÇÃO DE TOXICIDADE DOS ESTABILIZANTES USUAIS EM PROPELANTES À BASE DE NITROCELULOSE E DE SEUS PRINCIPAIS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO

Rodrigo L. B. Rodrigues*, Jakler Nichele*, Tanos C. C. França^{ab,*} e Letivan G. Mendonça Filho^{ab}

^aSeção de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia, 22290-270 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

^bFaculty of Informatics and Management, Center for Basic and Applied Research, University of Hradec Králové, Rokytanského, 62, 50003 Hradec Kralove, Czech Republic

Recebido em 27/02/2018; aceito em 13/06/2018; publicado na web em 23/07/2018

PREDICTION OF TOXICITY OF THE USUAL STABILIZERS IN NITROCELLULOSE BASED PROPELLANTS AND THEIR MAIN DEGRADATION PRODUCTS. This work aims to establish a hierarchy of risks of the stabilizers used in nitrocellulose-based propellants concerning to toxicity, carcinogenicity and mutagenicity. Four stabilizers – diphenylamine, ethyl centralite, akardite-II and 2-nitrodiphenylamine – and their products of degradation were investigated. The prediction of the toxicity was based on the analysis of their structures with the software Lazar, using the OpenTox framework. Our results provide a quantitative reference of the risks involved in the manufacturing and disposal of propellants due to the use of such stabilizers.

Keywords: propellants; Lazar software; toxicity; carcinogenicity; mutagenicity.

INTRODUÇÃO

Propelentes são substâncias químicas puras ou misturas utilizadas com a finalidade de mover objetos. Podem ser gases, líquidos ou sólidos e sua ação pode ou não envolver uma reação química. Exemplos de propelentes são o hidrogênio, o hélio, a gasolina, combustíveis de foguetes e as pólvoras utilizadas em munições. Estas últimas geralmente contêm a nitrocelulose (NC) como principal componente de suas formulações, cuja instabilidade demanda a utilização de estabilizantes.¹

Os estabilizantes são substâncias utilizadas nas formulações de propelentes com a finalidade de retardar o processo de degradação natural da NC, prolongando o tempo de vida dos propelentes à base de NC, quando em condições adequadas de armazenamento.¹ No processo de interação química entre os estabilizantes e os vapores nitrosos oriundos da degradação da NC, é gerada uma grande variedade de compostos nitrosados, dentre os quais se destacam as N-nitroso-aminas e as N-nitroso-amidas. Tais substâncias tóxicas são as principais responsáveis pelos riscos à saúde dos profissionais que manipulam pólvoras e propelentes, assim como, pela contaminação do ambiente. Há relatos na literatura sobre o risco desses compostos serem carcinogênicos, mutagênicos e prejudiciais à reprodução (abreviados aqui como CMR).^{1,5}

Os estabilizantes utilizados comercialmente hoje em dia na composição de propelentes a base de NC são todos análogos da ureia e de aminas secundárias, sendo a difenilamina (DPA), a etil centralite (EC), a akardite II (AK-II) e a 2-nitrodifenilamina (2-NDPA) os mais comuns. Alternativas menos tóxicas a esses compostos, já foram apontadas na literatura, como os ésteres e éteres aromáticos propostos por Krumlinde⁶ ou os estabilizantes à base de óleo epoxidado, conhecidos como Lankroflex E2307 (óleo de soja epoxidado), Lankroflex L (óleo de linhaça epoxidado), e Lankroflex ED6 (uma mistura epoxidada de ácidos graxos C₁₄-C₂₂ e 2-etil-hexil ésteres).^{1,7} Recentemente, surgiram também possibilidades de substituição dos estabilizantes por compostos naturais, chamados de “green stabilizers”, sendo a α -ionona apontada como o “green stabilizer” mais promissor

dentre outros compostos de origem natural como a Vitamina E e a Curcumina.⁸ Embora algumas das alternativas acima tenham se mostrado promissoras, ainda não há registros de um estabilizante comercial que não seja um análogo da ureia e de aminas secundárias.

Revisão bibliográfica e estado da arte

As N-nitroso-aminas e as N-nitroso-amidas oriundas da interação entre os estabilizantes comerciais e os vapores nitrosos gerados na degradação da NC, estão associadas ao aparecimento de carcinomas em diversos órgãos, variando o órgão afetado com o composto administrado. Identificou-se, por exemplo, a ocorrência de tumores de fígado em ratos pela ação da N-nitroso-dimetilamina (DMN). Já a N-nitroso-metil-ureia, foi capaz de provocar lesões hemorrágicas seguidas de carcinomas no estômago, intestino e pâncreas de cobaias.^{9,10}

A Figura 1 ilustra o processo de decomposição de N-nitroso-aminas primárias formadas na degradação da NC. Iniciando por mecanismos do tipo S_N1 ou S_N2, as espécies resultantes sofrem rearranjo para diazo-hidróxidos. Em seguida, sofrem eliminação de água, gerando cátions diazônio R-N₂⁺, que após perderem o N₂, geram carbocátions (R⁺). Estes últimos, por serem eletrófilos, são capazes de alquilar nucleófilos do DNA (nas posições N7 e O6 da guanina e N1 da adenina) ou formar diazoalcanos, catalisando alterações de sítios específicos da dupla hélice do DNA, que podem provocar mutações.^{11,12}

As alquil-aminas secundárias ou as aminas aromáticas secundárias, como a difenilamina (DPA), geram N-nitroso-aminas com potencial de serem CMR¹⁴ (vide Figuras 1S e 2S do material suplementar). Todavia estas não se decompõem espontaneamente como as N-nitroso-aminas derivadas de aminas primárias. A reação cessa com a formação de N-nitroso-amina (Figura 2), porque estas substâncias são bases muito fracas e insolúveis em ácidos diluídos.

As alquil-aminas terciárias não apresentam hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio. Possivelmente, o átomo de hidrogênio ligado ao átomo de carbono adjacente ao nitrogênio é eliminado para formação de produtos complexos.¹³ Já as aril-aminas terciárias sofrem a nitro-sação do anel aromático via uma reação de substituição eletrofílica, conforme ilustrado na Figura 3.

As N-alquil-nitrosaminas possuem um mecanismo mutagênico comum, iniciado por uma ativação metabólica pelas enzimas do

*e-mail: tanosfranca@gmail.com

*e-mail alternativo: letivan.br@gmail.com

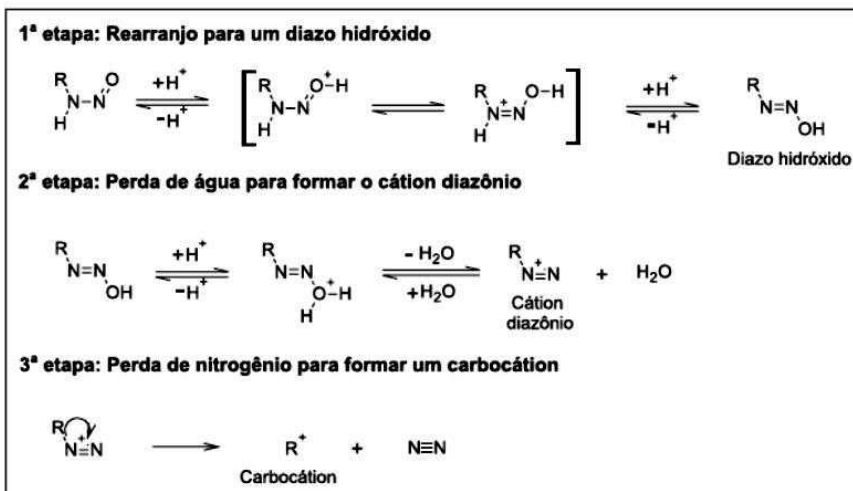


Figura 1. Mecanismo de decomposição das N-nitroso-aminas¹³ (R=radical alquil ou aril)

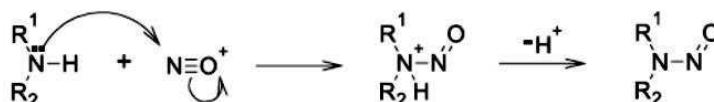


Figura 2. Mecanismo da nitroação de aminas secundárias¹³ (R₁ e R₂ = radical alquil ou aril)

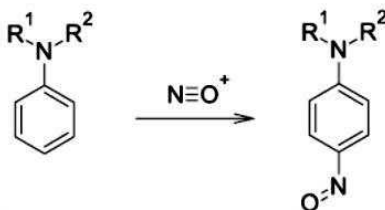


Figura 3. Nitroação de amina terciária aromática¹³

citocromo P450, que tornam esses compostos mais polares e hidrossolúveis, através da hidroxilação do carbono adjacente ao grupo N-nitroso (Figura 4). As únicas N-nitroso aminas que não passam por essa rota metabólica são aquelas que não possuem hidrogênio em carbono α, tais como a N-nitroso-metil-tercetilamina, a N-nitroso-etil-tercetilamina e a N-nitroso-dibenzilamina. Possivelmente, por essa razão, elas não são carcinogênicas.¹¹

As N-nitroso-amidas, que são os produtos da degradação da EC e da AK-II (vide Figuras S3 e S4 do material suplementar), se

hidrolisam de maneira similar ao que ocorre na decomposição das N-nitroso-hidroxi-aminas (Figura 4) e nessa decomposição também são formados diazo-alcanos capazes de interagir com o DNA (Figura 5).

Os danos provocados nas bases de DNA pelas N-nitroso-aminas e N-nitroso-amidas podem levar a lesões citotóxicas e mutagênicas.¹² As lesões citotóxicas bloqueiam a replicação levando à morte celular, enquanto as lesões mutagênicas provocam erros de codificação e causam mutações no DNA, que são consideradas como um mecanismo importante de carcinogênese.

Comparando as estruturas e atividades cancerígenas conhecidas de vários compostos N-nitrosados, pode-se afirmar que as N-nitroso dialquil aminas produzem tumores em órgãos distantes de sua introdução, onde provavelmente existe a capacidade de hidroxilar o carbono do composto nitrosado. Já as N-nitroso amidas apenas induzem a formação de tumores no local do seu contato, provavelmente, devido à menor solubilidade em meio aquoso, o que faz com que estes compostos não sejam transportados para longe do local de sua aplicação. Consequentemente, os diazoalcanos responsáveis pelo câncer serão

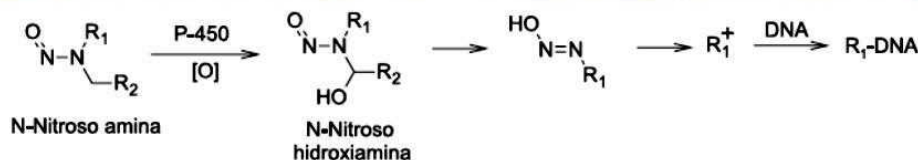


Figura 4. Metabolização de N-nitroso-aminas¹⁵

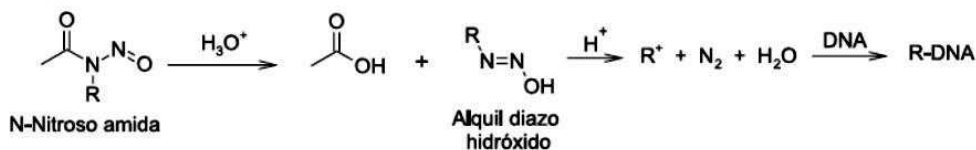


Figura 5. Hidrólise das N-nitroso-amidas¹¹

produzidos no local do contato com a pele. Isso acontece também no caso de estabilizantes da família da ureia, como a AK-II e a EC.¹¹

O desenvolvimento da mutagenicidade em bactérias foi investigado a partir de cinco N-nitrosaminas¹⁵ – N-nitroso-dimetilamina (NDMA), N-nitroso-dietilamina (NDEA), N-nitroso-di-n-propilamina (NDPrA), N-nitrosopirrolidina (NPYR) e N-nitroso-difenilamina (NNDPA) – durante processos oxidativos envolvendo fotólise UV, ozônio e radicais OH. Durante a fotólise UV, a mutagenicidade foi detectada apenas no caso da NNDPA. Os produtos de oxidação de NDMA, NDEA e NDPrA não apresentaram mutagenicidade significativa nas cepas utilizadas. Em contrapartida, as oxidações de NNDPA e NPYR por radicais hidroxílicos indicaram a formação de espécies mutagênicas. Dessa maneira, a associação entre a contaminação causada pela manipulação direta da DPA e a exposição ao sol aumenta os riscos de ocorrência de cânceres de pele.¹²

A literatura registra também que o potencial cancerígeno depende das cadeias laterais e aumenta da seguinte forma para as N-nitroso aminas: N, N-diaril-N-NO < N-aril-N-NO < N,N-dialquil-N-NO.¹⁶ Portanto, as N-nitroso-álquil-anilinas, produzidas a partir da EC, seriam mais tóxicas que as N-nitroso-DPAs, derivadas da DPA ou da 2-NDPA.

De forma geral, o uso dos estabilizantes EC, AK-II, DPA e 2-NDPA em quase todas as composições de propelentes em todo o mundo faz com que esses materiais sejam considerados tóxicos, muito tóxicos, cancerígenos ou mutagênicos. No entanto, para uma informação mais precisa e quantitativa a respeito dos riscos associados a cada um deles, é necessário avaliar seus potenciais CMR, bem como os de seus produtos de degradação. A investigação conduzida no presente trabalho é inédita na literatura e permite estabelecer uma hierarquia de riscos desses estabilizantes. Com essa informação, equipes de segurança do trabalho e de avaliação de risco ambiental podem ter dados mais confiáveis referentes à fabricação, à manipulação e às operações de descarte de propelentes.

PARTE EXPERIMENTAL

Os principais produtos de degradação dos quatro estabilizantes investigados no presente trabalho – DPA, EC, AK-II, 2-NDPA – e que são os mais utilizados em propelentes à base de NC, estão listados na Tabela 1. A partir das estruturas destes compostos é possível prever seus riscos toxicológicos utilizando o *software* Lazar (*Lazy Structure-activity Relationships*) disponível em <https://lazar.in-silico.de/predict>.^{17,18} Este *software* gera previsões para uma variedade de propriedades tóxicas com base em compostos reportados com estruturas semelhantes, sendo estruturado na *OpenTox*,¹⁹ a principal

plataforma global aberta para toxicologia preditiva, disponível em <http://www.opentox.net>. O usuário tem a opção de desenhar ou inserir a representação química com os caracteres Smiles (*Simplified Molecular Input Line Entry Specification*), que será a entrada de dados para a predição no Lazar.^{17,18}

O *software* Lazar^{17,18} fornece seus resultados com base nas opções de escolha do usuário, que seriam os valores preditivos da toxicidade aguda para o peixe *Fathead Minnow*²⁵ e para o crustáceo planctônico *Daphnia Magna*,²⁶ que são organismos bioindicadores, bem como a estimativa de permeabilidade à barreira hematoencefálica²⁷ (BHE) e os valores de toxicidade frente à bactéria *Salmonella Typhimurium*.²⁸ Além disso, o Lazar^{17,18} também apresenta nos resultados da predição, os compostos similares utilizados como referência de suas aproximações, sendo confiável se a estrutura investigada estiver dentro do domínio de aplicabilidade do *OpenTox*.^{17,18}

Os cálculos associados à toxicidade correspondem às probabilidades de ocorrência do risco toxicológico, sendo positivos para penetração na BHE, carcinogenicidade e mutagenicidade ou negativos para não penetração na BHE, não carcinogenicidade e não mutagenicidade. Ao invés de se trabalhar com nível de confiança, os resultados podem ser interpretados como probabilidades reais variando de 0 a 1. Uma previsão confiável tem uma alta probabilidade para a classe prevista e uma baixa probabilidade para a outra. As previsões não confiáveis, ou seja, não conclusivas possuem valores semelhantes para ambas as classes e são causadas por muitas atividades contraditórias de compostos similares. As similaridades são calculadas a partir do método de Tanimoto-Jaccard.^{29,30}

O Lazar^{17,18} faz previsões de toxicologia baseadas em algoritmos estatísticos através da análise de fragmentos estruturais em um conjunto de moléculas com estruturas similares, capturando apenas os fragmentos relevantes para o *end point* ou limite tóxico sob investigação.³¹ Um estudo comparativo com outros aplicativos computacionais revelou que o Lazar apresentou as piores estatísticas entre os modelos para carcinogenicidade em hamsters, entretanto, foi o mais preciso para a predição da mutagenicidade.³²

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Validação da metodologia

Para validar a metodologia utilizada foi feita uma pesquisa na literatura de alguns resultados já reportados e, no caso de valores numéricos, como a DL₅₀, os resultados pesquisados foram comparados com os fornecidos pelo Lazar^{17,18} (Tabela 2). Os resultados qualitativos, como a carcinogenicidade e a mutagenicidade, também foram comparados com os resultados pesquisados na literatura. Todos os compostos analisados nesta validação tem boa penetração na BHE porque são lipossolúveis.³³ A DL₅₀ não foi incluída na Tabela 2 porque os resultados na literatura também serão valores estimados com outros modelos preditivos. Pode-se afirmar que a Tabela 2 mostra uma congruência da maioria dos dados preditos com a literatura, especialmente, para a predição da mutagenicidade e carcinogenicidade.

Ainda sobre a validação de resultados foi reportada uma pesquisa envolvendo predições de mutagenicidade com os dados de 3.895 estruturas e seus resultados foram confirmados com a utilização deste aplicativo computacional. Com base nesse trabalho a mutagenicidade com a *Salmonella* poderia ser prevista com precisão de 85% para compostos no domínio do banco de dados das substâncias com potencial carcinogênico. A precisão para outras carcinogenicidades variaram entre 78 e 95% para estruturas dentro do domínio de aplicabilidade.¹⁷ Em outro reporte similar foram utilizados 1.544 compostos químicos potencialmente carcinogênicos a ratos e o aplicativo computacional atingiu 78% de especificidade.³⁴

Tabela 1. Principais produtos de degradação dos estabilizantes de propelentes

Estabilizante	Principais produtos de degradação*	Referências
DPA	N-nitroso-difenilamina (NNDPA) 2-NDPA 2-nitro-difenilamina (4-NDPA)	16,20
2-NDPA	2-N-nitroso-difenilamina (2-NNDPA) 2,4-dinitro-difenilamina (2,4'-DNDPA)	21,22
EC	N-nitroso-etilanilina (NNEA) 4-nitro-N-nitroso-etilanilina (4-NNNEA) 4-nitro-etil-centralite (4-NEC) 4,4'-dinitro-etil-centralite (4,4'-DNEC)	23
AK-II	N-nitroso-akardite-II (NNAK-II) 2-nitro-akardite-II (2-NAK-II) 4-nitro-akardite-II (4-NAK-II) N-nitroso-2-nitro-akardite-II (2-NNNAK-II)	24

*As estruturas dos produtos de degradação são apresentadas nas Figuras 1S a 4S do material suplementar.

Em outro exemplo, o uso deste aplicativo computacional foi bem sucedido em três casos ligados a produtos químicos relacionados à reciclagem em um aterro industrial da Itália. O primeiro caso é uma avaliação de ensaios *in vitro* para a investigação da toxicidade de um lixiviado. O segundo exemplo analisa qualitativamente o potencial carcinogênico de alguns compostos perfluorados, usando modelos QSAR e células *in vitro*. Finalmente, uma avaliação QSAR de diferentes produtos químicos foi demonstrada, a fim de se validar como modelos *in silico* seriam utilizados, como ferramenta, para preencher as lacunas existentes na literatura, sobre o perfil toxicológico dos compostos investigados.³⁵

Em síntese, a falta de dados de algumas substâncias deste trabalho evidencia a escassez de material publicado sobre o assunto e fortalece a necessidade de mais estudos sobre a toxicidade de materiais energéticos para se preencher esta lacuna na literatura científica, com também, o uso de aplicativos computacionais de predição toxicológica. Foram encontradas algumas referências que já utilizam dados de toxicologia preditiva.^{36,37}

Análise de toxicidade dos estabilizantes

Os resultados da análise de toxicidade dos estabilizantes DPA, EC, AK-II e 2-NDPA, através do Lazar,^{17,18} são apresentados na Tabela 3 expressos na forma de probabilidades de ocorrência do risco e de dados adicionais, como, por exemplo, a dose letal para ratos e camundongos. Os dados apresentados permitem inferir que todos os estabilizantes tendem a ter uma boa penetração na BHE, o que implica em uma boa difusão pelo corpo humano. A DPA é, provavelmente, o estabilizante mais tóxico seguido da 2-NDPA, que é um de seus

derivados. Ambos apresentaram potencial mutagênico. Entre a EC e a AK-II, pode-se inferir que, possivelmente, não são carcinogênicos nem mutagênicos.

A Tabela 4 apresenta as moléculas utilizadas pelo Lazar^{17,18} para determinar os valores de probabilidade propostos na Tabela 3, de acordo com as atividades tóxicas conhecidas, indicando a sua similaridade com a estrutura do estabilizante investigado. Adicionalmente, a Tabela 5 apresenta os resultados similares para os principais produtos de degradação de cada estabilizante investigado.

A análise da Tabela 5 mostra que os produtos derivados da degradação da DPA apresentaram potencial de serem tóxicos e mutagênicos, podendo ser hierarquizados quanto à mutagenicidade na seguinte ordem: 4-NDPA > 2-NDPA > NNDPA e quanto à toxicidade na seguinte ordem: NNDPA > 4-NDPA > 2-NDPA, todos com boa penetração na BHE. Já os produtos derivados da degradação da 2-NDPA apresentaram grande potencial mutagênico na seguinte ordem: 2,4'-DNDPA > 4-amino-bifenil > 2-NNDPA, e alta toxicidade na ordem inversa.

Os produtos derivados da degradação da EC apresentaram os melhores resultados para penetração na BHE em comparação com os demais estabilizantes. O potencial mutagênico desses produtos foi hierarquizado na seguinte ordem: 4-NNEA ~ 4-NEC > 4,4'-DNEC ~ 2,4'-DNEC ~ 2,4-DNEC > NEA. Foram também previstas as altíssimas toxicidades da 4-NNNEA e da 4-NEA respectivamente.

Os produtos derivados da degradação da AK-II e da NNAK-II apresentaram potencial carcinogênico e alta toxicidade quando comparados aos demais produtos desta família. O potencial mutagênico observado para esses compostos segue a seguinte ordem: 4-NAK-II > 2-NAK-II > 2-NNAK-II > NNAK-II.




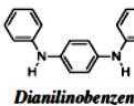
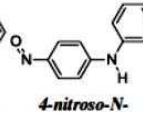

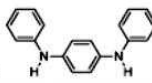


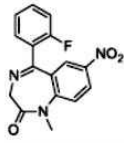

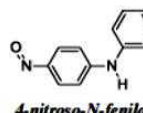

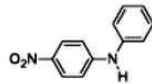
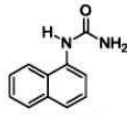
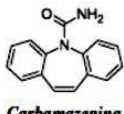
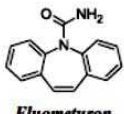
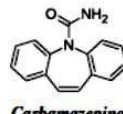
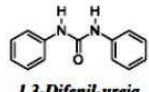
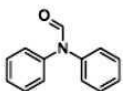
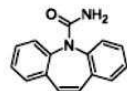
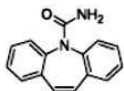
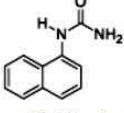
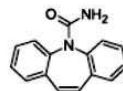
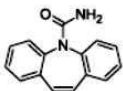
Tabela 2. Validação da metodologia utilizada

Composto		Toxicidade aguda (Fathead Minnow em mg L ⁻¹)	Toxicidade aguda (Daphnia Magna em mg L ⁻¹)	Penetração BHE	Carcinogenicidade (camundongos)	DL ₅₀ Camundongos (mg/kg/dia)	Carcinogenicidade (Ratos)	DL ₅₀ Ratos (mg/kg/dia)	Mutagenicidade (Salmonella typhimurium)
Benzeno	Lazar	7,560	5,86	Penetra	Não C	0,0627	C	0,037	M
	Literatura	15,100 ³⁸	2,00 ³⁹	Penetra	C ⁴⁰	2,195 ⁴¹	C ⁴⁰	0,0137 ⁴¹	M ⁴²
Naftaleno	Lazar	3,35	0,39	Penetra	Não C	0,002	C	0,0105	M
	Literatura	7,900 ³⁸	8,6 ⁴³	Penetra	Não C ⁴⁴	5,100 ⁴¹	C ⁴⁵	2,600 ⁴¹	M ⁴⁶
Tolueno	Lazar	9,13	91,7	Penetra	Não C	0,109	Não C	3,06	M
	Literatura	9,39 ⁴⁷	310 ⁴³	Penetra	Não C ⁴⁰	2,15 ⁴⁸	Não C ⁴⁰	5,50 ⁴⁸	M ⁴⁹
Fenol	Lazar	3,91	9,58	Penetra	Não C	0,326	C	0,137	Não M
	Literatura	12 ⁴³	12 ⁴³	Penetra	Não C ⁵⁰	0,340 ⁵¹	Não C ⁵⁰	0,300 ⁴¹	Não M ⁴⁶

Tabela 3. Predição da periculosidade dos estabilizantes clássicos pelo Lazar^{17,18}

Estabilizante	Toxicidade aguda (Fathead Minnow em mg L ⁻¹)	Toxicidade aguda (Daphnia Magna em mg L ⁻¹)	Penetração BHE	Carcinogenicidade (múltiplos roedores)	Carcinogenicidade (camundongos)	DL ₅₀ Camundongos (mg kg ⁻¹)	Carcinogenicidade (Ratos)	DL ₅₀ Ratos (mg kg ⁻¹)	Dose diária máxima a humanos (mg kg ⁻¹)	Mutagenicidade (Salmonella typhimurium)
DPA	80,8	6,45	+ : 0,222 - : 0,0284	+ : 0,517 - : 0,483	+ : 0,449 - : 0,551	0,195	+ : 0,561 - : 0,439	0,0635	6,25	+ : 0,66 - : 0,34
2-NDPA	23,0	8,25	+ : 0,165 - : 0,0204	+ : 0,263 - : 0,237	+ : 0,234 - : 0,266	0,311	+ : 0,254 - : 0,246	0,207	--	+ : 0,577 - : 0,123
EC	--	71,8	+ : 0,2 - : 0,0	+ : 0,0951 - : 0,0715	+ : 0,0737 - : 0,0929	--	+ : 0,0825 - : 0,0842	--	--	+ : 0,134 - : 0,139
AK-II	--	--	+ : 0,286 - : 0,0	+ : 0,101 - : 0,0986	+ : 0,085 - : 0,115	--	+ : 0,0752 - : 0,0915	--	--	+ : 0,24 - : 0,26

Tabela 4. Moléculas com maior similaridade utilizadas pelo banco de dados no Lazar^{17,18} para previsão da periculosidade dos estabilizantes clássicos

Estabilizante	Toxicidade aguda (Fathead Minnow – mg L ⁻¹)	Toxicidade aguda (Daphnia Magna – mg L ⁻¹)	Penetração BHE	Carcinogenicidade (múltiplos roedores, camundongos e ratos)	DL ₅₀ para Camundongos e DL ₅₀ para Ratos	Dose diária máxima a humanos	Mutagenicidade (<i>Salmonella typhimurium</i>)
DPA	 Anilina Similaridade: 0,333 105 mg/L	 Anilina Similaridade: 0,333 0,396 mg/L	 Benzeno Similaridade: 0,25 Penetra	 Dianilinobenzeno Similaridade: 1,0 não-carcinogênico	 4-nitroso-N-fenililina Similaridade: 0,5 0,34 mg/kg por dia 0,201 mg/kg por dia	 Ácido Flufenâmico Similaridade: 0,286 10,0 mg/kg por dia	 Dianilinobenzeno Similaridade: 1,0 mutagênico
2-NDPA	 Nitrobenzeno Similaridade: 0,5 119 mg/L	 Nitrobenzeno Similaridade: 0,5 29,9mg/L	 Flunitrazepan Similaridade: 0,185 Penetra	 Nitrobenzeno Similaridade: 0,5 carcinogênico	 4-nitroso-N-fenililina Similaridade: 0,308 0,34 mg/kg por dia 0,201 mg/kg por dia	 Ácido Flufenâmico Similaridade: 0,286 Sem resultado	 4-NDPA Similaridade: 0,7 mutagênico
EC	Não há compostos similares no banco de dados	 α-Naftilureia Similaridade: 0,231 83,7mg/L	 Carbamazepina Similaridade: 0,2 Penetra	 Fluometuron Similaridade: 0,167 não carcinogênico	Não há compostos similares no banco de dados	 Carbamazepina Similaridade: 0,2 Sem resultado	 1,3-Difenil-ureia Similaridade: 0,273 não-mutagênico
AK-II	 Difenilformamida Similaridade: 0,273 Sem resultado	 Carbamazepina Similaridade: 0,286 Sem resultado	 Carbamazepina Similaridade: 0,286 Penetra	 α-Naftilureia Similaridade: 0,2 não-carcinogênico	Não há compostos similares no banco de dados	 Carbamazepina Similaridade: 0,286 Sem resultado	 Carbamazepina Similaridade: 0,5 não-mutagênico

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, pode-se afirmar que, dentre os quatro estabilizantes investigados a DPA e a 2-NDPA apresentam grande potencial mutagênico, sendo a DPA a mais tóxica seguida pela 2-NDPA. Além disso, os quatro estabilizantes investigados apresentaram índices que sugerem grande capacidade de penetração na BHE, possuindo desta forma capacidade de transporte e de difusão pela corrente sanguínea no organismo humano.

Com base na diferença entre as probabilidades encontradas, os produtos de degradação dos quatro estabilizantes clássicos, foram hierarquizados quanto ao potencial mutagênico, estabelecendo a seguinte ordem: 2,4'-DNDPA > 4-amino-bifenil > 4-NDPA > 2-NDPA > 4-NEC ~ 4-NNEA ~ 4-NAK-II. Como consequência desse resultado, os quatro estabilizantes foram ordenados quanto ao potencial mutagênico de seus produtos de degradação em: 2-NDPA > DPA > EC > AK-II.

Com relação ao potencial carcinogênico, todos os produtos apresentaram probabilidades próximas impossibilitando uma análise comparativa confiável. A única exceção foi a NNAK-II, derivada da AK-II, que apresentou este risco em potencial.

Sobre a toxicidade, com base nas probabilidades da DL₅₀ em ratos e camundongos, foi possível propor a seguinte ordem decrescente de toxicidade para os produtos de degradação: 4-NNNEA > 4-NEA ~ NNAK-II > 2-NNDPA ~ NNDPA > 4-amino-bifenil > 4-NDPA > 2-NDPA > 2,4'-NDPA e, consequentemente, a seguinte ordem de toxicidade: EC > AK-II > 2-NDPA > DPA para os estabilizantes clássicos com relação aos seus produtos da degradação.

Por fim, foi possível observar que o maior potencial mutagênico está associado ao produto da degradação que contém grupos nitro em sua estrutura, enquanto que a toxicidade está relacionada à presença do grupo nitroso.

Tabela 5. Predição da toxicidade dos produtos de degradação dos estabilizantes clássicos pelo Lazar^{17,18}

Estabilizante	Produtos Derivados	Toxicidade aguda (Fathead Minnow - mg/L)	Toxicidade aguda (Daphnia Magna - mg/L)	Penetração BHE	Carcinogenicidade (múltiplos roedores)	Carcinogenicidade (camundongos)	DL ₅₀ Camundongos (mg/kg)	Carcinogenicidade (Ratos)	DL ₅₀ Ratos (mg/kg)	Dose diária máxima a humanos (mg/kg)	Mutagenicidade (<i>Salmonella typhimurium</i>)
DPA	2-NDPA	23	8,25	+ : 0,165 - : 0,0204	+ : 0,263 - : 0,237	+ : 0,234 - : 0,266	0,311	+ : 0,254 - : 0,246	0,207		+ : 0,577 - : 0,123
	4-NDPA	16,6	42,3	+ : 0,215 - : 0,0253	+ : 0,387 - : 0,363	+ : 0,344 - : 0,406	0,258	+ : 0,378 - : 0,372	0,162	22,7	+ : 0,62 - : 0,13
	NNDPA	163	2,99	+ : 0,149 - : 0,0177	+ : 0,188 - : 0,112	+ : 0,135 - : 0,115	0,203	+ : 0,19 - : 0,11	0,0339		+ : 0,211 - : 0,0893
2-NDPA	2-NNDPA	26,3	1,85	+ : 0,137 - : 0,035	+ : 0,306 - : 0,239	+ : 0,256 - : 0,29		+ : 0,287 - : 0,259	0,034		+ : 0,455 - : 0,0909
	2,4'-DNDPA	14,7	16,8	+ : 0,195 - : 0,0277	+ : 0,299 - : 0,301	+ : 0,271 - : 0,329	0,397	+ : 0,289 - : 0,311	0,238	27,8	+ : 0,744 - : 0,156
	4-amino-bifenil	25,7	3,43	+ : 0,212 - : 0,0817	+ : 0,513 - : 0,345	+ : 0,478 - : 0,379	0,033	+ : 0,516 - : 0,341	0,0454	5,9	+ : 0,685 - : 0,173
EC	NNEA	25,5	1,7	+ : 0,125 - : 0,0	+ : 0,346 - : 0,154	+ : 0,149 - : 0,123	0,147	+ : 0,347 - : 0,153	0,00168		+ : 0,369 - : 0,131
	4-NNNEA	18,4	21,7	+ : 0,172 - : 0,0	+ : 0,215 - : 0,202	+ : 0,178 - : 0,239		+ : 0,288 - : 0,328	0,000364		+ : 0,495 - : 0,0882
	4-NEC	31,8	45,2	+ : 0,241 - : 0,0	+ : 0,241 - : 0,221	+ : 0,215 - : 0,246		+ : 0,222 - : 0,24			+ : 0,511 - : 0,104
	4,4'-DNEC	34,2	28,3	+ : 0,207 - : 0,0	+ : 0,191 - : 0,194	+ : 0,173 - : 0,212		+ : 0,174 - : 0,211			+ : 0,457 - : 0,0815
	2,4'-DNEC	38,5	52,7	+ : 0,226 - : 0,0	+ : 0,201 - : 0,199	+ : 0,181 - : 0,219		+ : 0,185 - : 0,215			+ : 0,447 - : 0,0866
	2,4-DNEC	22,5	55,5	+ : 0,219 - : 0,0	+ : 0,187 - : 0,188	+ : 0,167 - : 0,208		+ : 0,171 - : 0,204			+ : 0,422 - : 0,0783
AK-II	NNAK-II			+ : 0,222 - : 0,0284	+ : 0,353 - : 0,0641	+ : 0,258 - : 0,159		+ : 0,318 - : 0,0985	0,00168	51,0	+ : 0,254 - : 0,163
	2-NAK-II	30,6	15,1	+ : 0,2 - : 0,0	+ : 0,176 - : 0,157	+ : 0,157 - : 0,176		+ : 0,162 - : 0,172			+ : 0,471 - : 0,101
	4-NAK-II	27	39,4	+ : 0,241 - : 0,0	+ : 0,236 - : 0,225	+ : 0,22 - : 0,242					+ : 0,509 - : 0,107
	2-NNNAK-II	41,8	24	+ : 0,161 - : 0,0208	+ : 0,194 - : 0,1	+ : 0,149 - : 0,145		+ : 0,174 - : 0,12			+ : 0,247 - : 0,0471

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IME pela infraestrutura, e às agências de fomento CNPq (Processo 306156/2015-6) e FAPERJ (Grant no E-02/202.961/2017) pelo suporte financeiro. Este projeto também foi financiado pelo "excellence project FIM".

MATERIAL SUPLEMENTAR

Os produtos de degradação da DPA, 2-NDPA, EC e AK-II estão esquematizados no Material Suplementar, disponível de forma gratuita em <http://quimicanova.sbq.org.br> em formato PDF.

REFERÊNCIAS

- Fryš, O.; Bajarová, P.; Eisner, A.; Sklálal, J.; Ventura, K.; *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2011**, *36*, 347.
- Toxicological Profile for N-nitrosodiphenylamine*, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2017.
- Drzyzga, O.; Janssen, S.; Blotvogel, K. H.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **1995**, *31*, 149.
- Goodall, C. M.; Lijinsky, W.; Tomatis, L.; Wenyon, C. E. M.; *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1970**, *17*, 426.
- Böhnlein-Mauß, J.; Kröber, H.; *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2017**, *42*, 54.
- Krumlinde, P.; Ek, S.; Tunestål, E. & Hafstrand, A.; *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2017**, *42*, 78.
- Fryš, O.; Bajarová, P.; Eisner, A. & Sklálal, J.; *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2010**, *7*, 253.
- Dobson, R.; Dejeaifve, A.; Monseur, L.; Fonder, N.; *7th Nitrocellulose Symposium*, Montreal, Canadá, 2016.
- Magee, P. N.; Barnes, J. M.; *Br. J. Cancer* **1956**, *10*, 114.
- Low, H.; *Archives of Environmental Health - An International Journal* **1974**, *29*, 256.
- Araujo, M. E.; Cyrne, L.; Marinho, H. S.; Norberto, F.; *Bol. Soc. Port. Quím.* **2000**, *79*, 30.
- Nieminszczy, J.; Grzesiuk, E.; *Acta Biochim. Pol.* **2007**, *54*, 459.
- Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E.; *Organic Chemistry Structure and Function*, 6th ed., Bookman: Porto Alegre, 2013.
- Drzyzga, O.; *Chemosphere* **2003**, *53*, 809.
- Mestankova, H.; Schirmer, K.; Canonica, S.; von Gunten, U.; *Water Res.* **2014**, *66*, 399.

16. Lussier, L. S.; Gagnon, H.; Bohn, M. A.; *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2000**, *25*, 117.
17. Helma, C.; *Mol. Divers.* **2006**, *10*, 147.
18. Maunz, A.; Gütlein, M.; Rautenberg, M.; Vorgrimmler, D.; Gebele, D.; Helma, C.; *Front Pharmacol.* **2013**, *4*, 1.
19. Willighagen, E. L.; Jeliaskova, N.; Hardy, B.; Grafström, R. C.; Spjuth, O.; *BMC Res. Notes* **2011**, *4*, 487.
20. Bohn, M. A.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2001**, *65*, 103.
21. Andrade, J.; Iha K, Rocco, J. A. F. F.; Franco, G. P.; Moreira, E. D.; Suárez-Iha, M. E. V.; *Eclat. Quim.* **2007**, *32*, 7.
22. Yucel, A.; Inal, E. K.; Akay, M. A.; *Cent. Eur. J. Energy Mater.* **2011**, *8*, 183.
23. Lussier, L. S.; Gagnon, H.; Bergeron, E.; Bohn, M. A.; *Symp. Chem. Problems Connected Stab. Explos.* **2004**, *12*, 183.
24. Lussier, L. S.; Bergeron, E.; Gagnon, H.; *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2006**, *31*, 253.
25. Russom, C. L.; Bradbury, S. P.; Broderius, S. J.; Hammermeister, D. E.; Drummond, R. A.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1997**, *16*, 948.
26. Antczak, P. Jo H. J.; Woo, S.; Scanlan, L.; Poynton, H.; Loguinov, A.; Chan, S.; Falciani, F.; Vulpe, C.; *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 11747.
27. Muehlbacher, M.; Spitzer, G. M.; Liedl, K. R.; Kornhuber, J.; *J. Comput. Aided Mol. Des.* **2011**, *25*, 1095.
28. Voltolini, A. M.; Horn, R. C.; Rocha, J. A. V.; *Resumos da XIV Salão de Iniciação Científica - UFRGS*, Porto Alegre, Brasil, 2002.
29. Swamidass, S. J.; Chen, J.; Bruand, J.; Phung, P.; Ralaivola, L.; Baldi, P.; *Bioinformatics* **2005**, *21*(Suppl. 1), i359.
30. Fligner, M. A.; Verducci, J. S.; Blower, P. E.; *Technometrics* **2002**, *44*, 110.
31. Gatnik, M. F.; Worth, A. P.; *Review of software tools for toxicity prediction*, available at <https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/fb675f8d-8758-4451-83c6-638a153e1635/language-en>, acessada em junho 2018.
32. Rybacka, A.; Rudén, C.; Andersson, P. L.; *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.* **2014**, *115*, 77.
33. Ruppenthal, J. E.; *Toxicologia*, Rede e-Tec-Brasil: Colégio Técnico Industrial de Santa Maria, Universidade Federal de Santa Maria: Santa Maria, 2013.
34. http://www.antares-life.eu/files/ANTARES_D14.pdf, acessada em junho 2018.
35. Baderna, D.; Golbamaki, N.; Maggioni, S.; Vaccari, M.; Colacci, A.; Benfenati, E. Em *Global Risk-Based Management of Chemical Additives II*; Baderna, D., ed.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2012, p. 171.
36. <http://always-on-target.com/wp-content/uploads/2017/07/5.56mm-CQT-SDS.pdf>, acessada em junho 2018.
37. https://echa.europa.eu/documents/10162/18584504/afa_dehp-0005-02-aa_en.pdf/d355aac7-3d27-4f02-827f-bf105c272542, acessada em junho 2018.
38. DeGraeve, G. M.; Elder, R. G.; Woods, D. C.; Bergman, H. L.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1982**, *11*, 487.
39. Bulich, A. A.; Greene, M. W.; Isenberg, D. L.; *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment* **1981**, *737*, 338.
40. Huff, J. E.; Haseman, J. K.; DeMarini, D. M.; Eustis, S.; Maronpot, R. R.; Peters, A. C.; Persing, R. L.; Chrisp, C. E.; Jacobs, A. C.; *Environ. Health Perspect.* **1989**, *82*, 125.
41. Bingham, E.; Cofresen B. Em *Patty's Toxicology, 6 Volume Set*; Bingham, E., Cofresen B., eds.; John Wiley & Sons: New Jersey, 2012.
42. Kalf, G. F.; Snyder, C. A.; *Rev. Toxicol.* **1987**, *18*, 141.
43. LeBlanc, G. A.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1980**, *24*, 684.
44. La Voie, E. J.; Dolan, S.; Little, P.; Wang, C. X.; Sugie, S.; Rivenson, A.; *Food Chem. Toxicol.* **1988**, *26*, 625.
45. *Toxicology and carcinogenesis studies of naphthalene (Cas n°. 91-20-3) in f344/n rats*, U. S. Department of Health and Human Services, 2000.
46. Narbonne, J.-F.; Cassand, P.; Alzieu, P.; Grolier, P.; Mrlina, G.; Calmon, J. P.; *Mutat. Res. Lett.* **1987**, *191*, 21.
47. Marchini, S.; Tosato, M. L.; Norberg-King, T. J.; Hammermeister, D. E.; Hoglund, M. D.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1992**, *11*, 187.
48. Østergaard, G.; Em *The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals: 125. Toluene*, Marklund, S., ed.; National Institute for Working Life: Stockholm, 2000.
49. Mohtashamipur, E.; Norpoth, K.; Woelke, U.; Huber, P.; *Arch. Toxicol.* **1985**, *58*, 106.
50. https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/lt_rpts/tr203.pdf, acessada em junho 2018.
51. Nomiya, K.; Minai, M.; Suzuki, T.; Kita, H.; *Ind. Health* **1967**, *5*, 143.

b) JOURNAL ENERGETIC MATERIALS:

JOURNAL OF ENERGETIC MATERIALS
<https://doi.org/10.1080/07370652.2019.1606867>



Taylor & Francis
 Taylor & Francis Group



Combined evaluation of nitrocellulose-based propellants: toxicity, performance, and erosivity

L. G. Mendonça-Filho ^a, R. L. B. Rodrigues ^a, R. Rosato ^b, E. B. F. Galante ^a,
 and J. Nichele ^{a,c}

^aChemical Engineering Department, Military Institute of Engineering, Rio de Janeiro, RJ, Brazil; ^bCompanhia Brasileira de Cartuchos, Ribeirão Pires, SP, Brazil; ^cDefense Engineering Graduate Program, Military Institute of Engineering, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

ABSTRACT

New formulations of nitrocellulose-based propellants were evaluated aiming less-toxicity-and-less-erosivity. Three original ingredients of M-14 propellant – dinitrotoluene, dibutyl phthalate, and diphenylamine – were replaced. The new formulations, with ballistic performances similar to M-14, were based on ethylcentralite, akardite-II, RDX, diethylene glycol dinitrate, triethylene glycol dinitrate, and acetyl tributyl citrate (ATBC). The toxicities of the crude ingredients were analyzed. The H₂ content in the combustion products was a key point in the analysis. The best results were found to the compositions based on ATBC and akardite-II only. The work can be used to guide future works related to new formulations of propellants.

KEYWORDS

Propellants; low toxicity; erosivity; nitrocellulose; closed vessel

Introduction

Soils and groundwater worldwide are contaminated by substances used in the manufacturing of energetic materials or generated by the degradation and detonation of such materials in military conflicts, military training, and disposal (U.S. Department of Defense 1991; U.S. Department of the Army 1982, 1984). Due to economic aspects, disposal of propellants and explosives is still carried out by open burning or open detonation (U.S. Department of the Army 1982, 1984). For instance, the surplus of gun propellant at the end of military exercises is often destroyed on-site by open burning (Diaz et al. 2011; Jenkins et al. 2006; Walsh, Walsh, and Hewitt 2010) to reduce the transportation risks.

The problem of contamination is not only related to the toxic products generated in the combustion (Pesce-Rodriguez, Fifer, and Heimerl 1996), but also to the unburnt residues. The typical formulations of nitrocellulose-based propellants contain chemicals such as diphenylamine (DPA), 2,4-dinitrotoluene (DNT) and dibutyl phthalate (DBP). Furthermore, during the propellant degradation nitrosamines are produced by the reaction between stabilizers and nitrogen oxides formed (Lussier, Bergeron, and Gagnon 2006). Such toxic substances, which migrate off-site, were detected in drinking water wells (Diaz et al. 2011). Moreover, safety must be assured during handling, manufacturing, and disposal of propellants. Therefore, an investigation into alternative chemicals which could be used in the formulations is required to reduce the contamination generated by the propellant.

Undoubtedly, the evaluation of the toxicity of propellant ingredients is required. However, the search for new components must also consider the ballistic performance and the erosivity of the new formulations (Lawton 2001). In particular, the erosion caused by the hot gases substantially reduces the gun barrel lifetime, which is critical for large caliber weapons, and cannot be neglected.

CONTACT J. Nichele ✉ jakler@ime.eb.br Chemical Engineering Department, Military Institute of Engineering, Praça General Tibúrcio, 80, Room 3063, Rio de Janeiro, RJ 22290-270, Brazil

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/uegm.

© 2019 Taylor & Francis Group, LLC

In this paper, a combined analysis of toxicity, ballistic performance, and erosivity was used to evaluate propellant formulations. To the authors' best knowledge such combined analysis was not found in the literature. Focus was given to single-base propellants. The M-14 propellant, described in the standard MIL-P-63517 (U.S. Department of Defense 1987) and used in the ammunition of 105 mm howitzers and 120 mm tank guns, was selected as case study. Ten new formulations were investigated by replacing DPA, DNT and DBP. They were divided into two groups depending on the stabilizer used – ethylcentralite or akardite-II.

Propellant Ingredients: Functions and Toxicity

The roles and the toxicities of propellant ingredients are discussed in this section. Table 1 summarizes the toxicity and hazard aspects of each substance according to the European Chemical Agency (European Chemicals Agency 2017).

Nitrocellulose (NC) and nitroglycerine (NG) are traditional energetic ingredients of solid gun propellants. NC is not a toxic compound. NG, used in double, triple and multi-base propellants, is very toxic although it is used in small quantities in some pharmaceuticals. In the manufacture of propellants other substances are added to increase their chemical stability and plasticity, to control their burn rate, and to reduce the combustion temperature.

Diphenylamine (DPA) has been used as a stabilizer in NC-based propellants since 1910 (De Klerk 2015). As a stabilizer it suppresses the autocatalytic degradation of NC by removing the nitrogen oxides formed during propellant decomposition (Lussier, Gagnon, and Bohn 2000). In single-base propellants, the mass fraction of DPA is commonly 1.0% (w/w) (U.S. Department of the Army 1984). However, DPA is incompatible with NG and its usage in double base propellants is limited to grains of small web thickness which do not contain more than 10% NG (w/w). DPA reacts with NG resulting in gaseous products which cause stress in the ammunition and may deform the propellant shape. To avoid this effect, cast double-base propellants use 2-nitrodiphenylamine (2-NDPA) instead of DPA (De Klerk 2015). DPA is produced worldwide and its residues have been found in soil and groundwater. Some ecotoxicological studies demonstrated its potential hazard to the environment, mainly to aquatic life, bacteria and animals (Drzyzga 2003; Drzyzga, Jannsen, and Blotevogel 1995; European Chemicals Agency 2008). In consequence, DPA was included in the third priority list of pollutants in the European Union (European Communities 1997) in order to undertake its risk evaluation.

Ethylcentralite (EC) and akardite-II (AK-II) can replace DPA as stabilizers (Trache and Tarchoun 2010). EC is both a stabilizer and a plasticizer of NC. In its crude form, EC is a nontoxic substance (European Chemicals Agency 2017; National Institute for Occupational Safety and Health 1997) commonly used in single-base propellants. However, it is not used in grains with large web thickness because its chemical stabilization process produces gases of poor solubility and diffusivity, which can initiate the cracking of the propellant grains (Apatoff and Norwitz 1973; De Klerk 2015). AK-II is an effective nontoxic stabilizer for double-base gun propellants for which the degradation products of AK-II are themselves stabilizers (De Klerk 2015; Lussier, Bergeron, and Gagnon 2006). The typical 1.0% (w/w) of DPA is generally replaced by 1.5% (w/w) EC or 0.7% (w/w) AK-II. It indicates that AK-II is more efficient than EC since it can be used in smaller amounts to provide the same lifetime (Boers and De Klerk 2005; Bohn 2009).

The daughter products of the three stabilizers mentioned – DPA (Apatoff and Norwitz 1973), EC (Curtis and Berry 1989) and AK-II (Lussier, Bergeron, and Gagnon 2006) – include carcinogenic nitrosamines (Low 1974). However, in propellant manufacturing, for which large amounts of each substance are dealt with, DPA presents more toxicity risks than EC and AK-II as shown in Table 1.

Dibutyl phthalate (DBP) plays three distinct roles in the composition of NC-based propellants acting as a burn rate moderator – its main role (Stiefel 1980) – plasticizer and coolant. The REACH regulation (European Union 2006) limits its use in 0.1% (w/w) in plasticized materials of toys and childcare articles. In M-14 propellant, the concentration of DBP is 2.0% (w/w), i.e. twenty times the

Table 1. Hazard classes, category codes and hazard statement codes of nitrocellulose (NC), nitroglycerine (NG), diphenylamine (DPA), ethyl centralite (EC), akardite-II (AK-II), dibutyl phthalate (DBP), tributyl citrate (TBC), acetyl tributyl citrate (ATBC), 2,4-dinitrotoluene (DNT), cyclotrimethylene trinitramine (RDX), diethylene glycol dinitrate (DEGDN), and triethylene glycol dinitrate (TEGDN) (European Chemicals Agency 2017).

Compound	CAS Number	Hazard class and category code(s)	Hazard statement code(s) and description
NC	9004-70-0	Expl. 1.1	H201 Explosive; mass explosion hazard.
NG	55-63-0	Expl. 1.1	H201 Explosive; mass explosion hazard.
		Acute Tox. 2	H300 Fatal if swallowed.
			H330 Fatal if inhaled.
		Acute Tox. 1	H310 Fatal in contact with skin.
		STOT RE 2	H373 May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.
DPA	122-39-4	Aquatic Chronic 2	H411 Very toxic to aquatic life with long lasting effects.
		Acute Tox. 3	H301 Toxic if swallowed.
			H311 Toxic in contact with skin.
			H331 Toxic if inhaled.
		STOT RE 2	H373 May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.
		Aquatic Acute 1	H400 Very toxic to aquatic life.
		Aquatic Chronic 1	H410 Very toxic to aquatic life with long lasting effects.
EC	85-98-3	Acute Tox. 4	H302 Harmful if swallowed.
		Aquatic Chronic 3	H412 Harmful to aquatic life with long-lasting effects.
AK-II	13114-72-2	Eye Irrit. 2	H319 Causes serious eye irritation.
DBP	84-74-2	Repr. 1B	H360Df May damage the unborn child. Suspect of damaging fertility.
TBC	77-94-1	Aquatic Acute 1	H400 Very toxic to aquatic life
		Eye Dam. 1	H318 Causes serious eye damage
		Aquatic Acute 1	H400 Very toxic to aquatic life
ATBC	77-90-7	Not Classified ^(a) ^(**) . LD ₅₀ > 31,000 mg/kg (rat) (Nielsen et al. 2014)	
DNT	121-14-2	Acute Tox. 3	H301 Toxic if swallowed.
			H311 Toxic in contact with skin.
			H331 Toxic if inhaled.
		Muta. 2	H341 Suspected of causing genetic defects.
		Carc. 1B	H350 May cause cancer.
		Repr. 2	H361f Suspected of damaging fertility.
		STOT RE 2	H373 May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.
		Aquatic Acute 1	H400 Very toxic to aquatic life.
		Aquatic Chronic 1	H410 Very toxic to aquatic life with long lasting effects.
		Repr. 2	H361f Suspect of damaging fertility.
RDX	121-82-4	Expl. 1.1	H201 Explosive; mass explosion hazard.
		Acute Tox. 3	H301 Toxic if swallowed.
			H311 Toxic in contact with skin.
			H331 Toxic if inhaled.
		STOT SE 1	H370 Causes damage to organs.
		STOT RE 2	H373 May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.
DEGDN	693-21-0	Unst. Expl.	H200 Unstable explosive.
		Expl. 1.1	H201 Explosive; mass explosion hazard.
		Acute Tox. 2	H300 Fatal if swallowed.
			H330 Fatal if inhaled.
		Acute Tox. 1	H310 Fatal in contact with skin.
		STOT RE 2	H373 May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.
TEGDN	111-22-8	Aquatic Chronic 3	H412 Harmful to aquatic life with long lasting effects.
		No information.	
		LD ₅₀ 995 mg/kg (rat) (Andersen, Koppenhaver, and Jenkins Jr 1976). Extremely toxic. Should be considered a potent poison when absorbed through the skin or ingested. (U.S. Department of the Army 1984)	

* The lead registrant and other 1270 notifiers did not classify the substance.

** The Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE) concludes that there is no safety concern when young children are mouthing PVC-toys containing ATBC as plasticizer (European Commission 2004).

Table 2. Some combustion properties of the explosives DNT, RDX, DEGDN and TEGDN (Lusk et al. 1999).

Substance	Oxygen balance (%)	Heat of explosion (H ₂ O liquid) (kJ/g)	Volume of gases (m ³ /kg)
DNT	-114.4	13.357	0.807
RDX	-21.6	23.650	0.903
DEGDN	-40.8	19.099	0.991
TEGDN	-66.7	13.882	1.065

safety limit established in REACH. Acetyl tributyl citrate (ATBC) is a promising nontoxic candidate to replace DBP in propellant compositions (DEZA a.s. 2013; European Chemicals Agency 2014).

Dinitrotoluene (DNT) is used as a gelatinizer-plasticizer agent in commercial and military explosives and in the production of dyes and dyestuffs (European Chemicals Agency 2009; European Commission 2008). DNT acts in smokeless propellant formulations as burn rate moderator, plasticizer or energetic coolant, reducing flame temperature and increasing the gas production during the combustion (European Chemicals Agency 2009; European Commission 2008; Meyer, Kohler, and Homburg 2007; Urbanski 1983). DNT is listed in REACH (European Union 2006) due to its carcinogenicity, mutagenicity, and toxicity to reproduction (European Chemicals Agency 2009; European Commission 2008). In consequence, DNT should be replaced by less toxic substances. In propellant formulations, triethylene glycol dinitrate (TEGDN) (European Chemicals Agency 2009; European Commission 2008; Suuronen 2010), diethylene glycol dinitrate (DEGDN) (Manning and Prezelski 2000; Wiehahn 2012), and cyclotrimethylene trinitramine (RDX) (Moran et al. 2009; Schaedeli, Antenen, and Vamos 2011) have been considered as substituents besides an increase in the plasticizer amount (Lusk et al. 1999).

Triethylene glycol dinitrate (TEGDN) is insensitive to detonation, impact and temperature (Meyer, Kohler, and Homburg 2007; Urbanski 1983). It is also capable to withstand low temperatures unlike NG. The melting point of TEGDN is -19 °C, while for NG it is 14 °C. However, it is extremely toxic and should be considered a potential poison when absorbed through the skin or ingested (Diaz et al. 2011). TEGDN can be applied as a plasticizer in solid propellant formulations used in guns, rockets, air launched tactical motors, missiles, explosives, ground launched interceptors and space boosters. It is a strong candidate for insensitive munitions technologies (Powell 2016).

Similarly to NG, DEGDN can be used as an explosive and NC colloiding-plasticizer agent in propellant formulations. The combustion of propellants based on DEGDN and NC is characterized by reduced temperatures and lower gun barrels erosion in comparison to propellants based on NC and NG. Once DEGDN alone is considered very insensitive to impact (Agrawal 2010), it must be combined with other nitrated compounds to be used as an explosive (U.S. Department of the Army 1984). On the other hand, one disadvantage in the use of DEGDN is the higher volatility in comparison to NG (Holleman, Ross, and Carroll 1983), which increases the exposure to that substance in the propellant manufacturing.

RDX is used in important explosive and propellants compositions, including a class of NC-based propellants containing RDX named Extruded Composite Low Vulnerability (ECL), which are considered nontoxic and green (Moran et al. 2009; Schaedeli, Antenen, and Vamos 2011). Unlike DNT, RDX does not blend with or gelatinize nitrocellulose. With NG, however, it forms an explosive plastic mass (U.S. Department of the Army 1984). Due to its high stability, Table 2 shows that RDX, DEGDN and TEGDN are better than DNT explosives with respect to energy, volume of explosion gases and oxygen balance.

Methodology

Formulations

Ten new propellant formulations were investigated. They are shown in Table 3 and were proposed by replacing DPA, DNT, and DBP from the M-14 propellant (U.S. Department of Defense 1987). The original M-14 composition also contains about 1.0% of K₂SO₄ and is covered with a small

Table 3. Chemical composition, combustion properties, combustion products, and erosivity degree of the M-14 propellant and the ten new formulations studied in this work.

Composition (% w/w)	Sample label	Ethyl centralite compositions					Alardite-II compositions									
		ATBC	C-I	ATBC	C-II	RDX ATBC	DEGDN ATBC	TEGDN ATBC	ATBC	C-VI	ATBC	C-VII	RDX ATBC	DEGDN ATBC	TEGDN ATBC	
M-14	93.5	94.5	84.5	85.4	86.7	93.5	94.5	84.5	85.4	86.7						
NC (13.15%)	89.0	80.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	
DNT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
RDX	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
DEGDN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
TEGDN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
DBP	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ATBC	-	5.0	4.0	6.0	5.1	3.8	5.8	4.8	6.8	5.9	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	
DPA	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EC	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
AK-II	-	-	-	-	-	-	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
Combustion properties																
P_{max} (MPa)	112.8	111.2	112.7	112.8	111.8	111.8	111.1	112.7	112.8	111.8	111.8	111.8	111.8	111.8	111.8	
Q (J/g)	3615.0	3614.1	3704.5	3634.6	3633.8	3635.9	3629.2	3720.4	3648.9	3648.4	3650.5	3650.5	3650.5	3650.5	3650.5	
T_f (K)	2826.0	2783.2	2861.0	2779.2	2760.7	2762.7	2794.7	2873.1	2790.5	2772.1	2773.3	2773.3	2773.3	2773.3	2773.3	
e (J/g)	1003.7	990.50	1006.0	1003.6	995.90	996.00	991.10	1006.6	1004.3	996.60	996.40	996.40	996.40	996.40	996.40	
Ω (%)	-43.85	-42.42	-40.78	-43.32	-43.38	-43.31	-41.81	-40.17	-42.71	-42.77	-42.71	-42.71	-42.71	-42.71	-42.71	
Combustion products (% molar, f_i in Equation (3))																
CO ₂	7.4560	8.1540	8.7710	7.2170	7.6820	7.7170	8.4150	9.0500	7.4550	7.9260	7.9630	7.9630	7.9630	7.9630	7.9630	
CO	48.592	46.529	45.913	45.871	46.146	46.141	46.117	45.542	45.539	45.810	45.803	45.803	45.803	45.803	45.803	
N ₂	10.859	10.367	10.607	11.728	10.289	10.264	10.345	10.585	11.711	10.267	10.242	10.242	10.242	10.242	10.242	
H ₂ O	17.459	19.487	20.254	18.676	19.502	19.547	19.912	20.673	19.109	19.934	19.978	19.978	19.978	19.978	19.978	
H ₂	15.444	15.296	14.250	16.332	16.216	16.165	14.977	13.939	16.007	15.894	15.846	15.846	15.846	15.846	15.846	
others	0.1900	0.1670	0.2050	0.1760	0.1650	0.1660	0.2340	0.2110	0.1790	0.1690	0.1680	0.1680	0.1680	0.1680	0.1680	
Erosivity degree																
A (m/s)	98.156	76.921	65.123	89.210	82.475	81.808	71.460	60.527	83.065	76.777	76.160	76.160	76.160	76.160	76.160	
T_{max} (K)	1556.3	1532.8	1575.5	1530.6	1520.4	1521.5	1539.1	1582.2	1536.8	1526.7	1527.3	1527.3	1527.3	1527.3	1527.3	
ψ	1.0000	0.7221	0.7081	0.8310	0.7409	0.7378	0.6859	0.6729	0.7909	0.7053	0.7013	0.7013	0.7013	0.7013	0.7013	

amount of graphite. However, the formulations investigated in this work do not use these substances. Since K_2SO_4 is a flash reducer and graphite is used to prevent static electricity sparks from causing undesired ignitions, their effects are outside the scope of this work. Hence, the M-14 composition was assumed to be 89% NC, 8.0% DNT, 2.0% DBP and 1.0% DPA in weight.

The ten compositions were labeled using roman numerals from C-I to C-X (Table 3). The original 1.0% (w/w) of DPA in the M-14 composition was substituted with 1.5% (w/w) EC in the formulations C-I to C-V, or with 0.7% (w/w) AK-II in C-VI to C-X. DNT and DBP were not used in the new formulations. RDX, DEGDN or TEGDN were used in compositions C-III, C-IV, C-V, C-VIII, C-IX and C-X using an equivalent mass fraction of DNT in M-14, i.e. 8.0% (w/w). The formulations C-I, C-II, C-VI and C-VIII do not use RDX, DEGDN and TEGDN. ATBC was used in the ten new formulations. For each one, the ATBC mass fraction was adjusted to provide a heat of explosion similar to the M-14.

Theoretical Evaluation of Combustion: Properties and Products

The thermodynamic and thermochemical properties of each composition were evaluated using a self made computer code based on the procedure established by Turnbull (1987). It is assumed that the propellant combustion produces eleven species: CO_2 , CO , H_2O , H_2 , H , OH , O , N_2 , NO , NH_3 , and CH_4 . The final composition of the gaseous products is computed from the complete combustion stoichiometry combined with the following equilibrium equations



for which the equilibrium constants are known as functions of the temperature (Pike 1949).

Six combustion properties were computed for each propellant formulation: the maximum pressure, P_{max} for a loading density of 0.1 g/cm^3 ; the explosion heat, Q ; the adiabatic flame temperature, T_f ; the specific energy, e ; the oxygen balance, Ω ; and the molar fractions f of each combustion product (Turnbull 1987). The value of the mean molar heat capacity of each chemical species as functions of the temperature is also known (Pike 1949).

Estimation of Erosivity

The erosion of the internal surface of gun barrels is a complex process evolving high pressures, temperatures and the non-trivial interactions between the chemical products generated in the propellant combustion and the barrel alloy. The search of new formulations can be guided by the computation of the relative erosion coefficient (ψ) given by

$$\psi = \frac{w_{new}}{w_{ref}} \quad (8)$$

where w_{new} and w_{ref} are the superficial wearing generated by the new propellant and the reference propellant, respectively (Johnston 2005).

During the first few milliseconds right after the shot the temperature reaches values comparable to the melting point of the gun barrel metal alloy. In parallel, the dissipation of heat avoids the melting of metal surface. In such thermodynamically favorable environment with high temperatures and high pressures, the combustion products weaken the metal surface. The fast discharge of gas starts an erosion process by removing material from the barrel surface.

The superficial wearing (in m) of each propellant can be computed by (Lawton 2001)

$$w = At_0 \exp[-\Delta E/RT_{\max}] \quad (9)$$

where A is the wearing coefficient (in m/s) computed from the molar fractions f_i (%) of each product of the combustion i

$$A = 114 \exp[0.0207(f_{\text{CO}} - 3.3f_{\text{CO}_2} + 2.4f_{\text{H}_2} - 3.6f_{\text{H}_2\text{O}} - 0.5f_{\text{N}_2})] \quad (10)$$

and t_0 is a time constant which depends on the ammunition and the gun. The activation energy ΔE of the erosion is usually about 69 MJ/kg-mol, R is the universal gas constant (8.3144 J/mol-K), and T_{\max} is the maximum barrel temperature (in K) given by

$$T_{\max} = \frac{T_f - 540}{1.8 + 7130d^{2.22}(m_c v_m)^{-0.86}} + 300 \quad (11)$$

for which d is the barrel diameter (in m), m_c is the charge mass (in kg), and v_m is the muzzle velocity (in m/s). Technical data of the M865 TPCSDS-T 120 mm tank gun ammunition were used to compute T_{\max} for each composition: $d = 0.120$ m, $m_c = 7.2$ kg, and $v_m = 1700$ m/s (Manning et al. 2007).

By combining the previous equations the relative erosion coefficient can be obtained as

$$\psi = \frac{A_{new}}{A_{ref}} \exp \left[\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T_{\max,ref}} - \frac{1}{T_{\max,new}} \right) \right] \quad (12)$$

From Equation. (10), one can notice that H_2 is the most erosive substance among the combustion products, while H_2O is the least erosive.

Toxicity Aspects

After calculating the combustion properties and the relative erosivity of the formulations C-I to C-X, the toxicity of the least erosive compositions were compared to M-14. They were described by the set of hazard statement codes (Table 4) of their ingredients (Table 1). These codes follow the statements of the European Chemicals Agency (2017).

Preparation of Propellant Samples

The theoretical evaluation of toxicity, erosivity, and ballistic performance enables one to choose the most promising propellant compositions. An experimental investigation of the chosen propellants was carried out to compare their ballistic performance and chemical stability to M-14. The samples were prepared using dry industrial grade NC with 13.15% of nitrogen content. Each dough sample was prepared using 120 g of NC, 120 mL of acetone (p.a. grade), and industrial grade additives. The mass fraction of each additive is given in Table 3 for M-14 and the ten formulations investigated.

The additives were solubilized in acetone to form a homogeneous solution. This solution was added to the dry NC and manually mixed together for 10 minutes. The resulting dough was kept in a well-sealed container for 5 days. After that, the propellant dough samples were shaped using a pasta maker model Marcato Atlas 50. It has two adjustable rollers and a cutting roll to prepare spaghetti-shaped samples with well-controlled thickness and width. The propellant sheets were

Table 4. Comparison of the hazard statement codes for the M-14 propellant and the ATBC based propellants which does not use RDX, DEGDN, and TEGDN as ingredients.

Hazard statement code (European Chemicals Agency 2017)		Compositions		
		M-14	C-I C-II	C-VI C-VII
H201	Explosive; mass explosion hazard.	•	•	•
H301	Toxic if swallowed.	•		
H302	Harmful if swallowed.		•	
H311	Toxic in contact with skin.	•		
H319	Causes serious eye irritation.	•		•
H331	Toxic if inhaled.	•		
H341	Suspected of causing genetic defects.	•		
H350	May cause cancer.	•		
H360Df	May damage fertility. May damage the unborn child.	•		
H373	May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.	•		
H400	Very toxic to aquatic life.	•		
H410	Very toxic to aquatic life with long lasting effects.	•		
H412	Harmful to aquatic life with long-lasting effects.		•	
H413	May cause long lasting harmful effects to aquatic life.	•	•	•

passed through rollers several times to homogenize the mass and to evaporate the acetone. When the propellant sheets were sufficiently rigid and regular, the cutter roll was used to produce spaghetti-shape propellant grains. The samples were air-dried for 3 days. The final dimensions of the propellant grains (Figure 2) were 70 mm length, 1.58 mm width, and 0.53–0.54 mm thickness.

Closed Vessel Test

Experiments were performed in the closed vessel equipment to compare the burning behavior of the new compositions to M-14. The closed vessel is a robust cylindrical combustion cell equipped with a cooling jacket (Rodrigues, Castier, and Peixoto 2006) and a pressure-time data acquisition system based on piezoelectric high pressure transducers. The closed vessel locking piece has two electrodes which connect to an electric squib. The squib is attached to an igniter bag containing 1.0 g of gunpowder. The data recording instrument applies a DC voltage to the electrodes which ignites the propellant. The electrical output signal from the piezoelectric transducer was converted to pressure-time data and recorded on a computer. The test followed the U.S. Military Standard MIL-STD-286C (U.S. Department of Defense 1991).

A HPI B173 closed vessel system with a combustion cell of 200 cm³ was used. The load density used in the tests was 10% (w/v), i.e. 20 g of propellant in the 200 cm³ vessel. The pressure signal was acquired with a HPI 5QP 6000M piezoelectric transducer. Three runs were performed for each propellant in order to obtain a mean curve for $P(t)$ reducing the statistical error. The dynamic vivacity, Λ , of the propellant, which is a measure of its energy production rate (Grivell 1982), was computed from the $P(t)$ values by

$$\Lambda = \frac{1}{P_{\max} P} \left(\frac{dP}{dt} \right) \quad (13)$$

Heat Flow Calorimetry

A heat flow microcalorimeter model TNO P0810 was used to compare the chemical stability of the new propellants to M-14. The equipment measures the heat flow related to the changes in the propellant composition during its forced aging. The propellant samples of 5.0 g were used and tested at 85 °C and the heat flow is measured in the microwatts scale. The tests followed the standard STANAG-4582 (North Atlantic Treaty Organization 2007) which establishes that the heat flux of single-base propellants must not exceed 201 mW/kg at 85 °C after 5.98 days.

Classical Chemical Stability Tests

In addition to the heat flow calorimetry, we also applied three classical methods to evaluate the chemical stability of the new propellants: heat storage test at 100 °C, methyl violet test at 120 °C and the Bergmann-Junk test at 132 °C (AB Bofors Nobelkrut 1960; North Atlantic Treaty Organization 2009; U.S. Department of Defense 1991). These methods are based on the accelerated degradation of propellants and the monitoring of the released nitrogen oxides and were applied in an adapted version used by Brazilian Army.

The heat storage test involves the heating of a tube containing 10 g samples in a heating bath at 100 °C. In the first 8 h the tube remained opened to eliminate moisture. After this time, the tube was closed and the heating continued. The tube was examined every 24 h. The elapsed time in days since the beginning of heating until the appearance of brown fumes is a measure of the stability of the powder. In this test the samples are considered stables if the time is greater than 6 days.

The methyl violet test consists of heating closed tubes with 5.0 g samples of the propellant in a heat bath at 120 °C. Inside the tubes a methyl violet indicator paper is placed, which turns red with the release of the nitrous gases. Three instants are important in this analysis. The first, called t_{turn} , was the time when the indicator papers turns to reddish-salmon color. The second instant, called t_{vap} , was the total time when the indicator turns brown. The third instant, t_{exp} , was the total time registered until the sample ignites. The propellant samples were considered stable if $t_{vir} > 70$ min, $t_{vap} > 120$ min, and $t_{exp} > 360$ min.

In the Bergmann-Junk stability test, a 5.0 g sample of the single base propellant is heated at 132 °C. The NO volume, V_{NO} , evolved during 5 hours of heating was quantified by a titrimetric procedure using a potassium iodide solution (4.5% w/w), a $Na_2S_2O_3$ 0.01 N solution and an aqueous starch solution as indicator. The propellant was considered stable if $V_{NO} < 1.8$ mL/g of propellant.

Results and Discussion

The combustion and erosivity properties of the M-14 and the ten new propellant formulations were computed theoretically. The values obtained for P_{max} , Q , T_f , e , Ω , and the molar fractions of the combustion products are presented in Table 3. From internal ballistics theory, the ballistic performance is strongly related to P_{max} , Q , and e . By comparing the results obtained for these three properties, we found that all the ten new compositions have a ballistic performance similar to the M-14. The computed values of e for the new formulations were in a range of -1.3% to +2.8% in comparison to M-14. The values of Q were found from -0.2% to +2.9% of the M-14 value. The results of P_{max} did not exceed the value found for the M-14 propellant. The highest discrepancy found for P_{max} was 1.5%.

The relative erosion coefficient, ψ , was computed by using Equations. (8)–(12), the theoretical values of the combustion properties presented in Table 3, and the data for the M865 TPCSDS-T 120 mm tank gun ammunition. The erosivity of the M-14 propellant was used as reference – i.e. $\psi_{M-14} = 1$. The values of ψ for the new compositions indicated that all the ten are less erosive to the gun barrel than the M-14. These results are summarized in Figure 1. The lowest value of ψ was found to C-VII which is based on ATBC and AK-II. When comparing the five new formulations made with EC, we found that the three formulations which use RDX, DEGDN and TEGDN – C-III, C-IV, and C-V – are more erosive than C-I and C-II. The same behavior was found for the five new formulations made with AK-II, i.e. C-VIII, C-IX, and C-X are more erosive than C-VI and C-VII. Furthermore, we observed that the replacement of EC by AK-II also reduces the erosivity in 5%. This reduction was expected since the hydrogen content of AK-II is smaller EC – 6.2% (w/w) and 7.5% (w/w), respectively. Equation. (10) is clear to indicate that H_2 is the most erosive combustion product. In consequence, constituents with a lower hydrogen content could reduce the H_2 production in the combustions products leading to lower values of ψ .

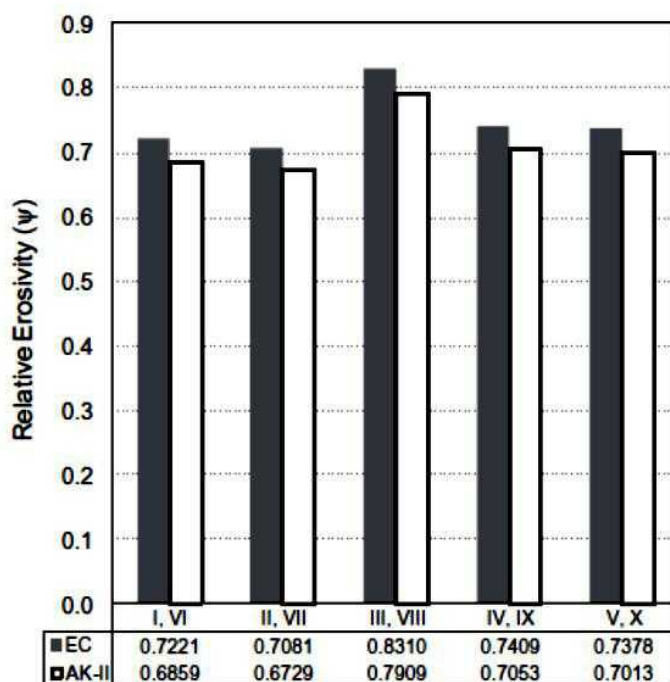


Figure 1. Relative erosion coefficient ψ of the ten new formulations investigated in the present work using the M-14 propellant as reference. The gray columns refer to the EC compositions (C-I to C-V) and the white columns to the AK-II compositions (C-VI to C-X) as established in the Table 3.



Figure 2. Samples of the propellants used in the closed vessel test: M-14 (yellow, left) and C-II (white, right).

The highest values of the adiabatic flame temperature, T_f , were found to C-II and C-VII. The greater deviation in relation to the value of T_f of the M-14 formulation was found for C-VII. For this propellant, the value of T_f is 1.7% higher than the value found for M-14. One could think, from a preliminary analysis focused on temperature, that C-II and C-VII would be the most erosive compositions once they led to the highest values of T_f . However, the other eight formulations are more erosive than C-II and C-VII even developing lower values for T_f . It indicates that the H_2 content in the combustion products must also be considered in investigations of propellant erosivity properties besides T_f .

Table 1 shows that RDX, DEGDN and TEGDN are toxic substances, while ATBC is non-toxic. Consequently, the four compositions which do not use RDX, DEGDN and TEGDN – C-I, C-II,

C-VI, and C-VII – are preferred. As mentioned before, they can be distinguished by the fact that C-I and C-II are based on ATBC/EC while C-VI and C-VII on ATBC/AK-II. Table 4 compares the hazard statement codes of these four compositions and the M-14 propellant. The compositions C-I, C-II, C-VI, and C-VII substantially reduce the potential risks of cancer, genetic defects and damage to fertility in the manufacturing process, being the two based on AK-II – C-VI and C-VII – the least toxic.

At this point, as a combination of the erosivity and toxicity analysis, C-VII showed to be the best option to substitute M-14 with equivalent ballistic performance. However, the restricted access to AK-II in Brazil led us to proceed with the evaluation with the second option, C-II, which uses EC instead of AK-II. A consequent disadvantage of this exchange is that the C-II sample is more brittle than C-VII and M-14 propellants, but we did not focus on the mechanical properties in this work.

Closed vessel tests were performed to compare the ballistic performance of C-II and M-14. The registered values of P_{\max} were 103.4 MPa and 104.0 MPa for M-14 and C-II, respectively, which are very near. However, both values are lower than those estimated theoretically – 112.8 and 112.7 MPa, respectively (Table 3). The difference of approximately 9.0 MPa is due to the heat loss to the walls of the closed vessel by conduction, convection, and radiation (Kulkarni and Naik 2000; Parate and Kulkarni 2007) which reduces the temperature of the combustion products. The $P \times t$ curves (Figure 3) obtained showed that C-II and M-14 propellants have a similar global behavior. In fact, the M-14 showed a faster pressure enhancement than C-II. But evidently such small deviations were expected once the chemical composition affects the burning rate of the propellant. From the P - t data, the dynamic vivacity Λ was also computed for both compositions (Figure 4). The vivacity of the M-14 propellant was up to 6.5% higher than that of C-II along the pressure range developed in the closed vessel test. This small difference can be reduced either by reducing the content of ATBC in the formulation, or by changing the shape of the propellant grains, which control the overall rate of gas generation, and also by increasing the load density of propellant.

Finally, the results obtained with the heat flow microcalorimeter (Figure 5) showed that C-II fulfils the requirement for a safe lifetime of ten years with a maximum value for the heat flux of

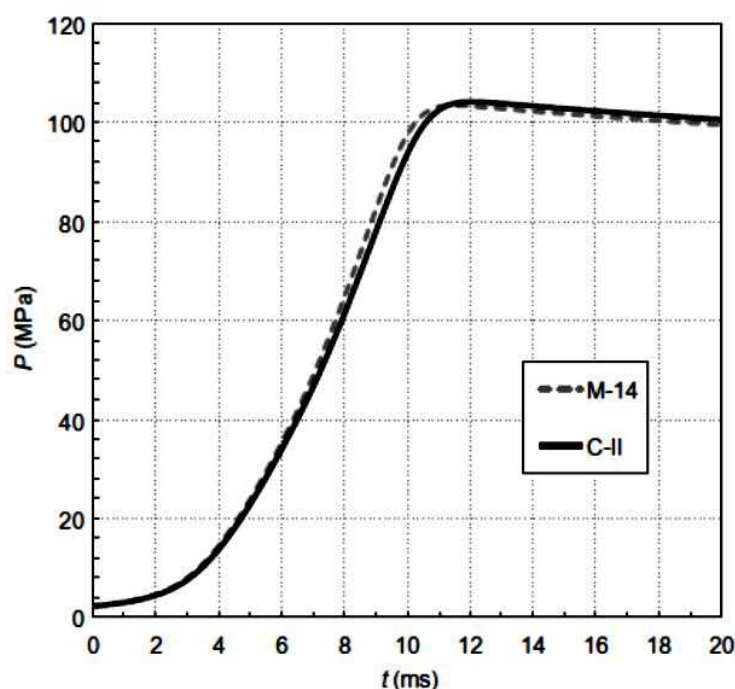


Figure 3. Average $P \times t$ curves obtained from the closed vessel test for the M-14 propellant and the composition C-II.

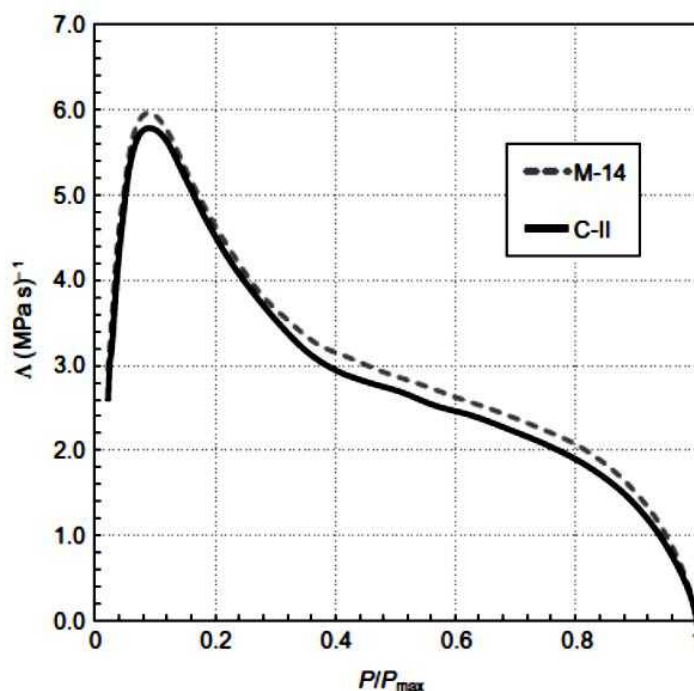


Figure 4. Dynamic vivacity curves computed from closed vessel data obtained for the compositions M-14 and C-II using Equation (13).

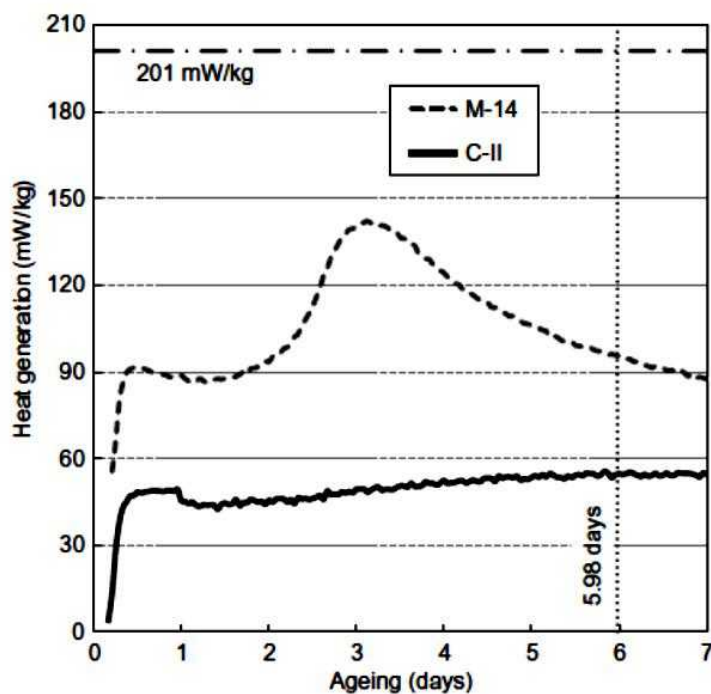


Figure 5. Heat flow calorimetry results for M-14 and C-II propellants at 85°C.

55.4 mW/kg at 85 °C. The M-14 propellant sample led to a maximum heat flux of 142.1 mW/kg at the same temperature. Results of the classical stability tests performed with C-II and M-14 propellants (Table 5) confirmed that both were stable.

Table 5. Results of the classical stability tests performed with C-II and M-14 samples.

Test	M-14	C-II
Storage Heat (100 °C)	> 6 days (stable)	> 6 days (stable)
Methyl Violet (120 °C)	$t_{\text{sum}} > 70$ min $t_{\text{vap}} > 120$ min $t_{\text{exp}} > 360$ min (stable)	$t_{\text{sum}} > 70$ min $t_{\text{vap}} > 120$ min $t_{\text{exp}} > 360$ min (stable)
Bergmann-Junk (120 °C)	0,94 mL/g (stable)	0,52 mL/g (stable)

Conclusion

In the present work we performed a combined analysis based on toxicity, ballistic performance, and erosivity to evaluate new propellant formulations which could replace the M-14 (U.S. Department of Defense 1987). Ten new formulations were proposed by replacing the original ingredients DPA, DBP and DNT of M-14 by RDX, DEGDN, TEGDN, ATBC, EC and AK-II. The replacements focused on the reduction of the toxicity, the maintenance of the ballistic performance and the reduction of the gun barrel erosion. The evaluation of the toxicity considered only the ingredients in their crude form because we are especially interested in manufacturing operations.

The theoretical evaluation of the combustion properties, erosivity and toxicity features indicated that ATBC is suitable to replace both DBP and DNT. The use of ATBC also avoids the use of toxic energetic materials such as RDX, DEGDN, and TEGDN. The theoretical results indicated that the composition C-VII, which is based on ATBC and AK-II, was the best candidate to replace M-14 propellant among the ten formulations investigated. In the absence of AK-II, the next best result among the five formulations based on ATBC and EC was found to be the composition C-II. When compared to C-VII, the composition C-II led to a small increase in the toxicity and erosivity without compromising the ballistic performance. The results also indicated that the H_2 content in the combustion gases of a propellant can be an important property to compare its erosivity with other compositions.

Due to restrictions on imports of AK-II, closed vessel tests were performed with C-II – and not with C-VII. These tests confirmed the similar ballistic behavior of C-II and M-14. The dynamic vivacity plot (Figure 4) showed that C-II closely matches the burning profile of the M-14 propellant. In addition, heat flow calorimetry tests were also carried out to evaluate the propellant stability. Propellant C-II fulfils the requirements for a safe lifetime of ten years and the classical tests confirm the chemical stability of C-II sample.

The approach used here can be applied to guide future works related to more environmentally-acceptable and less-erosive formulations for gun propellants. Further work could be undertaken including the daughter products of the propellant degradation which must be considered in handling operations with aged materials.

Acknowledgments

The authors acknowledge the Brazilian Army and CBC (Companhia Brasileira de Cartuchos) for supporting this research.

ORCID

L. G. Mendonça-Filho  <http://orcid.org/0000-0002-3175-8477>

R. L. B. Rodrigues  <http://orcid.org/0000-0002-7041-583X>

E. B. F. Galante  <http://orcid.org/0000-0002-7315-046X>

J. Nichele  <http://orcid.org/0000-0003-3046-8459>

References

- AB Bofors Nobelkrut. 1960. *Analytical methods for powders and explosives*. Björkborn: Bofors.
- Agrawal, J. P. 2010. *High energy materials: Propellants, explosives and pyrotechnics*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Andersen, M. E., R. E. Koppenhaver, and L. J. Jenkins Jr. 1976. Some neurotoxic properties of triethylene glycol dinitrate: A comparison with decamethonium. *Toxicology and Applied Pharmacology* 36 (3):585–94. doi:10.1016/0041-008X(76)90237-4.
- Apatoff, J. B., and G. Norwitz. 1973. Role of diphenylamine as a stabilizer in propellants; analytical chemistry of diphenylamine in propellants. T73-12-1, Technical Support Directorate, Frankford Arsenal, Philadelphia.
- Boers, M. N., and W. P. C. De Klerk. 2005. Lifetime prediction of EC, DPA, Akardite II and MNA stabilized triple base propellants, comparison of heat generation rate and stabilizer consumption. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 30 (5):356–62. doi:10.1002/prep.200500026.
- Bohn, M. A. 2009. Prediction of in-service time period of three differently stabilized single base propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 34 (3):252–66. doi:10.1002/prep.200900007.
- Curtis, N. J., and P. Berry. 1989. Derivatives of ethyl centralite in Australian gun propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 14 (6):260–65. doi:10.1002/prep.19890140609.
- De Klerk, W. P. C. 2015. Assessment of stability of propellants and safe lifetimes. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 40 (3):388–93. doi:10.1002/prep.201500040.
- Deza, A. S. 2013. Analysis of alternatives on dibutyl phthalate. Czech Republic. Accessed January 29, 2019. https://echa.europa.eu/documents/10162/18584504/afa_dehp-0005-02-aa_en.pdf/d355aac7-3d27-4f02-827f-bf105c272542.
- Diaz, E., S. Brochu, I. Poulin, D. Faucher, A. Marois, and A. Gagnon. 2011. Residual dinitrotoluenes from open burning of gun propellant. In *Environmental chemistry of explosives and propellant compounds in soils and marine systems: Distributed source characterization and remedial technologies*, ed. M. A. Chappell, C. L. Price, and R. D. George, 401–14. Washington: American Chemical Society.
- Drzyzga, O. 2003. Diphenylamine and derivatives in the environment: A review. *Chemosphere* 53 (8):809–18. doi:10.1016/S0045-6535(03)00613-1.
- Drzyzga, O., S. Janssen, and K.-H. Blotvogel. 1995. Toxicity of diphenylamine and some of its nitrated and aminated derivatives to the luminescent bacterium *Vibrio fischeri*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 31 (2):149–52. doi:10.1006/eesa.1995.1055.
- European Chemicals Agency. 2008. European Union risk assessment report: Diphenylamine. R306_0805_env_hh, European Chemicals Agency, Helsinki. Accessed January 29, 2019. <https://echa.europa.eu/documents/10162/7d11c804-7706-4288-8925-25357ff1b830>.
- European Chemicals Agency. 2009. *Member state committee support document for identification of 2,4-dinitrotoluene as a substance of very high concern because of its CMR properties*. Helsinki: European Chemicals Agency. Accessed January 29, 2019. <https://echa.europa.eu/documents/10162/b5db559d-a89d-4fc4-a273-dba250fb4201>.
- European Chemicals Agency. 2014. *Opinion on an application for authorisation for dibutyl phthalate (DBP) for use of DBP in propellants*. ECHA/RAC/SEAC: AFA-O-0000004250-87-16/D, committee for risk assessment and committee for socio-economic analysis. Helsinki: European Chemicals Agency. <https://echa.europa.eu/documents/10162/b7929356-588b-44b6-ac47-391c3daac023>.
- European Chemicals Agency. 2017. Classification & labelling platform. Accessed January 29, 2019. <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/>.
- European Commission. 2004. *Opinion on the risk assessment for acetyl tributyl citrate (ATBC) plasticizer used in children's toys*. C7/GF/csteeop/ATBC/080104 D(04), scientific committee on toxicity, ecotoxicity and the environment. Brussels: Health & Consumer Protection Directorate-General, European Commission. Accessed January 29, 2019. https://ec.europa.eu/health/archive/ph_risk/committees/sct/documents/out222_en.pdf.
- European Commission. 2008. *European Union risk assessment report 2,4-dinitrotoluene*. Luxembourg. Accessed January 29, 2019. <https://echa.europa.eu/documents/10162/b1176fd0-799d-4c08-a908-755a1c82181f>.
- European Communities. 1997. Commission Regulation (EC) No 143/97 of 27 January 1997 concerning the third list of priority substances as foreseen under council regulation (EEC) No 793/93. *Official Journal of the European Communities* 40 (L 25):13–14.
- European Union. 2006. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and the council of 18 December 2006 concerning the registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending directive 1999/45/EC and repealing council regulation (EEC) No 793/93 and commission regulation (EC) No 1488/94 as well as council directive 76/769/EEC and commission directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC. *Official Journal of the European Union* 49 (L 396):1–849.
- Grivell, M. R. 1982. The closed vessel test and determination of ballistic properties of gun propellants. WSRL-0291-MA, Weapons Systems Research Laboratory, Defence Science and Technology Organisation, Department of Defence, Adelaide.

- Holleman, J. W., R. H. Ross, and J. W. Carroll. 1983. Problem definition study on the health effects of diethyleneglycol dinitrate, triethyleneglycol dinitrate, and trimethyloethane trinitrate and their respective combustion products. ORNL/EIS-202, Oak Ridge National Laboratory, Union Carbide Corporation, Oak Ridge.
- Jenkins, T. F., A. D. Hewitt, C. L. Grant, S. Thiboutot, G. Ampleman, M. E. Walsh, T. A. Ranney, C. A. Ramsey, A. J. Palazzo, and J. C. Pennington. 2006. Identity and distribution of residues of energetic compounds at army live-fire training ranges. *Chemosphere* 63 (8):1280–90. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.09.066.
- Johnston, I. A. 2005. Understanding and predicting gun barrel erosion. DSTO-TR-1757, Weapons Systems Division, Defence Science and Technology Organisation, Edinburgh.
- Kulkarni, U. P., and S. D. Naik. 2000. Modelling of heat loss in closed vessels during propellant burning. *Defence Science Journal* 50 (4):401–09. doi:10.14429/dsj.50.3751.
- Lawton, B. 2001. Thermo-chemical erosion in gun barrels. *Wear* 251 (1–12):827–38. doi:10.1016/S0043-1648(01)00738-4.
- Low, L. 1974. Nitroso compounds. *Archives of Environmental Health: an International Journal* 29 (5):256–60. doi:10.1080/00039896.1974.10666583.
- Lusk, P. D., R. O. Toggweiler, W. J. Worrell Jr., S. M. Moy, L. R. Lopez, P. Y. Hui, J. J. Rutkowski, J. Prezelski, R. Cirincione, and E. M. Altizer. 1999. Dinitrotoluene (DNT)-free single base propellant. EP1077910A2, filed April 14, 1999, and issued February 28, 2001.
- Lussier, L. S., E. Bergeron, and H. Gagnon. 2006. Study of the daughter products of Akardite-II. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 31 (4):253–62. doi:10.1002/prep.200600034.
- Lussier, L. S., H. Gagnon, and M. A. Bohn. 2000. On the chemical reactions of diphenylamine and its derivatives with nitrogen dioxide at normal storage temperature conditions. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 25 (3):117–25. doi:10.1002/1521-4087(200006)25:3<117::AID-PREP117>3.0.CO;2-8.
- Manning, T. G., J. Mishock, C. Adam, J. Kostka, R. Lieb, M. Leadore, D. A. Worrell, R. Hollins, and S. J. Ritchie. 2007. Friendly propellant for the large caliber training rounds. Paper presented at NDIA 2007 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, Miami, October, 18. Accessed January 29, 2019. https://ndiastorage.blob.core.usgovcloudapi.net/ndia/2007/im_em/BBriefs/10MANNING2007.pdf.
- Manning, T. G., and J. L. Prezelski. 2000. Propellant compositions. US6607618B1, filed August 28, 2000, and issued August 19, 2003.
- Meyer, R. R., J. Kohler, and A. Homburg. 2007. *Explosives*. 6th ed. Weinheim: Wiley-VCH.
- Moran, K., N. Tran, D. Antenen, P. Zoss, and K. Ryf. 2009. ECL* propellant demonstration consolidation of 105 mm artillery M67/M200 into single charge system benefits for the warfighter. Paper presented at NDIA Conference – 44th Annual Gun & Missile System Conference, Kansas City, April, 8. Accessed January 29, 2019. <https://ndiastorage.blob.core.usgovcloudapi.net/ndia/2009/gunmissile/7863moran.pdf>.
- National Institute for Occupational Safety and Health. 1997. Registry of toxic effects of chemical substances (RTECS): Carbanilide, N,N'-diethyl-. Accessed January 29, 2019. <https://www.cdc.gov/niosh-rtecs/FE55730.html>.
- Nielsen, B. S., D. N. Andersen, E. Giovalle, M. Bjergstrøm, and P. B. Larsen. 2014. Alternatives to classified phthalates in medical devices. Environmental Project No. 1557, 2014, Environmental Protection Agency, Danish Ministry of Environment, Copenhagen. Accessed January 29, 2019. <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2014/03/978-87-93178-27-4.pdf>.
- North Atlantic Treaty Organization. 2007. Explosives, nitrocellulose based propellants, stability test procedure and requirements using heat flow calorimetry. STANAG 4582 Edition 1, Military Agency for Standardization, NATO, Brussels. doi:10.1094/PDIS-91-4-0467B
- North Atlantic Treaty Organization. 2009. Test procedures for assessing the quality of deliveries of nitrocellulose from one NATO nation to another. STANAG 4178 Edition 2, Military Agency for Standardization, NATO, Brussels.
- Parate, B. A., and C. M. Kulkarni. 2007. Estimation of heat loss in a closed vessel. *Defence Science Journal* 57 (2):223–28. doi:10.14429/dsj.57.1748.
- Pesce-Rodriguez, R. A., R. A. Fifer, and J. M. Heimerl. 1996. "Clean burning" low flame temperature solid gun propellants. *Journal of Energetic Materials* 14 (3–4):173–91. doi:10.1080/07370659608216063.
- Pike, H. H. M. 1949. Thermochemical data for propellant ingredients and their products of explosion. Report No. 25/49, Armament Research Establishment, Ministry of Supply, Kent. Accessed January 29, 2019. <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a492312.pdf>.
- Powell, I. J. 2016. Insensitive munitions – Design principles and technology developments. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 41 (3):409–13. doi:10.1002/prep.201500341.
- Rodrigues, R. L. B., M. Castier, and F. C. Peixoto. 2006. Closed vessel experiment modeling and ballistic parameter estimation of gun propellants for lifetime prediction. *Latin America Applied Research* 36 (4):229–33.
- Schaedeli, U., D. Antenen, and A. Vamos. 2011. Nitroglycerine-free multi-perforated high-performing propellant system. US20140352566A1, filed September 15, 2011, and issued December 4, 2014.
- Stiefel, L. 1980. Thermochemical and burning rate properties of deterred U.S. small arms propellants. ARSCD-TR-80005, Fire Control and Small Caliber Weapon Systems Laboratory, US Army Armament Research and Development Command, Dover.

- Suuronen, J. 2010. TEGDN, sensitivity reducing ingredient for nitrocellulose based propellants. Paper presented at Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium 2010, Munich, October, 14. Accessed January 29, 2019. https://imemg.org/wp-content/uploads/IMEMTS%202010/papers/Suuronen-10509_TEGDN%20Sensitivity%20Reducing%20Ingredient%20for%20Nitrocellulose%20Based%20Propellants_IMEMTS2010-Paper.pdf.
- Trache, D., and A. F. Tarchoun. 2010. Stabilizers for nitrate ester-based energetic materials and their mechanism of action: A state-of-the-art review. *Journal of Materials Science* 53 (1):100–23. doi:10.1007/s10853-017-1474-y.
- Turnbull, J. H. 1987. The chemical thermodynamics of gun propellants. In *Textbook of ballistics and gunnery*, ed. L. W. Longdon, 3–38. London: Her Majesty's Stationary Office.
- U.S. Department of Defense. 1987. Propellant M14 for use in cartridge, 105 mm TP-T, M490A1. MIL-P-63517, US Army Armament Research & Development Command, Department of Defense, Dover.
- U.S. Department of Defense. 1991. Propellants, solid: Sampling, examination and testing. MIL-STD-286C, Armament Research, Development and Engineering Center, Piccatinny Arsenal, Department of Defense, Wharton.
- U.S. Department of the Army. 1982. General instructions for demilitarization/disposal of conventional munitions. TM 9-1300-277, Department of the Army, Washington.
- U.S. Department of the Army. 1984. Military explosives. TM 9-1300-214, Department of the Army, Washington.
- Urbanski, T. 1983. *Chemistry and technology of explosives*. Oxford: Pergamon Press.
- Walsh, M. R., M. E. Walsh, and A. D. Hewitt. 2010. Energetic residues from field disposal of gun propellants. *Journal of Hazardous Materials* 173 (1–3):115–22. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.08.056.
- Wiehahn, C. 2012. Follow-up to less sensitive and "green" propellant. Paper presented at 2012 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, Las Vegas, May, 17. Accessed January 29, 2019. <https://ndiastorage.blob.core.usgovcloudapi.net/ndia/2012/IMEM/13873wiehahn9A.pdf>.

APÊNDICE D: CROMATOGRAMAS DE PADRÕES DOS ESTABILIZANTES OBTIDOS NA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

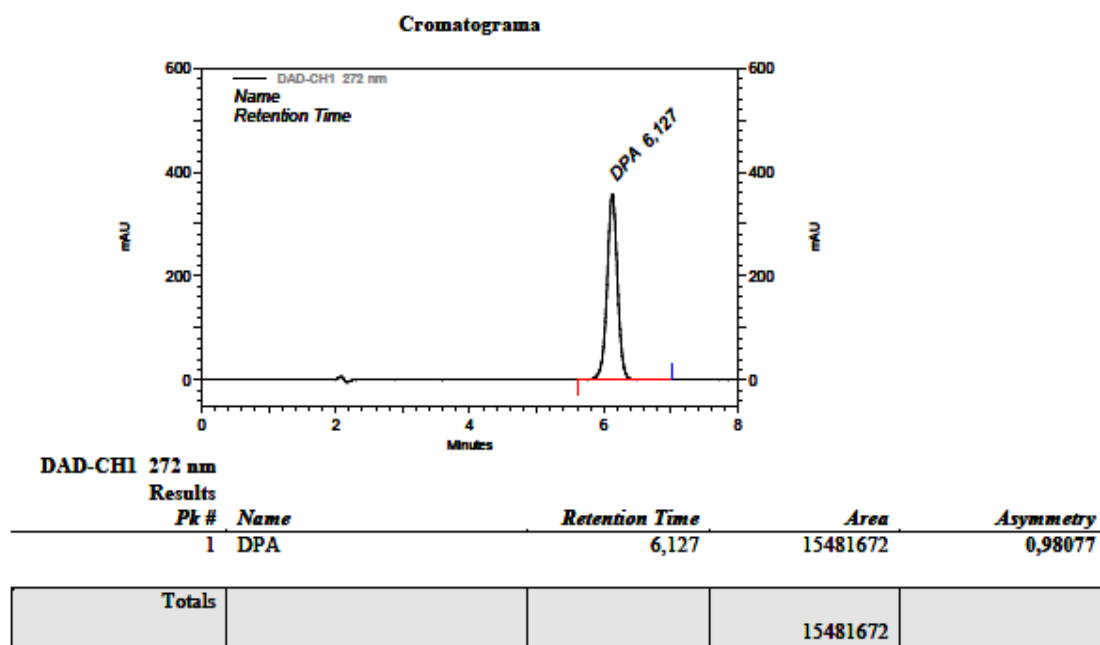


Figura D.1 Cromatograma do padrões da amostra de DPA

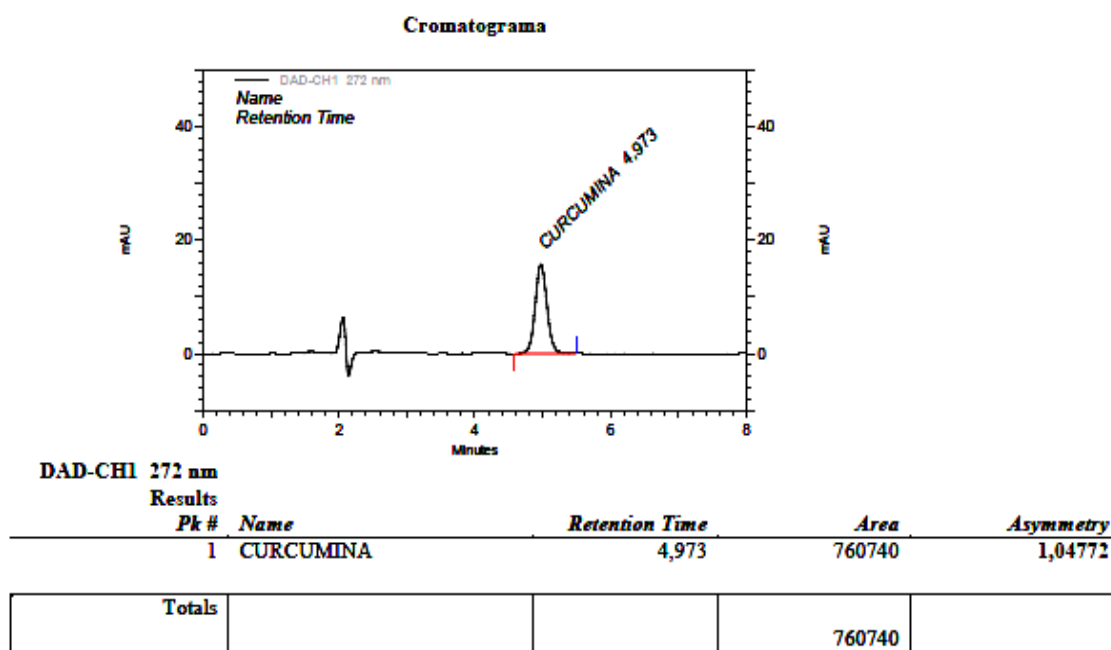


Figura D.2 Cromatograma do padrões da amostra de curcumin

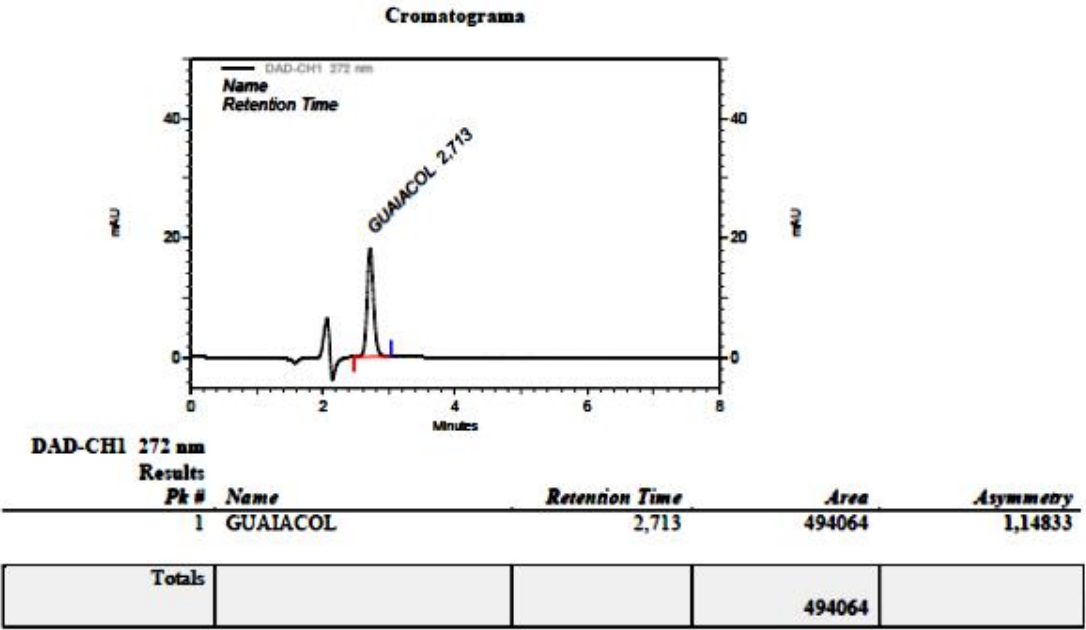


Figura D.3 Cromatograma do padrões da amostra de guaiacol