



UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo da Reacção entre o Óxido de Ferro(III) e o Alumínio
e Avaliação do seu Potencial Energético**

Luísa Maria Rocha Durães

Coimbra
2007



UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo da Reacção entre o Óxido de Ferro(III) e o Alumínio
e Avaliação do seu Potencial Energético**

Luísa Maria Rocha Durães

*Dissertação apresentada à
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química,
especialidade de Processos Químicos.*

Coimbra

2007

*Ao Zé, ao Diogo e à Diana,
sempre presentes.*

*Não importa o tamanho dos obstáculos,
mas o tamanho da motivação que temos para os superar.*

(Augusto Cury)

Agradecimentos

Este trabalho de investigação foi realizado sob o acolhimento do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, o que é para mim um motivo de orgulho. Quero agradecer desde já à Comissão Científica deste departamento por me ter dispensado das actividades docentes por três anos, o que se revelou fundamental para o progresso do trabalho.

A natureza interdisciplinar deste trabalho de doutoramento estimulou a necessidade continuada da procura de pessoas e meios que me apoiassem nas várias etapas da sua realização, o que me levou muito para além da esfera do Departamento de Engenharia Química. Nos diferentes departamentos e instituições onde me movimentei fui acolhida com o sorriso e a cooperação de muitas pessoas que, apesar das suas ocupações laboriosas, encontraram o espaço e o tempo para partilharem comigo os seus conhecimentos e experiência e colocarem ao meu dispor os equipamentos que melhor correspondiam às necessidades deste trabalho. Aqueles com quem me cruzei possibilitaram que realizasse as tarefas de forma independente e contribuíram para que me sentisse “em casa” nos locais onde estive. O apreço que tenho por todos os que me ajudaram não se encerra, portanto, nas poucas palavras que lhes dedico abaixo.

Aos meus orientadores, Professor Doutor António Portugal e Professor Doutor Andrade Campos, consagro as minhas primeiras palavras. Em todos os momentos, mas sobretudo nos mais difíceis, os seus valiosos conhecimentos, a sua dedicação e o seu optimismo permitiram sempre traçar o melhor rumo para o trabalho. Em particular, necessitei frequentemente dos ensinamentos ímpares e abrangentes do Professor Doutor António Portugal e de me ancorar no seu raciocínio claro e estruturado. Reconheço também o seu empenho incansável na criação de condições para realização do trabalho fora das portas do Departamento de Engenharia Química e na melhoria de todos os textos

publicados sobre o trabalho. Precisei ainda inúmeras vezes da preciosa experiência do Professor Doutor Andrade Campos na área de materiais energéticos e de me contagiar com a sua inesgotável energia. Agradeço-lhe vivamente por ter colocado ao meu dispor as instalações e equipamentos do Laboratório de Energética e Detónica, do Grupo de Termodinâmica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra e das oficinas mecânicas do mesmo departamento e a sua contribuição na divulgação do presente trabalho em conferências internacionais. É para mim uma honra ter sido orientada cientificamente pelos dois desde sempre. A convivência que estabeleci com ambos ao longo destes anos enriqueceu-me muito para além da vertente científica... assumiram também o papel de verdadeiros amigos.

Quero em seguida manifestar o meu enorme reconhecimento por três pessoas que se revelaram imprescindíveis à realização de partes muito importantes e extensas do trabalho.

Assim, agradeço à Professora Doutora Benilde Costa pelo seu apoio dedicado na realização de ensaios e discussão de resultados de espectroscopia de Mössbauer e na escrita e correcção de secções de artigos e desta tese.

Agradeço à Engenheira Regina Santos pela sua ajuda incondicional na minha instrução para a realização de ensaios e interpretação de resultados de análise térmica e de difracção de raios-X. Agradeço-lhe também a disponibilização de tempos importantes para operar os equipamentos do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro de que necessitei e o facto de ter possibilitado que alguns operadores do laboratório me apoiassem em alguns momentos.

Ao Engenheiro Paulo Brito agradeço-lhe a sua colaboração estreita na modelação e simulação da combustão da termite, o seu empenho e cooperação na divulgação dos resultados e na correcção de partes desta tese, e ainda a sua amizade de sempre.

Naturalmente muitas outras pessoas me ajudaram empenhadamente e estou-lhes muito grata.

À Professora Doutora Margarida Figueiredo, pela disponibilização dos equipamentos do Laboratório de Caracterização e Certificação de Materiais Granulares do Instituto Pedro Nunes, pelo seu apoio na interpretação de resultados e pela sua atenção permanente.

À Professora Doutora Teresa Vieira, pela facilidade concedida para uso de equipamentos do Grupo de Materiais e Engenharia de Superfícies do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra e do Laboratório de Ensaios e Desgaste & Materiais do Instituto Pedro Nunes e de *software* de tratamento dos difractogramas de raios-X.

Ao Professor Doutor Bruno Trindade, pela sua disponibilidade para me ensinar ciência de materiais, para me apoiar na interpretação de resultados de raios-X e para me ajudar na realização de ensaios de microscopia electrónica de varrimento.

Ao Dr. Sousa Correia, pela permissão de uso dos equipamentos e instalações do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro e pelo interesse que sempre manifestou pelo meu trabalho.

Ao João Moreira, pela incansável dedicação na fabricação das peças dos provetes para combustão e outras, pelo que me ensinou na oficina e pela atitude positiva que demonstrou perante os mais variados problemas e com a qual me contagiou.

Aos Professores Doutores José Carlos Góis e Cristina Louro, pela cooperação na resolução dos problemas técnicos com o equipamento de análise térmica e pelas muitas ocasiões em que me socorri dos seus conhecimentos em diversas áreas.

Ao Doutor Luís Miguel Pedroso, pela experiência partilhada nos ensaios de análise térmica, de espectroscopia de infravermelho e no dia-a-dia do laboratório. Foi imenso o seu préstimo.

À Engenheira Maria Carlos Figueiredo, por ter me facultado o acesso ao equipamento de difracção de raios-X do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro no seguimento da rotina estabelecida com a Engenheira Regina Santos.

À Professora Doutora Ana Maria Matos Beja, pelo seu apoio pontual mas valioso na difracção de raios-X em geometria de transmissão.

Ao Professor Doutor João Perdigão, a título póstumo, e ao Professor Doutor Mário Santos, por me terem dado acesso à técnica de medida de ultra-sons no Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores da Universidade de Coimbra e me terem auxiliado nos ensaios realizados com a mesma.

À Professora Doutora Ana Maria Segadães, por ter-se disponibilizado amavelmente para intermediar alguns contactos com o Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

Ao Engenheiro Jorge Corker, pela colaboração nos ensaios de cozedura com apagamento realizados no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

Aos Engenheiros Júlio Vasques e Ana Leonor Santos, pela dedicação ao trabalho sol-gel e, em particular, à Ana Leonor pela boa disposição e pelas palavras amigas com que me foi encorajando.

Aos Professores Doutores José Baranda Ribeiro, Ricardo Mendes e Albano Cavaleiro, pela ajuda que me deram para resolver dúvidas de ciências de engenharia mecânica e de materiais.

Ao Professor Doutor Abel Ferreira, pelo tanto que me poupou nas tarefas docentes na parte final da escrita da minha tese e pelo seu bom humor delicioso.

Ao Professor Doutor Pedro Nuno Simões, por todo o apoio com o equipamento de análise térmica e, em especial, pelo cuidado assíduo na espera do ponto final.

Agradeço ainda aos meus colegas do Departamento de Engenharia Química o alento que me deram ao longo deste trabalho, em particular aos Professores Doutores Marco Seabra, Margarida Quina, Lino Santos e Cristina Gaudêncio e aos Engenheiros Ana Paula Egas e Fernando Bernardo.

Uma palavra de agradecimento é também devida...

... aos operadores do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, Francisco Geraldo, Rui Lucas, Engenheira Olga Rodrigues e Elvira Mateus;

... ao operador do Laboratório de Caracterização e Certificação de Materiais Granulares, Engenheiro Vítor Redondo;

... aos investigadores do Grupo de Materiais e Engenharia de Superfícies do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, em particular aos Doutores Paula Piedade, Sofia Ramos e Fernando Simões, Engenheiras Lília Dias, Sónia Vieira e Ana Manaiá, Dra. Patrícia Marques e Dr. Nelson Duarte;

... aos funcionários do Departamento de Engenharia Química, em especial Dr. Adamo Caetano, Engenheira Maria João Bastos, D. Mafalda Fernandes, D. Regina Seguro, Sr. António Amado, D. Teresa Tavares, D. Dulce Pancas, D. Rosa Gaspar e Dra. Carla Silva;

... aos funcionários do Departamento de Engenharia Mecânica, Sr. Eurico Santos, Sr. Fernando Bernardes, D. Piedade Correia, D. Fernanda Ferreira e Sr. Manuel Soares;

... aos funcionários do Laboratório de Energética e Detónica, D. Filomena e, tão saudoso, Sr. Duarte.

Por fim, dedico algumas palavras àqueles que se elevam mais alto na minha estima. Ao meu marido, José Antunes, por tudo, mas particularmente pelas extensas leituras e cálculos conjuntos e por ser pai, mãe e esposo em muitos momentos, expresso-lhe aqui o meu terno reconhecimento. Aos meus filhos, Diogo e Diana, pelo seu carinho, por se portarem (quase sempre) tão bem, por levarem a minha mente muito para além do trabalho e por me presentear me sabiamente com desenhos expressivos do seu afecto e das suas carências, deixo-lhes um abraço apertadinho. Agradeço também emocionadamente aos meus pais, porque sempre me estimularam e tiveram muito gosto na minha formação e porque fizeram seus os meus objectivos. À restante família e amigos, manifesto a minha gratidão pela solicitude que demonstram continuamente.

Resumo

O presente trabalho de investigação teve como principal desígnio contribuir para incrementar o conhecimento acerca da reacção exotérmica de oxidação-redução no sistema termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Foi dada ênfase aos aspectos de ignição, térmicos, da dinâmica da propagação e de fenomenologia da combustão neste sistema, de modo a analisar as suas capacidades energéticas. Este objectivo encerrou outros mais específicos: i) estudo experimental do comportamento térmico da termite; ii) caracterização experimental da combustão autopropagada na termite e estudo do efeito de alterações na composição da mistura reagente e nas características do confinamento; iii) modelação mecanística e simulação da combustão autopropagada.

Compuseram-se cinco misturas termite, com riquezas 1, 1.12, 1.27, 1.42 e 1.59, misturando os reagentes industriais Fe_2O_3 Bayferrox 180 (Bayer, 96 % puro, $D_{50} = 1.7 \mu\text{m}$) e Al Black 000 (indiano, 89.3 % puro, $D_{50} = 11.8 \mu\text{m}$) a seco. Riquezas superiores a um traduzem um excesso de Al em relação à estequiometria (1 mol Fe_2O_3 : 2 mol Al).

O objectivo (i) foi cumprido submetendo-se os reagentes individuais e as misturas termite a aquecimentos programados ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) até temperatura elevada ($1500 \text{ }^\circ\text{C}$), em várias atmosferas (ar, vácuo (1 kPa), árgon puro (99.9995 %)), usando TG-DSC de fluxo térmico, termomicroscopia e um forno tubular. Registou-se uma participação significativa do O_2 da atmosfera de análise, ou remanescente nesta, nos fenómenos observados durante o aquecimento, a qual levou à oxidação de quase todo o Al. Esta oxidação deu-se gradualmente, a partir de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, em três etapas exotérmicas com ganho de massa: uma antes da fusão, outra entre a fusão e $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e a última após $\sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Observaram-se, ainda, a alta temperatura, dois fenómenos endotérmicos, com perda de massa, atribuídos à redução térmica do Fe_2O_3 a Fe_3O_4 e deste a FeO . A ignição da reacção termite ficou assim comprometida e a oxidação do Al e redução do Fe_2O_3 aconteceram em separado, numa sucessão de estágios de pseudo-equilíbrio. O uso de condições propícias à perda de calor das amostras (massa reduzida não compactada, velocidade de aquecimento moderada) justifica o sucedido. Conclui-se, então, que as misturas termite não são muito sensíveis a estímulos térmicos com potência moderada. Em testes com árgon hidrogenado registou-se uma oxidação muito ténue do Al pelo O_2 da envolvente, sendo esta atmosfera promissora para análises futuras.

Estudou-se também a combustão autopropagada em amostras circulares finas da termite (50 mm x 1.5 mm; 53-70 % TMD), confinadas em aço/PMMA ou PVC/PMMA (objectivo (ii)). Uma ignição central possibilitou o desenvolvimento de combustões radiais e a análise de assimetrias na frente de combustão. Usaram-se termopares do tipo C para obter dois termogramas por amostra e um sistema de captura e gravação vídeo em tempo real para registar a propagação da combustão. Os produtos da combustão foram analisados por difracção de raios-X e espectroscopia de Mössbauer. O sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ classificou-se como *pseudo-gasless*, pois assistiu-se a uma forte erupção de produtos. Observaram-se frentes de combustão aproximadamente circulares, com movimento uniforme a partir de ~ 5 mm de raio. A velocidade de combustão aumentou com a riqueza da mistura – entre 2.5 e 4.7 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, revelando que se pode melhorar o desempenho energético da termite com base neste parâmetro. O aumento foi mais acentuado na gama de riqueza 1.12-1.27, onde houve uma intensificação da combustão devida à formação de Fe_3Al (exotérmica) a partir do Fe produzido na reacção termite e do Al em excesso. Logo, concluiu-se que a estequiometria experimental se atinge apenas neste intervalo. Os aumentos das extensões das reacções, da condutividade térmica do meio e da quantidade de fundido com a riqueza contribuíram para o aumento da velocidade de combustão, no domínio de riqueza analisado. Observou-se ainda uma tendência ligeira para maiores velocidades no confinamento PVC/PMMA, explicada pela menor extensão das perdas de calor neste. As temperaturas obtidas apresentaram variabilidade apreciável, mas o valor médio 2305 K é indicativo da temperatura de combustão nas condições experimentais usadas. Medidas adicionais de espectroscopia óptica revelaram um aumento da temperatura de combustão com a riqueza, situando-se aquela entre as temperaturas de vaporização do Al e do Fe. A reacção dá-se, portanto, em meio líquido e com vaporização parcial do Al e de produtos intermédios. A caracterização dos produtos de combustão permitiu sugerir o seguinte mecanismo de reacção: 1) redução térmica do Fe_2O_3 a Fe_3O_4 e a FeO ; 2) oxidação de parte do Al fundido com o oxigénio libertado em 1, formando-se Al_2O_3 com geração de elevada quantidade de calor; 3) formação de FeAl_2O_4 e Fe fundidos por combinação do Fe_3O_4 e do FeO com Al e Al_2O_3 ; 4) cristalização do FeAl_2O_4 ou combinação do Al restante com o FeAl_2O_4 para formar Al_2O_3 e Fe; 5) interacção do Al em excesso com o Fe, formando intermetálicos.

Sintetizou-se ainda óxido de ferro por tecnologia sol-gel, a partir do precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, tendo em vista a aplicação em nanocompósitos energéticos $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Os xerogéis obtidos eram constituídos por agregados de cristalites nanométricas de um óxido/hidróxido de ferro(III), provavelmente a ferrihidrite de duas linhas, com área de superfície específica 50 vezes superior à do Fe_2O_3 Bayferrox 180. A reacção termite nos nanocompósitos foi muito incipiente e a sua propagação muito lenta (~ 100 vezes menor que acima), devido ao retardamento provocado pela decomposição dos resíduos orgânicos não extraídos na secagem dos géis.

Por fim, construiu-se um modelo unidimensional para simular as combustões radiais na termite (objectivo (iii)). Considerou-se estado transiente, condução e radiação térmicas, reacção irreversível com cinética de ordem zero, sistema não adiabático, propriedades termofísicas e entalpia da reacção dependentes da temperatura, mudanças de fase sólido-líquido. A constante cinética foi ajustada com base na velocidade de combustão experimental da mistura estequiométrica. Concluiu-se que existe um valor mínimo da velocidade de produção de calor acima do qual se estabelece autopropagação. A velocidade e a temperatura máxima da onda de combustão autopropagada assumiram valores constantes ao longo do domínio radial, confirmando o regime estacionário de propagação já observado experimentalmente. As simulações evidenciaram ainda que o aumento da condutividade térmica do meio, de *per se*, promove um aumento da velocidade de combustão. Mostraram também que as perdas de energia por radiação são ~ 100 vezes superiores às perdas por condução e convecção.

Globalmente, pensa-se que o presente trabalho se afirma como um contributo científico original e relevante no âmbito do estudo da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ e demonstra que este sistema possui um inegável potencial energético.

Abstract

The first objective of this research work was to increase the knowledge about the exothermic redox reaction in the thermite system $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Particular attention was given to ignition, thermal behaviour, combustion propagation dynamics and combustion phenomenology topics, for an assessment of the energetic capability of this thermite. The former objective originated more specific studies, namely: i) the experimental study of the thermite thermal behaviour; ii) the experimental characterization of the thermite combustion in self-propagation mode and the analysis of the effect of reactant mixture composition and confinement characteristics on the combustion process; iii) the mechanistic modelling and simulation of the thermite combustion in self-propagation mode.

Five mixtures were prepared, with equivalence ratios 1, 1.12, 1.27, 1.42 and 1.59, dry mixing the industrial reactants *Fe₂O₃ Bayferrox 180* (Bayer, 96 % pure, $D_{50} = 1.7 \mu\text{m}$) and *Al Black 000* (indian, 89.3 % pure, $D_{50} = 11.8 \mu\text{m}$). Equivalence ratios higher than one denote an Al excess relatively to the stoichiometry (1 mol Fe_2O_3 : 2 mol Al).

To accomplish objective (i), the individual reactants and the thermite mixtures were submitted to programmed heating ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) with high end temperature ($1500 \text{ }^\circ\text{C}$), in several atmospheres (air, vacuum (1 kPa), pure Ar (99.9995 %)), using heat flux TG-DSC, thermomicroscopy and a tubular oven. The results show a significant participation of the O_2 from the analysis atmosphere, or remaining on it, in the observed phenomena during heating, which has led to the oxidation of almost all the existing Al. This oxidation process started at $500 \text{ }^\circ\text{C}$ and occurred gradually, in three exothermic steps with mass gain: one before fusion, another between fusion and $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ and the last after $\sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$. At high temperature, two endothermic phenomena with mass loss were also detected. They were ascribed to the thermal reduction of Fe_2O_3 to Fe_3O_4 and of Fe_3O_4 to FeO . Hence, the thermite reaction ignition was hindered and the oxidation of Al and the reduction of Fe_2O_3 took place separately, in a sequence of pseudo-equilibrium stages. This was justified by the use of conditions which favoured the heat losses from the samples (small mass not compacted, moderate heating rate). Thus, it can be concluded that the thermite mixtures are not very sensitive to thermal stimulus with moderate power. In tests with a hydrogenated Ar atmosphere, only a tenuous oxidation of Al with O_2 of the environment was detected, being this atmosphere the most suitable for future analysis.

The self-propagated combustion in thin circular thermite samples (50 mm x 1.5 mm; 53-70 % TMD), with stainless steel/PMMA and PVC/PMMA confinements, was investigated to fulfil objective (ii). A central ignition point has allowed the development of radial combustions and the analysis of asymmetries in the combustion front. Type C thermocouples were used to obtain two thermograms per sample and a video camera/recording system has registered, in real time, the combustion propagation. The combustion products were analysed by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. The $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ system was classified as pseudo-gasless, since a strong eruption of the products was observed. The combustion fronts were nearly circular, with uniform displacement from a radius of ~ 5 mm. The combustion rate increased with equivalence ratio – between 2.5 and 4.7 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, showing that the thermite energetic performance can be improved controlling this parameter. The combustion rate increase was more pronounced in the equivalence ratio interval 1.12-1.27, where combustion intensification has occurred due to Fe_3Al formation (exothermic) with Fe produced by the thermite reaction and the excess of Al. Thus, the experimental stoichiometry is only achieved in this interval. The improvements in the reactions completeness and in the bulk thermal conductivity and the increase in melt amount with the equivalence ratio have positively contributed to the combustion rate, in the studied range. It was also observed a slight tendency to higher combustion rates, in the PVC/PMMA confinement, which was explained by lower heat losses. The obtained temperatures have presented significant variability, but the mean value 2305 K is indicative of the combustion temperature for the used experimental conditions. Additional measurements with optical spectroscopy revealed an increase of the combustion temperature with equivalence ratio; the values were between the vaporization temperatures of Al and Fe. Therefore, the reaction occurs in liquid medium and with partial vaporization of Al and intermediate products. Based on the products characterization, the following reaction mechanism was proposed: 1) thermal reduction of Fe_2O_3 to Fe_3O_4 and to FeO; 2) oxidation of part of the molten Al with oxygen evolved in 1, generating Al_2O_3 and high heat amount; 3) molten FeAl_2O_4 and Fe formation by combination of Fe_3O_4 and FeO with Al and Al_2O_3 ; 4) FeAl_2O_4 crystallization or combination of this compound with the remaining Al to form Al_2O_3 and Fe; 5) interaction of the Al excess with Fe, forming intermetallics.

Furthermore, to compose $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ energetic nanocomposites, an iron oxide was synthesized by sol-gel technology, using the precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. The obtained xerogels consisted of nanometric crystallites aggregates of an iron(III) oxide/hydroxide, probably the two lines ferrihydrite, with surface area 50 times higher than the one of Fe_2O_3 Bayferrox 180. The thermite reaction in the nanocomposites was very incipient and the combustion rate was very sluggish (~ 100 times lower than above), due to the retardation caused by the thermal decomposition of the organic residues not extracted during the drying of the gels.

Finally, a one-dimensional model was built to simulate the thermite radial combustion. Features like non-steady state, thermal conduction and radiation, irreversible reaction with zero order kinetics, non-adiabatic system, temperature dependent thermophysical properties and reaction enthalpy and solid-liquid phase changes were considered. The kinetic constant was fitted using the experimental combustion rate values of the stoichiometric mixture. It was found that a minimum value of the heat production rate must be exceeded to achieve self-propagation. The propagation wave rate and maximum temperature were constant along the radial domain, in agreement with the steady state mode of propagation experimentally observed. The simulations have also evidenced that an increase in the bulk thermal conductivity, *per se*, leads to an augment of the combustion rate. They have yet shown the dominance of heat losses by radiation comparatively with the heat losses by conduction and convection, being the first ~ 100 times higher.

Globally, the present work may be considered as a relevant and original scientific contribute to the study of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ thermite reaction and demonstrates that this system has an undeniable energetic capability.

Conteúdo

<i>Resumo</i>	xi	
<i>Abstract</i>	xiii	
<i>Lista de Figuras</i>	xix	
<i>Lista de Tabelas</i>	xxix	
<i>Acrónimos</i>	xxxiii	
<i>Nomenclatura</i>	xxxv	
1 <i>Introdução</i>	1	
1.1	Conceitos Básicos	1
1.2	Nota Histórica	7
1.3	Aspectos Gerais da Combustão em Sistemas Termite	10
1.4	Aplicações da Termite Fe ₂ O ₃ /Al	19
1.5	Motivações e Objectivos	22
1.6	Estrutura da Dissertação e Critérios Adoptados	26
	Referências	27
2 <i>Seleção e Caracterização de Reagentes e Misturas Termite</i>	33	
2.1	Técnicas/Equipamentos Utilizados para Caracterização Física e Estrutural	36
2.1.1	Microscopia Óptica e Microscopia Electrónica de Varrimento	37
2.1.2	Espectrometria de Dispersão Laser	37

2.1.3	Adsorção Gasosa de Azoto ou Cripton	38
2.1.4	Picnometria de Hélio	40
2.1.5	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	40
2.1.6	Espectroscopia de Mössbauer para o Isótopo ^{57}Fe	41
2.1.7	Difracção de Raios-X	44
2.2	Óxido de Ferro(III) Industrial	46
2.2.1	Topografia da Superfície e Morfologia das Partículas	46
2.2.2	Tamanho das Partículas	48
2.2.3	Área de Superfície Específica e Tamanho dos Poros	49
2.2.4	Massa Volúmica	49
2.2.5	Fases Sólidas de Ferro Presentes	49
2.2.6	Fases Cristalinas Presentes	50
2.3	Alumínio Industrial	51
2.3.1	Seleção do Lote de Alumínio por Caracterização Física	51
2.3.2	Complemento das Propriedades Físicas do Alumínio Selecionado	55
2.3.3	Fases Cristalinas Presentes	56
2.3.4	Revestimento das Partículas	57
2.4	Misturas Termite Constituídas por Via Seca	62
2.5	Xerogel de Óxido/Hidróxido de Ferro(III) Obtido por Tecnologia Sol-Gel	65
2.5.1	Química da Síntese do Gel de Óxido/Hidróxido de Ferro	66
2.5.2	Procedimento Experimental de Síntese do Xerogel de Óxido/Hidróxido de Ferro	70
2.5.3	Caracterização Física do Xerogel de Óxido/Hidróxido de Ferro	72
2.5.4	Estudo das Fases Constituintes do Xerogel de Óxido/Hidróxido de Ferro	75
2.6	Misturas Termite Constituídas por Via Húmida Usando a Tecnologia Sol-Gel	82
	Referências	83
3	<i>Comportamento Térmico das Misturas Termite</i>	93
3.1	Estado do Conhecimento sobre o Comportamento Térmico da Termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$	96
3.2	Técnicas/Equipamentos de Análise Térmica Utilizados	100
3.2.1	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) de Fluxo Térmico	101
3.2.2	Termogravimetria (TG)	104
3.2.3	Análise Térmica Simultânea (STA)	106
3.2.4	Termomicroscopia	108
3.2.5	Factores que Influenciam os Resultados Termoanalíticos	109
3.2.6	Forno Tubular com Dispositivo para Têmpera	112
3.3	Análise Térmica dos Reagentes e Misturas Termite em Ar Ambiente Estático	113
3.3.1	Estudo dos Reagentes e Misturas Termite por STA	113
3.3.2	Estudo dos Reagentes e Misturas Termite por Termomicroscopia	129
3.3.3	Têmpera e Análise das Fases Presentes a 1500 °C no Aquecimento da Mistura Estequiométrica	137
3.4	Análise Térmica dos Reagentes e Misturas Termite em Vácuo	140

3.5	Análise Térmica do Reagente Alumínio em Árgon Puro e em Árgon Hidrogenado	150
	Referências	158
4	<i>Combustão Autopropagada das Misturas Termite</i>	165
4.1	Instalação e Procedimentos Experimentais	170
4.1.1	Preparação e Caracterização dos Provetes para Combustão	170
4.1.2	Sistema de Ignição das Misturas	178
4.1.3	Medida da Temperatura de Combustão	184
4.1.4	Monitorização da Propagação da Frente de Combustão	195
4.1.5	Visão Integrada da Montagem Experimental	196
4.1.6	Análises aos Produtos de Combustão	198
4.2	Dinâmica da Propagação Radial da Combustão nas Misturas Termite	203
4.2.1	Regimes de Propagação das Reacções Autopropagadas de Elevada Temperatura	204
4.2.2	Estado do Conhecimento sobre a Dinâmica da Propagação da Combustão na Termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$	208
4.2.3	Tempos de Ignição das Misturas Termite	213
4.2.4	Análise Global da Dinâmica da Propagação Radial da Frente de Combustão nas Misturas Termite	216
4.2.5	Velocidades da Frente de Combustão nas Misturas Termite: Influência da Riqueza das Misturas e do Material de Confinamento	219
4.2.6	Assimetrias na Propagação Radial da Frente de Combustão	232
4.3	Temperaturas de Combustão das Misturas Termite	238
4.3.1	Estado do Conhecimento sobre Temperaturas de Combustão da Termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$	238
4.3.2	Temperaturas de Combustão das Misturas Termite: Influência da Riqueza das Misturas e do Material de Confinamento	241
4.4	Caracterização dos Produtos da Combustão das Misturas Termite	249
4.4.1	Estado do Conhecimento sobre Mecanismos e Produtos da Combustão da Termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$	249
4.4.2	Caracterização dos Produtos da Combustão das Misturas Termite: Influência da Riqueza das Misturas e do Material de Confinamento	261
4.4.3	Proposta de Mecanismo de Reacção para a Combustão das Misturas Termite	281
4.5	Estudo do Desempenho em Combustão dos Nanocompósitos Energéticos Obtidos por Sol-Gel	284
	Referências	289
5	<i>Modelação e Simulação da Combustão das Misturas Termite com Validação Experimental</i>	303
5.1	Estado do Conhecimento sobre a Modelação da Combustão da Termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$	304
5.2	Modelo para Representação da Combustão Radial das Misturas Termite	312

5.2.1	Pressupostos do Modelo	312
5.2.2	Formulação Matemática do Modelo	321
5.2.3	Dados para os Parâmetros do Modelo e Correlações para Cálculo das Propriedades Termofísicas dos Componentes do Sistema em Função da Temperatura	326
5.2.4	Algoritmo de Cálculo e Implementação Numérica	332
5.3	Simulação da Combustão Radial das Misturas Termite	334
	Referências	341
6	<i>Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro</i>	349
	Referências	360
A	<i>Estudo das Condições para Dispersão do Al Black 000 em Água</i>	363
B	<i>Nota Breve sobre Análise Cinética de Reações em Sistemas Heterogêneos Baseada em Dados Termoanalíticos</i>	365
C	<i>Estudo de Variações Radiais na Massa Volúmica das Amostras Compactadas na Forma de Disco</i>	369
D	<i>Descrição Sumária dos Trabalhos Relativos à Termite Fe_2O_3/Al sob Onda de Choque</i>	373
E	<i>Equações para Cálculo dos Coeficientes Globais de Transferência de Calor nas Paredes do Confinamento Aço/PMMA</i>	379
F	<i>Dedução de Regras de Mistura para a Massa Volúmica, a Condutividade Térmica e a Emissividade</i>	383
G	<i>Propriedades Termofísicas dos Componentes Puros do Sistema Termite em Função da Temperatura</i>	389

Lista de Figuras

1.1	Registo fotográfico obtido na síntese autopropagada de elevada temperatura $Ti + B \rightarrow TiB$ em vários instantes. Iniciação ($t = 0$ s), propagação da combustão ($t = 0.1$ s; $t = 2.7$ s) e arrefecimento dos produtos ($t = 4.0$ s) (retirado de Merzhanov e Sytshev, 2001).	11
1.2	Comparação de termogramas típicos obtidos em processos de combustão nos modos de autopropagação e de explosão térmica (adaptada de Merzhanov e Sytshev, 2001).	12
1.3	Esquema das interacções químicas entre os reagentes A e B no decorrer de reacções rápidas de elevada temperatura em sistemas heterogéneos condensados: casos de fusão do reagente A (à esquerda) e de fusão dos dois reagentes (à direita); T_c é a temperatura de combustão (adaptado de Mukasyan <i>et al.</i> , 1999).	14
1.4	Representação esquemática das componentes da eficiência dos processos de síntese de materiais por reacções autopropagadas de elevada temperatura (adaptada de Merzhanov, 1997).	22
2.1	Ilustração das interacções hiperfinas para um núcleo de ^{57}Fe . Diagramas de níveis de energia e transições e espectros de Mössbauer resultantes para: (a) núcleo com ambiente igual ao do núcleo fonte (sem interacções), (b) interacção monopolar eléctrica, com desvio isomérico δ , (c) combinação de interacções monopolar e quadrupolar eléctricas, com desvio isomérico δ e separação quadrupolar ΔE_Q , e (d) combinação de interacções monopolar eléctrica e dipolar magnética, com desvio isomérico δ e campo magnético hiperfino H (adaptada de Costa, 1989, e de McCammon, 1995).	43

2.2	Ilustração do efeito da filtragem dos resultados em relação à radiação $K\alpha_2$, para ângulos de difracção elevados: (a) sem filtragem, (b) com filtragem.	46
2.3	Fotomicrografias do Fe_2O_3 Bayferrox 180 obtidas por microscopia óptica: (a) a seco, com a objectiva x2.5, e (b) disperso em água, com a objectiva x10.	47
2.4	Imagens do Fe_2O_3 Bayferrox 180 obtidas no microscópio electrónico de varrimento com ampliações de (a) x3500 e (b) x10000.	47
2.5	Curvas das distribuições granulométricas fraccional e cumulativa <i>undersize</i> (<) do Fe_2O_3 Bayferrox 180.	48
2.6	Espectro de Mössbauer, obtido à temperatura ambiente, para o Fe_2O_3 Bayferrox 180. A linha sólida (deslocada) representa o ajuste do conjunto de Lorentzianas aos pontos experimentais. .	50
2.7	Difractograma de raios-X obtido para o Fe_2O_3 Bayferrox 180.	50
2.8	Fotomicrografias do (a) Al Claro 999 e do (b) Al Black 000, a seco, obtidas por microscopia óptica com a objectiva x2.5.	52
2.9	Imagens dos alumínios dos lotes obtidas no microscópio electrónico de varrimento: (a) Al Claro 999 (x200), (b) Al Black 000 (x1000), (c) Al TH Dark (x1000) e (d) Al 80 Black Finest (x1000).	53
2.10	Imagens do Al Black 000 obtidas no microscópio electrónico de varrimento com ampliações de (a) x3500 e de (b) x1000 e com revestimento condutor de cobre.	55
2.11	Curvas das distribuições granulométricas fraccional e cumulativa <i>undersize</i> (<) do Al Black 000.	56
2.12	Difractograma de raios-X obtido para o Al Black 000.	57
2.13	Imagem de partícula de Al Black 000 seccionada, obtida no microscópio electrónico de varrimento, com ampliação de x5000. Vista de pormenor à direita.	59
2.14	Espectros de infravermelho com transformada de Fourier obtidos na análise de (a) partículas de Al Black 000 e de (b) resíduo da secagem do solvente extraído na lavagem do Al Black 000.	61
2.15	Fotomicrografia típica obtida na observação do grau de mistura das misturas termite: (a) após conversão para tons de cinzento e (b) após tratamento de imagem para evidenciar a distribuição de pontos claros. Caso da mistura T159 com ampliação de x10.	64
2.16	Esquema do processo sol-gel e formação de xerogéis e aerogéis (adaptado de Plantier <i>et al.</i> , 2005).	66
2.17	Aspecto dos xerogéis de óxido/hidróxido de ferro.	71
2.18	Curvas das distribuições granulométricas fraccional e cumulativa <i>undersize</i> (<) do xerogel de óxido/hidróxido de ferro moído.	73
2.19	Imagens das partículas do xerogel moído, obtidas no microscópio electrónico de varrimento, com ampliações de (a) x350 e de (b) x3500.	74

2.20	Espectro de infravermelho com transformada de Fourier típico para o xerogel moído.	76
2.21	Difractograma de raios-X característico do xerogel moído e padrões de difracção de algumas fases seleccionadas para comparação.	78
2.22	Difractograma de raios-X do xerogel moído, adquirido num difractómetro com geometria de transmissão.	79
2.23	Espectro de Mössbauer, obtido à temperatura ambiente, para o xerogel moído. A linha sólida representa o ajuste do conjunto de Lorentzianas aos pontos experimentais.	80
3.1	Diagrama esquemático entalpia-temperatura para reagentes e produtos de um sistema com reacção exotérmica que não envolve mudanças de fase (adaptado de Moore e Feng, 1995a). T_0 – temperatura inicial; T_1 – temperatura inicial após pré-aquecimento; T_{ig} – temperatura de ignição; T_{ad} – temperatura de combustão adiabática; T_c – temperatura de combustão não-adiabática.	95
3.2	Esquema de uma curva medida por DSC, com um pico endotérmico, onde se apresentam os termos e quantidades características que permitem descrevê-la sumariamente (adaptado de Hemminger e Sarge, 1998).	103
3.3	Esquema de uma curva medida por TG, ilustrando uma transformação com ganho de massa, onde se apresentam os termos e quantidades características que permitem descrevê-la sumariamente.	105
3.4	Curvas de TG para os reagentes individuais e misturas T100, T127 e T159, com velocidade de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera de ar ambiente estático.	114
3.5	Curvas de DSC para os reagentes individuais e misturas T100, T127 e T159, com velocidade de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera de ar ambiente estático. As características dos picos A-F são apresentadas nas Tabelas 3.2-3.6.	114
3.6	Aparecimento de pontos brancos nas amostras das misturas termite durante o aquecimento em termomicroscopia (exemplo da mistura T159): (a) comparação do aspecto da amostra a 700 e 900 $^\circ\text{C}$; (b) aparecimento de três novos pontos entre 728 e 729 $^\circ\text{C}$	132
3.7	Explosão térmica do reagente <i>Al Black 000</i> observada por termomicroscopia, com velocidade de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Cada quadrícula corresponde a 0.5 mm^2	133
3.8	Difractograma de raios-X dos produtos da têmpera da mistura T100 a 1500 $^\circ\text{C}$. 1 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10-0173) deslocada, 2 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (84-0311), (+) – Fe_3O_4 (85-1436) deslocada, (o) – FeO (06-0615), (*) – Fe (85-1410), (x) – AlFeO_3 (30-0024) deslocada.	138
3.9	Curvas de TG para os reagentes individuais e misturas T100, T127 e T159, com velocidade de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e em vácuo.	141
3.10	Curvas de DSC para os reagentes individuais e misturas T100, T127 e T159, com velocidade de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e em vácuo. As características dos picos A-F são apresentadas nas Tabelas 3.10-3.14.	141

3.11	Curvas de TG e de DSC para o reagente <i>Al Black 000</i> , com velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera dinâmica de argon puro. As características dos picos A-C e F são apresentadas na Tabela 3.15.	151
3.12	Curvas de TG e de DSC para o reagente <i>Al Black 000</i> misturado com n-heptano, com velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera dinâmica de argon puro.	154
3.13	Curvas de TG e de DSC para o reagente <i>Al Black 000</i> , com velocidade de aquecimento de $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera dinâmica de argon hidrogenado. As características dos picos A e B são apresentadas na Tabela 3.16.	156
4.1	Estrutura típica da onda de combustão no modo de autopropagação e identificação dos fenómenos físico-químicos que ocorrem (adaptada de Merzhanov e Rogachev, 1992, e de Varma, 2001; com contribuições de Merzhanov, 1994, 1997).	167
4.2	Confinamento das misturas termite para a combustão autopropagada (exemplo do aço): caixa em aço inoxidável (à esquerda) e tampa em PMMA (à direita).	171
4.3	Deformação na altura e no diâmetro de peças circulares de (a) (b) PMMA e de (c) (d) PVC. Percentagens definidas em relação ao diâmetro inicial ($\approx 50\text{ mm}$) e altura inicial ($\approx 10\text{ mm}$) das peças.	173
4.4	Esquema do provete usado nos ensaios de combustão autopropagada: corte frontal em tamanho real. Dimensões em milímetros.	175
4.5	Massas volúmicas das amostras para combustão autopropagada com os confinamentos (a) aço/PMMA e (b) PVC/PMMA.	175
4.6	Espessuras das amostras para combustão autopropagada com os confinamentos (a) aço/PMMA e (b) PVC/PMMA.	176
4.7	Esquema da montagem do conjunto provete/caixa de retenção da tampa usado nos ensaios de combustão autopropagada em confinamento de PVC: corte frontal em tamanho real. Dimensões em milímetros.	177
4.8	Esquema do circuito eléctrico do explosor.	180
4.9	Potencial eléctrico e intensidade de corrente característicos das descargas capacitivas efectuadas com o fio resistivo de nícrómio ao ar. O início da subida do sinal corresponde ao instante da descarga do condensador.	180
4.10	Energias e potências dissipadas pelo fio de nícrómio para a envolvente em função da energia libertada na descarga do condensador. Conjunto de cinco experiências concordantes.	182
4.11	Função de calibração para os termopares de tungsténio/rénio do tipo C, considerando que a junção de referência se encontra a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$	186
4.12	Funções de calibração dos canais do amplificador onde se ligaram os termopares do tipo C: (a) termopar 1 e (b) termopar 2, de acordo com a numeração da Fig. 4.4.	188

4.13	Exemplo do registo do sinal dos termopares amplificado. Combustão da mistura T127 com confinamento PVC/PMMA.	188
4.14	Espectros de radiação electromagnética de um corpo negro (adaptados de Schunck, 1983b).	191
4.15	Imagens seleccionadas a partir dos filmes da combustão de misturas Fe ₂ O ₃ /Al com riquezas (a) 1.08, (b) 1.36 e (c) 1.71. Resultados obtidos por Weiser e colaboradores.	193
4.16	Exemplos dos espectros de radiação (a) UV/Vis, (b) NIR e (c) IR obtidos por Weiser e colaboradores durante a combustão das misturas termite. Caso da mistura com riqueza 1.08. Os números indicam a ordem das curvas no tempo, mas nem todas as curvas da medida são apresentadas.	194
4.17	Exemplo da sequência de imagens resultantes da filmagem da propagação radial da frente de combustão nas experiências de combustão autopropagada. Os perfis correspondentes encontram-se em baixo à direita (perfil externo – fronteira do confinamento; “T” – direcção de localização dos termopares). Ensaio com a mistura T159 em confinamento aço/PMMA.	197
4.18	Esquema da montagem experimental para realização das experiências de combustão radial autopropagada das misturas termite.	197
4.19	Montagem experimental para realização das experiências de combustão radial autopropagada das misturas termite. Em cima, da esquerda para a direita: imagem com computador, osciloscópio, amplificador, explosor, e imagem com vídeo, monitor e câmara de vídeo. Em baixo, da esquerda para a direita: imagem com visão global de todo o equipamento e imagem com provete e espelho.	198
4.20	Imagens típicas do processo de ignição das misturas termite, com exemplos da (a) T100, (b) T127 e (c) T159 no confinamento aço/PMMA: explosão do fio resistivo, na primeira linha; uma <i>frame</i> do período com área de luz ligeira, na segunda linha; início da autopropagação, na terceira linha.	214
4.21	Tempos de atraso de ignição em função da riqueza das misturas termite para o confinamento aço/PMMA.	215
4.22	Exemplos para visualização de <i>hot spots</i> na frente de propagação da combustão nas misturas (a) T112, (b) T127 e (c) T142.	218
4.23	Resultados típicos de perfis e correspondentes representações da posição da frente de combustão em função do tempo e das velocidades de combustão locais em função do raio da amostra para as misturas (a) T100, (b) T127 e (c) T159 no confinamento aço/PMMA.	221
4.24	Velocidades de combustão nos provetes calculadas através (a) do sinal dos termopares, (b) dos perfis de vídeo para raio $\in [0, 0.025 \text{ m}]$, (c) dos perfis de vídeo para raio $\in [0.005, 0.025 \text{ m}]$ e (d) dos perfis de vídeo para raio $\in [0.005, 0.025 \text{ m}]$ com regressão linear. O comportamento das velocidades de combustão médias para cada mistura é dado pelas linhas. Experiências com o confinamento aço/PMMA.	222

4.25	Distribuição por intervalos dos valores dos coeficientes de correlação dos ajustes de modelos lineares aos resultados obtidos via vídeo da posição radial da frente de combustão em função do tempo para raio $\in [0.005, 0.025 \text{ m}]$. Experiências com o confinamento aço/PMMA.	222
4.26	Velocidades de combustão nos provetes em função da massa volúmica relativa das amostras. Velocidades obtidas via vídeo para o intervalo de raio $[0.005, 0.025 \text{ m}]$. Experiências com o confinamento aço/PMMA.	226
4.27	Resultados típicos de perfis e correspondentes representações da posição da frente de combustão em função do tempo e das velocidades de combustão locais em função do raio da amostra para as misturas (a) T100, (b) T127 e (c) T159 no confinamento PVC/PMMA.	227
4.28	Velocidades de combustão nos provetes calculadas através (a) do sinal dos termopares, (b) dos perfis de vídeo para raio $\in [0, 0.025 \text{ m}]$, (c) dos perfis de vídeo para raio $\in [0.005, 0.025 \text{ m}]$ e (d) dos perfis de vídeo para raio $\in [0.005, 0.025 \text{ m}]$ com regressão linear. O comportamento das velocidades de combustão médias para cada mistura é dado pelas linhas. Experiências com o confinamento PVC/PMMA.	228
4.29	Distribuição por intervalos dos valores dos coeficientes de correlação dos ajustes de modelos lineares aos resultados obtidos via vídeo da posição radial da frente de combustão em função do tempo para raio $\in [0.005, 0.025 \text{ m}]$. Experiências com o confinamento PVC/PMMA.	228
4.30	Velocidades de combustão nos provetes em função da massa volúmica relativa das amostras. Velocidades obtidas via vídeo para o intervalo de raio $[0.005, 0.025 \text{ m}]$. Experiências com o confinamento PVC/PMMA.	230
4.31	Varição das velocidades de combustão médias em função da riqueza das misturas termite para os dois tipos de confinamentos estudados: (a) resultados obtidos via termopares e (b) resultados obtidos via vídeo para raio $\geq 0.005 \text{ m}$	231
4.32	Seleção de perfis com irregularidades significativas na propagação da frente de combustão. A descrição do casos (a)-(d) encontra-se no texto.	232
4.33	Temperaturas de combustão obtidas pelos registos dos termopares 1 e 2 nas experiências de combustão autopropagada das misturas termite no confinamento aço/PMMA.	242
4.34	Temperaturas de combustão obtidas pelos registos dos termopares 1 e 2 nas experiências de combustão autopropagada das misturas termite no confinamento PVC/PMMA.	242
4.35	Efeito do tipo de confinamento das amostras na temperatura de combustão média para a combustão autopropagada das diversas misturas termite. Comparação com as temperaturas de combustão adiabática calculadas com o programa <i>THOR</i>	244
4.36	Temperaturas de combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ obtidas por espectroscopia óptica. Comparação com as temperaturas de combustão avaliadas com base no registo dos termopares.	248
4.37	Previsão da composição dos produtos de combustão isobárica adiabática da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ em função da riqueza da mistura reagente. Cálculos efectuados com o programa <i>THOR</i>	262

4.38	Imagens seleccionadas da vista de topo dos produtos de combustão autopropagada retidos nos provetes com confinamento aço/PMMA (em cima) e com confinamento PVC/PMMA (em baixo): (a) T100; (b) T112; (c) T127; (d) T142; (e) T159.	263
4.39	Difractogramas de raios-X dos produtos retidos no confinamento aço/PMMA durante as combustões das misturas T100, T127 e T159. 1 – α -Al ₂ O ₃ (10-0173); 2 – Fe (06-0696); 3 – FeAl ₂ O ₄ (34-0192); 4 – Fe ₃ Al (45-1203); 5 – Fe ₃ AlC _x	264
4.40	Difractogramas de raios-X típicos dos produtos que cristalizaram junto à interface amostra-aço nas combustões em confinamento aço/PMMA das misturas T100 e T159. 1 – α -Al ₂ O ₃ (10-0173); 2 – Fe (06-0696); 3 – FeAl ₂ O ₄ (34-0192); 4 – Fe ₃ Al (45-1203); 5 – Fe ₃ AlC _x ; 6 – Al _{2,667} O ₄ (80-1385); 7 – α -Fe ₂ O ₃ (33-0664); 8 – Al (04-0787).	267
4.41	Factores de escala de intensidade obtidos para as fases encontradas nas análises por difracção de raios-X aos produtos das combustões das misturas termite em confinamento aço/PMMA: (a) produtos junto à interface amostra-aço e (b) produtos de conjunto de cada mistura termite.	269
4.42	Espectros de Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente, dos produtos de conjunto das combustões autopropagadas de cada mistura termite em confinamento aço/PMMA. As linhas sólidas sobre os pontos representam o ajuste aos dados experimentais e as deslocadas correspondem aos subespectros das contribuições indicadas nas Tabelas 4.22 e 4.23.	271
4.43	Difractogramas de raios-X dos produtos retidos no confinamento PVC/PMMA durante as combustões das misturas T100, T127 e T159. 1 – α -Al ₂ O ₃ (10-0173); 2 – Fe (06-0696); 3 – FeAl ₂ O ₄ (34-0192); 4 – Fe ₃ Al (45-1203); 5 – Fe ₃ AlC _x ; 9 – Fe ₃ O ₄ (19-0629).	275
4.44	Difractogramas de raios-X dos produtos expelidos para o chão durante as combustões das misturas T100 e T159 no confinamento PVC/PMMA. 1 – α -Al ₂ O ₃ (10-0173); 2 – Fe (06-0696); 3 – FeAl ₂ O ₄ (34-0192); 4 – Fe ₃ Al (45-1203); 6 – Al _{2,667} O ₄ (80-1385); 7 – α -Fe ₂ O ₃ (33-0664); 8 – Al (04-0787); 9 – Fe ₃ O ₄ (75-0449).	276
4.45	Factores de escala de intensidade obtidos para as fases encontradas nas análises por difracção de raios-X aos produtos das combustões das misturas termite em confinamento PVC/PMMA: (a) produtos de conjunto retidos no confinamento e (b) produtos de conjunto expelidos para o chão durante as combustões.	277
4.46	Espectros de Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente, dos produtos de conjunto das combustões autopropagadas de cada mistura termite (T100, T127, T159) em confinamento PVC/PMMA. As linhas sólidas sobre os pontos representam o ajuste aos dados experimentais e as deslocadas correspondem aos subespectros das contribuições indicadas na Tabela 4.24. ...	278
4.47	Difractograma de raios-X dos produtos de combustão da mistura TX156. 1 – α -Al ₂ O ₃ (10-0173); 2 – Fe (06-0696); 3 – FeAl ₂ O ₄ (34-0192); 6 – Al _{2,667} O ₄ (80-1385); 7 – α -Fe ₂ O ₃ (33-0664); 8 – Al (04-0787); 9 – Fe ₃ O ₄ (19-0629).	288

5.1	Representação esquemática das aproximações de meio quase-homogéneo e heterogéneo em combustões no modo de autopropagação e relação com a estrutura da onda de combustão (adaptada de Mukasyan <i>et al.</i> , 1999).	318
5.2	Representação do elemento de volume da amostra considerado na modelação da combustão da termite no modo de autopropagação.	321
5.3	Fluxograma do algoritmo de cálculo do problema de combustão da termite. As caixas a negrito representam rotinas e as caixas com linha simples representam ficheiros de dados ou de resultados.	334
5.4	Perfis radiais de composição (esquerda) e de temperatura (direita) calculados para a combustão da mistura T100 com k_{cin} crítico ($7000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$). O intervalo de tempo entre perfis é 0.3 s.	335
5.5	Perfil típico da velocidade da frente de combustão em função do raio da amostra. Caso da mistura T100 com $k_{cin} = 100\,000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	336
5.6	Representação das (a) velocidades e (b) temperaturas de combustão calculadas para as diversas misturas termite em função do parâmetro k_{cin} . Comparação com a velocidade de combustão obtida experimentalmente para a mistura T100.	337
5.7	Perfis radiais de composição (esquerda) e de temperatura (direita) calculados para a combustão da mistura T100 com $k_{cin} = 90\,000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. O intervalo de tempo entre perfis é 0.1 s.	338
5.8	Perfis radiais de composição (esquerda) e de temperatura (direita) calculados para a combustão da mistura T159 com $k_{cin} = 90\,000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. O intervalo de tempo entre perfis é 0.1 s.	338
5.9	Previsão do modelo para as velocidades de combustão das misturas termite, utilizando $k_{cin} = 90\,000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. Comparação com os valores experimentais.	339
5.10	Perfis radiais típicos da temperatura do sistema e das perdas de energia para o exterior pelo topo e base dos provetes. Caso da mistura T100, com $k_{cin} = 90\,000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ e $t = 0.5 \text{ s}$	340
C.1	Montagem experimental de injeção e medida de ultra-sons num provete com confinamento aço/PMMA (invertido). Identificação dos ecos dos ultra-sons medidos.	370
C.2	Resultado típico da medida dos ecos dos ultra-sons injectados num provete com confinamento aço/PMMA.	370
C.3	Atenuação dos ultra-sons pelo atravessamento axial da amostra compactada: (a) resultados das injeções sobre 4 semidiâmetros ortogonais da amostra e diferentes pontos de raio; (b) valores médios das atenuações obtidas no mesmo raio de diferentes semidiâmetros da amostra.	371
E.1	Esquema de transferência de calor entre a amostra condensada de produtos e/ou reagentes da termite e o ar ambiente através de uma parede de aço ou de PMMA com geometria plana.	379

E.2	Esquema de transferência de calor entre a amostra condensada de produtos e/ou reagentes da termite e o ar ambiente através de uma parede de aço com geometria cilíndrica.	381
F.1	Esquema de transferência de calor por condução através de um arranjo em série dos componentes do sistema.	384
F.2	Esquema de transferência de calor por condução através de um arranjo em paralelo dos componentes do sistema.	385
G.1	Massa volúmica do Al em função da temperatura.	390
G.2	Massa volúmica do Fe em função da temperatura.	390
G.3	Massa volúmica do ar em função da temperatura.	390
G.4	Capacidade calorífica específica a pressão constante do Fe_2O_3 em função da temperatura.	391
G.5	Capacidade calorífica específica a pressão constante do Al em função da temperatura.	391
G.6	Capacidade calorífica específica a pressão constante do Fe em função da temperatura.	392
G.7	Capacidade calorífica específica a pressão constante do Al_2O_3 em função da temperatura.	392
G.8	Capacidade calorífica específica a pressão constante do ar em função da temperatura.	392
G.9	Condutividade térmica do Al em função da temperatura.	394
G.10	Condutividade térmica do Fe em função da temperatura.	394
G.11	Condutividade térmica do Al_2O_3 em função da temperatura.	394
G.12	Condutividade térmica do ar em função da temperatura.	395
G.13	Emissividades do Fe_2O_3 , Al, Al_2O_3 , Fe e ar em função da temperatura.	396

Lista de Tabelas

1.1	Valores típicos para processos com reacções autopropagadas de elevada temperatura.	18
2.1	Características da fonte de raios-X e parâmetros de operação na difracção de raios-X.	45
2.2	Parâmetros médios e largura da distribuição granulométrica do Fe_2O_3 Bayferrox 180.	48
2.3	Área de superfície específica total e tamanho, volume e área dos poros do Fe_2O_3 Bayferrox 180.	49
2.4	Propriedades físicas dos alumínios dos vários lotes.	54
2.5	Propriedades/parâmetros obtidos na análise granulométrica, na análise de área de superfície e porosimetria do <i>Al Black 000</i> . (Complemento da Tabela 2.4.)	56
2.6	Composição e massa volúmica teórica máxima das misturas termite preparadas por via seca.	63
2.7	Características físicas do xerogel de óxido/hidróxido de ferro moído.	72
2.8	Área de superfície específica total e tamanho e volume dos poros do xerogel de óxido/hidróxido de ferro não moído.	74
2.9	Composição e massa volúmica teórica máxima das misturas termite preparadas por via húmida com base na tecnologia sol-gel.	83
3.1	Materiais de referência certificados usados na calibração de temperatura e calorimétrica do equipamento <i>PL-STA 1500H</i> da <i>Rheometric Scientific</i> e da <i>Polymer Laboratories</i> e respectivas propriedades termodinâmicas da fusão à pressão normal (Rheometrics, s/data-b).	107

3.2	Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise do reagente <i>Al Black 000</i> , em ar ambiente estático, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹	115
3.3	Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise do reagente <i>Fe₂O₃ Bayferrox 180</i> , em ar ambiente estático, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹	116
3.4	Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise da mistura T100, em ar ambiente estático, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹	117
3.5	Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise da mistura T127, em ar ambiente estático, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹	118
3.6	Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise da mistura T159, em ar ambiente estático, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹	119
3.7	Compilação de resultados da literatura relativos à oxidação parcial ou total do alumínio em temperaturas inferiores à sua temperatura de fusão quando aquecido em atmosferas oxidantes. ...	121
3.8	Fenómenos observados nas experiências de termomicroscopia, durante o aquecimento a 10 °C·min ⁻¹ , para amostras dos reagentes individuais e das misturas T100, T127 e T159.	130
3.9	Variações positivas e negativas no volume das amostras dos reagentes individuais e das misturas T100, T127 e T159 observadas por termomicroscopia.	131
3.10	Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise do reagente <i>Al Black 000</i> , em vácuo, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹	142
3.11	Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise do reagente <i>Fe₂O₃ Bayferrox 180</i> , em vácuo, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹ . .	143
3.12	Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise da mistura T100, em vácuo, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹	144
3.13	Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise da mistura T127, em vácuo, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹	145
3.14	Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise da mistura T159, em vácuo, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹	146
3.15	Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise do reagente <i>Al Black 000</i> , em atmosfera dinâmica de argon puro, até 1450 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹	152
3.16	Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise do reagente <i>Al Black 000</i> , em atmosfera dinâmica de argon hidrogenado, até 750 °C e com velocidade de aquecimento de 40 °C·min ⁻¹	156

4.1	Deformações médias na altura das tampas de PMMA do confinamento aço/PMMA e na altura interna das caixas de PVC do confinamento PVC/PMMA após prensagem.	174
4.2	Médias e intervalos de variação das dimensões dos confinamentos antes das prensagens e das massas de mistura utilizadas.	175
4.3	Caracterização energética do sistema de ignição da combustão autopropagada das misturas termite: valores médios de cinco experiências concordantes de descarga capacitiva sobre um fio resistivo de nícrômio ao ar.	182
4.4	Médias das energias descarregadas pelo condensador (em J) nas ignições das combustões autopropagadas das misturas termite.	183
4.5	Médias das massas de produtos sólidos retidos (em g) dentro dos confinamentos após as combustões autopropagadas das misturas termite.	200
4.6	Designação das amostras de produtos da combustão analisadas por difracção de raios-X e por espectroscopia de Mössbauer.	203
4.7	Compilação de resultados da literatura respeitantes à dinâmica da propagação da combustão na termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (com e sem diluição).	209
4.8	Compilação de resultados da literatura respeitantes à dinâmica da propagação da combustão em sistemas termite de base $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ que contêm desperdícios industriais como fonte de Fe_2O_3	211
4.9	Tempos de atraso de ignição médios (em s) para as várias misturas termite nos confinamentos aço/PMMA e PVC/PMMA.	215
4.10	Primeira estimativa das velocidades globais da combustão (em $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) nas várias misturas termite com os confinamentos aço/PMMA e PVC/PMMA.	217
4.11	Velocidades de combustão médias para as misturas termite no confinamento aço/PMMA, com base em várias metodologias de cálculo.	223
4.12	Velocidades de combustão médias para as misturas termite no confinamento PVC/PMMA, com base em várias metodologias de cálculo.	229
4.13	Parâmetro de assimetria (em mm^2) para todas as experiências de combustão autopropagada.	235
4.14	Resultados de aplicação de ANOVA de factor único com réplicas aos valores do parâmetro de assimetria das experiências em confinamento aço/PMMA. Factor: “mistura termite”.	236
4.15	Resultados de aplicação de ANOVA de factor único com réplicas aos valores do parâmetro de assimetria das experiências em confinamento PVC/PMMA. Factor: “mistura termite”.	236
4.16	Resultados de aplicação de ANOVA de factor duplo com réplicas aos valores do parâmetro de assimetria da globalidade das experiências. Factores: “mistura termite” e “tipo de confinamento”.	237
4.17	Compilação de resultados da literatura respeitantes à temperatura de combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (com e sem diluição).	239

4.18	Compilação de resultados da literatura respeitantes à temperatura de combustão em sistemas termite de base $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ que contêm desperdícios industriais como fonte de Fe_2O_3	240
4.19	Velocidades de aquecimento médias (em $\text{kK}\cdot\text{s}^{-1}$) no processo de combustão autopropagada das misturas termite.	246
4.20	Velocidades de arrefecimento médias (em $\text{kK}\cdot\text{s}^{-1}$) no processo de combustão autopropagada das misturas termite.	246
4.21	Compilação de trabalhos da literatura respeitantes aos produtos de reacção da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ induzida por acção mecânica.	259
4.22	Parâmetros de Mössbauer resultantes dos ajustes de conjuntos de subespectros aos espectros dos produtos das misturas T100, T112 e T127 – confinamento aço/PMMA.	272
4.23	Parâmetros de Mössbauer resultantes dos ajustes de conjuntos de subespectros aos espectros dos produtos das misturas T142 e T159 – confinamento aço/PMMA.	272
4.24	Parâmetros de Mössbauer resultantes dos ajustes de conjuntos de subespectros aos espectros dos produtos das misturas T100, T127 e T159 – confinamento PVC/PMMA.	279
4.25	Velocidade média e temperaturas de combustão da mistura TX156 não confinada e não compactada.	287
5.1	Dados relativos às dimensões do sistema de combustão, à reacção termite e às condições de ignição e da envolvente.	326
5.2	Dados relativos à composição das misturas termite estudadas.	327
5.3	Dados relativos às mudanças de fase dos componentes do sistema e aos coeficientes globais de transferência de calor.	328
5.4	Massa volúmica dos compostos do sistema no estado puro em função da temperatura.	329
5.5	Capacidade calorífica específica a pressão constante dos compostos do sistema no estado puro em função da temperatura.	330
5.6	Condutividade térmica dos compostos do sistema no estado puro em função da temperatura.	331
5.7	Emissividade dos compostos do sistema no estado puro em função da temperatura.	331
5.8	Parâmetros do algoritmo numérico utilizados na resolução do problema de combustão.	333
A.1	Condições testadas na análise granulométrica para desaglomerar o <i>Al Black 000</i> em meio aquoso. Características da distribuição granulométrica obtida.	364
D.1	Compilação de trabalhos da literatura relativos ao estudo da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ sob onda de choque.	374

Acrónimos

ASAP	<i>Accelerated Surface Area and Porosimetry.</i>
BET	Brunauer, Emmet e Teller.
BJH	Barret, Joyner e Halenda.
CIEPQPF ...	Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta.
CTCV	Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro.
DECV-UA ..	Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.
DEEC-UC ..	Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores da Universidade de Coimbra.
DEM-UC ...	Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra.
DEQ-UC	Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra.
DF-UC	Departamento de Física da Universidade de Coimbra.
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry.</i>
DTA	<i>Differential Thermal Analysis.</i>
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy.</i>
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data.</i>
ICT	<i>Fraunhofer Institut für Chemische Technologie.</i>
ICTAC	<i>International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry.</i>
ICT-BAM ...	<i>ICT Band Modelling Code.</i>

IR	<i>Infrared.</i>
IV	Infravermelho(a).
LABGRAN	Laboratório de Caracterização e Certificação de Materiais Granulares.
LEDAP	Laboratório de Energética e Detónica, associação de apoio.
LED&MAT	Laboratório de Ensaios e Desgaste & Materiais.
NIR	<i>Near Infrared.</i>
PIDS	<i>Polarization Intensity Differential Scattering.</i>
PMMA	<i>Polymethylmethacrylate.</i>
PVC	<i>Polyvinyl Chloride.</i>
PVT	Pressão-Volume-Temperatura.
SHS	<i>Self-propagating High-temperature Synthesis.</i>
STA	<i>Simultaneous Thermal Analysis.</i>
TG	<i>Thermogravimetry.</i>
TMD	<i>Theoretical Maximum Density.</i>
UV	Ultravioleta.
VHS	<i>Video Home System.</i>
Vis	Visível.
WDS	<i>Wavelength Dispersive Spectroscopy.</i>

Nomenclatura

Letras Romanas

a	Parâmetro de rede de um cristal, referente ao eixo coordenado x	[L]
A	Área	[L ²]
A	Parâmetro de assimetria dos perfis de combustão (Cap. 4)	[L ²]
a_1	Constante do termo linear da função $f.e.m.(T_{j,quente})$ num termopar	[M·L ² ·T ⁻³ ·I ⁻¹ ·θ ⁻¹]
a_2	Constante do termo quadrático da função $f.e.m.(T_{j,quente})$ num termopar	[M·L ² ·T ⁻³ ·I ⁻¹ ·θ ⁻²]
b	Parâmetro de rede de um cristal, referente ao eixo coordenado y	[L]
b_w	Constante de dispersão de Wien (2.898 x 10 ⁻³ m·K)	[L·θ]
c	Parâmetro de rede de um cristal, referente ao eixo coordenado z	[L]
C	Capacidade eléctrica dum condensador	[M ⁻¹ ·L ⁻² ·T ⁴ ·I ²]
c_0	Velocidade da luz no vácuo (2.998 x 10 ⁸ m·s ⁻¹)	[L·T ⁻¹]
c_p	Capacidade calorífica específica a pressão constante	[L ² ·T ⁻² ·θ ⁻¹]
c_p'	Capacidade calorífica específica a pressão constante equivalente	[L ² ·T ⁻² ·θ ⁻¹]
d	Distância entre planos paralelos consecutivos numa rede cristalina	[L]
D_{10}	Diâmetro do percentil 10 da distribuição granulométrica cumulativa <i>undersize</i>	[L]
D_{50}	Mediana da distribuição granulométrica cumulativa <i>undersize</i>	[L]
D_{90}	Diâmetro do percentil 90 da distribuição granulométrica cumulativa <i>undersize</i>	[L]

$D_{\text{médio}}$	Diâmetro médio da distribuição granulométrica	[L]
$(dq/dt)_V$	Velocidade de transferência de calor por unidade de massa, expressa em termos de potencial eléctrico por unidade de massa	$[L^2 \cdot T^{-3} \cdot I^{-1}]$
(dq/dt)	Velocidade de transferência de calor por unidade de massa	$[L^2 \cdot T^{-3}]$
E_a	Energia de activação da reacção	$[M \cdot L^2 \cdot T^{-2} \cdot N^{-1}]$
E_C	Energia armazenada num condensador	$[M \cdot L^2 \cdot T^{-2}]$
E_{fio}	Energia dissipada pelo fio resistivo na ignição por descarga capacitiva	$[M \cdot L^2 \cdot T^{-2}]$
$f.e.m.$	Força electromotriz num termopar	$[M \cdot L^2 \cdot T^{-3} \cdot I^{-1}]$
h	Constante de Planck ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)	$[M \cdot L^2 \cdot T^{-1}]$
H	Campo magnético efectivo (espectroscopia de Mössbauer)	$[M \cdot T^{-2} \cdot I^{-1}]$
H	Entalpia mássica (Cap. 5)	$[L^2 \cdot T^{-2}]$
H	Função de Heaviside (Eq. 5.7)	[-]
h_{ar}	Coefficiente de transferência de calor por convecção natural no ar ambiente adjacente à parte externa do confinamento nos provetes em forma de disco	$[M \cdot T^{-3} \cdot \theta^{-1}]$
I_e	Intensidade de corrente eléctrica	[I]
k	Condutividade térmica	$[M \cdot L \cdot T^{-3} \cdot \theta^{-1}]$
k'	Condutividade térmica equivalente	$[M \cdot L \cdot T^{-3} \cdot \theta^{-1}]$
k_0	Factor pré-exponencial da equação de Arrhenius	$[L^{3(n-1)} \cdot T^{-1} \cdot N^{(1-n)}; n\text{-ordem da reacção}]$
k_{cin}	Constante cinética	$[M \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}]$
K	Factor de forma dos cristais (Eq. 2.2)	[-]
k_B	Constante de Boltzmann ($1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)	$[M \cdot L^2 \cdot T^{-2} \cdot \theta^{-1}]$
L	Comprimento	[L]
L	Calor latente de fusão (Cap. 5)	$[L^2 \cdot T^{-2}]$
m	Massa	[M]
P_{fio}	Potência dissipada pelo fio resistivo na ignição por descarga capacitiva	$[M \cdot L^2 \cdot T^{-3}]$
Q_{transf}	Calor transferido por unidade de tempo	$[M \cdot L^2 \cdot T^{-3}]$
r	Raio	[L]
R	Constante dos gases perfeitos ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$[M \cdot L^2 \cdot T^{-2} \cdot N^{-1} \cdot \theta^{-1}]$
R	Raio da amostra termite contida nos provetes em forma de disco (Cap. 5)	[L]
R_0	Raio do canal de ignição nos provetes em forma de disco	[L]
R_e	Resistência eléctrica	$[M \cdot L^2 \cdot T^{-3} \cdot I^{-2}]$

R_{if}	Resistência à transferência de calor numa interface sólido-sólido	$[M^{-1} \cdot T^3 \cdot \theta^{-1}]$
S	Superfície para emissão de calor	$[L^2]$
Se	Número de Semenov	$[-]$
t	Tempo	$[T]$
T	Temperatura	$[\theta]$
T_{igni}	Temperatura inicial da amostra termite contida no canal de ignição dos provetes em forma de disco (modelo)	$[\theta]$
T_{reac}	Temperatura crítica para ocorrência de reacção	$[\theta]$
U	Coeficiente global de transferência de calor na base ou no topo dos provetes em forma de disco (geometria plana)	$[M \cdot T^{-3} \cdot \theta^{-1}]$
U'	Coeficiente global de transferência de calor na parede lateral dos provetes em forma de disco (geometria cilíndrica)	$[M \cdot T^{-3} \cdot \theta^{-1}]$
V	Volume	$[L^3]$
V_e	Potencial eléctrico	$[M \cdot L^2 \cdot T^{-3} \cdot I^{-1}]$
w	Fracção mássica	$[-]$
x	Coordenada cartesiana	$[L]$
z	Coordenada axial nos provetes em forma de disco (perpendicular à coordenada radial)	$[L]$
Z	Espessura da amostra termite nos provetes em forma de disco	$[L]$

Letras Gregas

α	Coeficiente estequiométrico mássico	$[-]$
α_T	Coeficiente de temperatura de um material	$[\theta^{-1}]$
β	Alargamento do pico a meia altura (difracção de raios-X)	$[-]$
δ	Desvio isomérico (espectroscopia de Mössbauer)	$[L \cdot T^{-1}]$
ΔE_Q	Separação quadrupolar (espectroscopia de Mössbauer)	$[L \cdot T^{-1}]$
ΔH	Varição de entalpia mássica	$[L^2 \cdot T^{-2}]$
Δr	Espessura da camada de mistura considerada para avaliar a condução e radiação térmicas em cada posição radial do cálculo numérico	$[L]$
$\Delta_R H$	Entalpia mássica da reacção	$[L^2 \cdot T^{-2}]$
Δz	Espessura do material do confinamento nos provetes em forma de disco	$[L]$
ε	Emissividade	$[-]$
Γ	Largura das riscas (espectroscopia de Mössbauer)	$[L \cdot T^{-1}]$

γ	Concentração mássica	$[M \cdot L^{-3}]$
ϕ	Fracção volumétrica	[-]
η	Conversão mássica do reagente limitante	[-]
λ	Comprimento de onda de radiação	[L]
θ	Ângulo de incidência dos raios-X em relação ao plano da amostra (difracção de raios-X)	[-]
ϑ	Velocidade da reacção	$[M \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}]$
ρ	Massa volúmica	$[M \cdot L^{-3}]$
ρ_e	Resistividade eléctrica	$[M \cdot L^3 \cdot T^{-3} \cdot I^{-2}]$
σ	Desvio padrão	[unidades da quantidade amostrada]
σ_{SB}	Constante de Stefan-Boltzmann ($5.670 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$)	$[M \cdot T^{-3} \cdot \theta^{-4}]$

Índices Inferiores

0	Estado inicial do sistema reactivo ou, no caso da temperatura, também se refere ao estado da envolvente.
A	Composto A (Fe_2O_3).
aço	Parede de aço.
aço/ar	Entre a interface amostra-aço e o ar ambiente.
ad	Combustão adiabática.
am_aço	Interface entre a mistura reaccional condensada e a parede de aço do confinamento nos provetes em forma de disco.
am_PMMA	Interface entre a mistura reaccional condensada e a parede de PMMA do confinamento nos provetes em forma de disco.
B	Composto B (Al).
c	Combustão não adiabática.
C	Composto C (Fe).
D	Composto D (Al_2O_3).
E	Composto E (ar).
f,e	[Temperatura] final do pico (DSC) ou da transformação (TG) extrapolada.
fin	[Temperatura] final do pico (DSC) ou da transformação (TG).
final	[Temperatura] final da análise térmica.
i	Composto genérico <i>i</i> do sistema termite: <i>i</i> = A, B, C, D, E, ou, nos casos do calor latente de fusão e da capacidade calorífica específica a pressão constante equivalente, <i>i</i> = B, C, D.

i,e	[Temperatura] inicial do pico (DSC) ou da transformação (TG) extrapolada.
ig	Ignição.
ini	[Temperatura] inicial do pico (DSC) ou da transformação (TG).
inicial	[Temperatura] inicial da análise térmica.
j.fria	Junção fria (ou de referência) do termopar.
j.quente	Junção quente (ou de medida) do termopar.
M	Mistura.
p	[Temperatura] do pico (análise térmica).
parede_ext	Parte externa da parede do confinamento nos provetes em forma de disco.
parede_int	Parte interna da parede do confinamento nos provetes em forma de disco.
PMMA	Parede de PMMA (tampa).
PMMA/ar	Entre a interface amostra-PMMA e o ar ambiente.
r_1	No raio r_1 .
r_2	No raio r_2 .
sr	Secção recta.

Índices Superiores

T	À temperatura T .
T_0	À temperatura T_0 .
TG	Termogravimetria.

Capítulo 1

Introdução

A reacção entre o óxido de ferro(III) e o alumínio é o tema em análise no presente trabalho, tendo a investigação subjacente sido orientada para a vertente energética do sistema reactivo. Mas, que motivações levaram à eleição deste tema? Quais os objectivos mais específicos do estudo realizado e em que se baseou a sua definição? Qual o enquadramento deste sistema reactivo no contexto dos materiais energéticos? Que aplicações poderá ter? Quais as características genéricas do processo reactivo em discussão? Estas são algumas das questões a que se pretende dar resposta neste capítulo.

1.1 Conceitos Básicos

Designa-se geralmente por material energético todo o sistema reactivo, gasoso ou condensado, no qual é possível observar-se uma reacção química de exotermicidade apreciável e em que se formam produtos gasosos e/ou condensados a pressão e/ou temperatura muito elevadas. A reacção referida é de transferência de electrões e de oxidação-redução, e, uma vez iniciada, ocorre, na maioria dos casos, de forma auto-sustentada e autocontida, ou seja, sem necessidade de energia e de oxidantes de fontes externas. O processo químico que suporta o fenómeno reaccional nos materiais energéticos pode denominar-se genericamente por combustão (Kuo, 1986).

No caso de reagentes pré-misturados, dependendo da existência de uma onda de combustão ou da velocidade de propagação desta pelo material podem distinguir-se três situações (Kuo, 1986):

- i) explosão – o material energético reage no seu todo, quase instantaneamente, sem o estabelecimento de uma frente ou onda de combustão definida;

- ii) deflagração – o material energético é percorrido por uma onda de combustão com velocidade subsónica;
- iii) detonação – o material energético é percorrido por uma onda de choque e de combustão com velocidade supersónica.

Existem três tipos comuns de materiais energéticos: explosivos, propergóis e materiais pirotécnicos. Os primeiros encontram-se associados a processos de detonação, enquanto os restantes dão normalmente origem a processos de deflagração. Contudo, a reactividade dos materiais energéticos depende muito do método de preparação e das condições de utilização. Por isso, a deflagração num material energético pode evoluir, em certos casos, para detonação e qualquer dos materiais anteriores pode estar também envolvido em processos de explosão. De um modo geral, nos propergóis aproveita-se a velocidade dos gases quentes dos produtos da reacção para fins propulsivos e nos explosivos tira-se vantagem da elevada potência energética gerada e da onda de pressão criada pelos produtos gasosos quentes para realizar trabalho. Os materiais pirotécnicos, como o nome indica, servem de base a aplicações de pirotecnia ou, dito de outra forma, à “arte de fazer fogo” (pirotecnia – do grego πῦρ «fogo» + τέχνη «arte» + -ia), pois são usados para produzir luz, cor, fumo, calor, pressão, som, atraso e/ou movimento, combinando engenhosamente as contribuições energéticas dos vários componentes do material (Conkling, 1985, 1996). Exemplos de aplicações civis dos materiais pirotécnicos são o fogo de artifício, dispositivos para produção de efeitos especiais em indústrias de entretenimento, dispositivos para enchimento de *airbags*, dispositivos de sinalização, *etc.*; as aplicações militares e aeroespaciais englobam dispositivos incendiários ou de geração de gás, iluminação, sinalização, ofuscação, componentes para ignição, *etc.*

Os materiais pirotécnicos são usualmente misturas que contêm um ou mais compostos oxidantes e um ou mais compostos ou elementos combustíveis, podendo-se ainda incorporar, em certos casos, aditivos para modificar/promover um dado efeito pirotécnico ou para servir de ligantes (Conkling, 1985, 1996, Cooper e Kurowsky, 1996). Moléculas que libertam oxigénio quando aquecidas até temperaturas elevadas podem ser usadas como oxidantes: nitratos, cloratos, percloratos, óxidos, peróxidos, cromatos. Alguns materiais que libertam flúor ou cloro sob aquecimento também podem servir para o mesmo fim (p. ex. o *teflon*). Os combustíveis pirotécnicos incluem: i) metais ou ligas, nomeadamente Al, Mg, Mg-Al, Ti, Zr; ii) elementos não metálicos como o C, S, B, Si e P; iii) compostos orgânicos como, por exemplo, amido, lactose, plásticos, epóxidos, poliésteres, *etc.* Neste contexto, o sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ estudado no presente trabalho pode ser classificado como um sistema pirotécnico, tendo em atenção a sua composição e a elevada exotermicidade da reacção (Conkling, 1985, 1996, Cooper e Kurowsky, 1996). De facto, a reacção entre o Fe_2O_3 e o alumínio produz quantidades apreciáveis de calor. Encontraram-se na literatura valores para a sua entalpia de reacção, à temperatura de referência de 298.15 K, entre 848 e 852 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de Fe_2O_3 . Composições afins da anterior, onde um metal é oxidado por um óxido de outro metal com libertação de calor, têm sido designadas tradicionalmente por termites e a sua aplicação pirotécnica é sobretudo para fins incendiários e de produção de elevadas concentrações de calor (Conkling, 1985, Cooper e Kurowsky, 1996, Parker, 1994). O sistema em estudo e o sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}$ são exemplos clássicos de sistemas termite, estando muitas vezes a definição da palavra “termite” a eles associada.

Nas composições pirotécnicas que envolvem metais, Fischer e Grublelich (1998) distinguem três tipos de reacções exotérmicas:

- i) termite – entre um metal 1 e um óxido de um metal 2, com produção do metal 2 e de um óxido do metal 1;
- ii) intermetálicas – entre dois elementos metálicos, com formação de ligas ou compostos intermetálicos;
- ii) combustão de metais – entre um metal e o oxigénio de um gás oxidante (p. ex., o ar).

Estes autores listam um conjunto extenso de sistemas reactivos enquadrados nestes três tipos de reacções, bem como características destes, nomeadamente a massa volúmica teórica máxima dos reagentes, a temperatura da reacção adiabática, o estado físico dos produtos, a quantidade de gás produzido e a entalpia de reacção. Enfatizam ainda as suas vantagens: elevada densidade energética, temperatura de reacção muito alta, baixa sensibilidade ao impacto, à fricção e ao calor, estabilidade a temperatura elevada, baixa sensibilidade a efeitos de humidade, corrosão e contaminantes, disponibilidade dos reagentes, facilidade de processamento, e custo e toxicidade relativamente baixos.

Por outro lado, no final dos anos sessenta do século XX, Merzhanov e colaboradores iniciaram, no *Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science* (em Chernogolovka), da *Russian Academy of Sciences*, uma investigação sem precedentes acerca da síntese de materiais por processos de combustão (Merzhanov, 1993a, 1995, 1997, Merzhanov e Sytshev, 2001, Moore e Feng, 1995a). A generalidade dos sistemas estudados enquadra-se nos materiais pirotécnicos, mas apresenta-se como uma subclasse destes caracterizada por elevada temperatura de fusão da maioria dos reagentes e produtos de combustão envolvidos (Merzhanov, 1994). Assim, a deflagração das misturas em grande parte destes sistemas decorre sem intervenção significativa de gases, sendo, por isso, muitas vezes designados de *gasless* e a chama que os percorre denominada por “chama sólida” ou “chama líquida” (*solid flame* ou *liquid flame*). A primeira designação foi patenteada por Merzhanov, Borovinskaya e Shkiro em 1967 (Merzhanov, 1993b, 1994, 1995, 1997, Merzhanov e Sytshev, 2001), com base no pressuposto que reagentes e produtos permaneceriam sólidos durante a combustão. A segunda surgiu depois, sugerida por Merzhanov e Yukhvid (Merzhanov, 1993b, *vd.* Raymond *et al.*, 1998, *vd.* Shkadinsky *et al.*, 1997), por se ter observado que, frequentemente, os reagentes e produtos com menor temperatura de fusão fundem durante a combustão, produzindo um banho de fundido com partículas dos restantes intervenientes suspensas. A natureza autopropagada e a exotermicidade elevada das reacções de síntese referidas levou Merzhanov a denominá-las por *self-propagating high-temperature synthesis* (SHS; síntese autopropagada de elevada temperatura); mais tarde, os norte-americanos nomearam-nas também de *combustion synthesis* (síntese por combustão). Na primeira designação é comum substituir “síntese” por “reacção” para alargar a sua aplicabilidade. As reacções autopropagadas de elevada temperatura dividem-se em quatro tipos principais (Borovinskaya, 1992, Crider, 1982, Merzhanov, 1993a, 1994, 1997, Merzhanov e Sytshev, 2001, Moore e Feng, 1995b, Varma, 2001):

- i) reacções entre elementos – p. ex., Ti/C, Zr/B, Mo/Si, Ni/Al, Nb/S, Si/N₂, Ti/N₂, Ti/Si/C, Nb/Ta/N₂, Zr/H₂, *etc.*; são as mais simples e originam carbonetos (TiC, SiC, TaC,...), silicetos

(MoSi_2 , Ti_5Si_3 , Zr_2Si ,...), nitretos (Si_3N_4 , TiN , $\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$,...), boretos (MoB_2 , ZrB_2 , TiB ,...), hidretos (ZrH_2 , TiH_2 , $\text{TiC}_x\text{H}_{1-x}$,...), sulfetos (NbS_2), intermetálicos (NiAl , FeAl ,...), *etc.*;

ii) reacções de oxidação-redução entre um metal e um ou mais óxidos de metal (ou de metalóide) ou entre um metal, um óxido de metal (ou de metalóide) e um elemento não metálico – termites tradicionais (*vd. atrás*) e reacções metalotérmicas do tipo termite em sistemas como $\text{TiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Mg}$, $\text{MoO}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}$, $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{Al}$, $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Mg}/\text{N}_2$, NiO/Al , $\text{B}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{Mg}$, $\text{WO}_3/\text{C}/\text{Al}$, $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{Al}$, *etc.*; nas primeiras formam-se óxidos do metal combustível (Al_2O_3 , MgO ,...) e metais reduzidos e nas segundas, mais complexas, formam-se, além dos óxidos do metal combustível, carbonetos (B_4C , Mo_2C , WC , Cr_2C_2 ,...), boretos (TiB_2 , MoB_2 , WB ,...), nitretos (BN , VN ,...), intermetálicos (NiAl , FeAl , CoAl ,...), *etc.*;

iii) reacções envolvendo compostos específicos, nomeadamente boro, azoto, hidrogénio, carbono ou um metal reagindo com hidretos, carbonetos, nitretos, cloretos, compostos intermetálicos, *etc.* – p. ex., nos sistemas $\text{Ti}/\text{TiH}_2/\text{B}$, $\text{B}/\text{NaN}_3/\text{HCl}$, FeV/N_2 , TiSi_2/N_2 , $\text{B}_4\text{C}/\text{Ti}$, $\text{Ti}/\text{TiH}_2/\text{C}$, $\text{Al}/\text{NaN}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{Ti}/\text{N}_2\text{H}_4$, FeTi/B , ZrCo/H_2 , *etc.*; a reacção passa por uma troca de posições entre elementos não metálicos ou entre um elemento metálico e um não metálico, resultando nitretos, hidretos, boretos, carbonetos, *etc.*, acompanhados de metais reduzidos ou de libertação de gases (H_2 , N_2);

iv) reacções de síntese de óxidos complexos – p. ex., nos sistemas PbO/TiO_2 , PbO/WO_3 , $\text{Ti}/\text{BaO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{Fe}/\text{BaO}_2/\text{O}_2$, $\text{Nb}/\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{O}_2$, $\text{Cu}/\text{BaO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{O}_2$, $\text{Fe}/\text{SrO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{O}_2$, $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{ZnO}/\text{O}_2$, *etc.*; são reacções de produto único, sendo este, para os sistemas exemplificados, PbTiO_3 , PbWO_4 , BaTiO_3 , $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, LiNbO_3 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}\cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Note-se que algumas das reacções mencionadas envolvem a participação dum reagente gasoso e, por vezes, também a libertação de um produto gasoso. A elevada temperatura de fusão dos restantes reagentes e produtos permite ainda incluí-las nos sistemas SHS, mas não podem designar-se de *gasless*. O processo é frequentemente denominado de combustão por infiltração, pois o gás é infiltrado ou infiltra-se espontaneamente no leito dos reagentes sólidos. De referir ainda que em algumas sínteses indicadas a reacção é fracamente exotérmica, sendo necessário recorrer a pré-aquecimento dos reagentes ou à passagem de corrente eléctrica por estes para que a combustão ocorra.

O valor acrescentado e elevada pureza dos materiais avançados sintetizados, a elevada eficiência de produção (custo e consumo de energia baixos e conversões elevadas em comparação com os métodos de síntese em forno de fundição), a simplicidade do equipamento necessário e a velocidade e natureza auto-sustentada das sínteses, impulsionaram a investigação dos processos SHS em muitas vertentes: fenomenológica (parâmetros do processo, estrutura da onda de combustão, mecanismos e dinâmica das transformações físico-químicas, estruturação de produtos), teórica (modelação, teoria de combustão), de tecnologias e métodos de produção, de caracterização e aplicações dos produtos obtidos. Mais de 500 reacções e produtos foram estudadas na área de SHS no instituto russo referido. Estes produtos podem ser, como se viu, compostos inorgânicos (refractários, intermetálicos e ligas, óxidos, calcogenetos, hidretos, *etc.*), elementos reduzidos, materiais compósitos (com metais, não metais, compostos intermetálicos, óxidos, *etc.*), soluções sólidas (de metais, de metais e não metais, de compostos refractários), materiais cerâmicos baseados em compostos refractários não metálicos, *etc.*;

podem apresentar-se na forma de pós (cristalinos, aglomerados, compósitos), materiais de baixa densidade (porosos, espumas), materiais consolidados (sinterizados, compactados, fundidos), materiais e estruturas macro-heterogêneas (revestimentos, materiais em multicamadas, materiais com gradientes funcionais de propriedades, materiais mesclados), fibras, *etc.*, e a sua forma, tamanho e propriedades podem ser moldados à medida da aplicação. As principais tecnologias usadas em SHS incluem operações de processamento de reagentes, como a mistura, moagem e/ou compressão destes, a síntese química, em reactores selados e de fluxo e estufas de vácuo, e outras técnicas que podem acoplar-se à síntese com o objectivo de conferir aos produtos determinadas características, nomeadamente: i) sinterização; ii) compactação forçada, por compressão, extrusão, laminagem, forjadura, onda de choque; iii) metalurgia, através de cristalização de barras, fundição, fundição centrífuga, desbaste e polimento; iv) soldadura; v) transporte e pressurização de gás, *etc.* Uma descrição pormenorizada das características dos produtos referidos, das suas aplicações e das infra-estruturas tecnológicas para a sua síntese pode ser encontrada, por exemplo, nos artigos de revisão de Borovinskaya (1992), Crider (1982), Merzhanov (1993a, 1994, 1995, 1997), Merzhanov e Sytshev (2001), Miyamoto (1999), Moore e Feng (1995b), Pampuch, 1999, Shteinberg e Knyazik (1992), Varma (2001) e Yuhvid (1992). Estes documentos mostram claramente ser exequível a síntese por combustão à escala industrial e dão exemplos de produtos onde isso foi feito.

Na maioria dos sistemas energéticos mencionados os reagentes encontram-se na forma de pós (compactados ou não), mas podem também ser gases ou líquidos (sistemas gás-sólido, líquido-sólido, gás-gás e outros). Os produtos intermédios e finais podem apresentar-se igualmente em diversos estados físicos. Como as composições energéticas têm quase sempre natureza heterogénea e condensada, estas incluem-se geralmente nos sistemas heterogéneos condensados (Frolov, 2000a). De facto, esta sua característica implica uma complexidade acrescida dos fenómenos que nelas ocorrem devida a: heterogeneidade espacial e temporal das propriedades e fases do meio reaccional, transformações de fase, aglomeração e dispersão de condensados, permeação de fundidos e gases, *etc.*; a extensão da reacção não é então apenas determinada por parâmetros energéticos, mas também por parâmetros relativos à estrutura do meio, como, por exemplo, a porosidade, o tamanho e a forma das partículas, o grau de mistura, a geometria da amostra e o seu modo de processamento.

Relativamente aos reagentes, há ainda que distinguir entre sistemas compósitos (ou misturas) e monomoleculares. De notar que mesmo os sistemas monomoleculares são sistemas heterogéneos condensados, dado que se apresentam vulgarmente como leitos sólidos porosos. A maioria dos sistemas energéticos enquadra-se nos sistemas compósitos, mas os explosivos são frequentemente materiais monomoleculares. Enquanto os sistemas compósitos são formados pela mistura física do oxidante e do combustível, nos materiais monomoleculares as duas componentes estão incluídas numa molécula. Assim, no primeiro caso pode otimizar-se a densidade energética do sistema, operando alterações na proporção de oxidante e combustível, e no segundo caso esta é fixa; no entanto, a velocidade de libertação de energia nos primeiros é condicionada pelos mecanismos de transferência de massa, não sendo possível alcançar potências energéticas tão elevadas como nos materiais monomoleculares, nos quais a velocidade de libertação de energia é determinada principalmente pela cinética da reacção (Clapsaddle *et al.*, 2005, Tillotson *et al.*, 2001). Pode ajustar-se a velocidade de libertação de energia nos sistemas compósitos variando o tamanho das partículas dos reagentes. Neste contexto surgem os nanocompósitos energéticos, pois a proximidade dos reagentes à nanoescala pode

resultar num aumento muito significativo dessa velocidade (Clapsaddle *et al.*, 2005, Gash *et al.*, 2000, Tillotson *et al.*, 2001, 2002, van der Heijden *et al.*, 2006). Um nanocompósito energético é, então, um sistema energético compósito onde pelo menos uma das suas fases sólidas tem uma ou mais dimensões (comprimento, largura, espessura) com 1-100 nm (Gash *et al.*, 2000, Tillotson *et al.*, 2002).

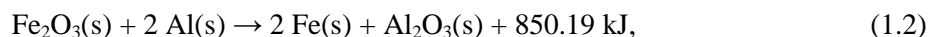
Sumariando, conclui-se que o sistema em estudo no presente trabalho enquadra-se, sem dúvida, nos materiais pirotécnicos, mais especificamente nos sistemas termite, e a reacção que nele se desenvolve pode denominar-se por reacção termite e, também, por reacção autopropagada de elevada temperatura. Viu-se ainda que existem as reacções termite tradicionais, onde um óxido de metal é reduzido ao metal pela acção de um outro metal que oxida, e reacções metalotérmicas do tipo termite, que consistem no mesmo tipo de mecanismo de oxidação-redução anterior seguido da reacção do metal reduzido com um elemento não metálico, formando um composto refractário. Enquanto as primeiras têm sido mais usadas para fins de natureza energética, as segundas surgiram com o objectivo de síntese de materiais cerâmicos ou compósitos avançados (Moore e Feng, 1995b). Actualmente, também as termites tradicionais têm sido aproveitadas para síntese de materiais (*vd.* Sec. 1.4). O sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ inclui-se nas termites tradicionais. Mais, trata-se também de um sistema heterogéneo condensado, compósito, uma vez que é constituído por uma mistura de dois reagentes sólidos.

As termites tradicionais podem ser descritas pela reacção de oxidação-redução genérica (Takacs, 2002, Wang *et al.*, 1993):



onde A representa um metal ou metalóide, M um metal e MO e AO os seus óxidos; x e y não são necessariamente valores inteiros; ΔH traduz o calor libertado na reacção, que resulta de a entalpia de formação de M_yO ser inferior à de A_xO , pois as entalpias de formação dos elementos reduzidos é nula (no estado sólido). A exotermicidade das reacções termite é, então, tanto maior quanto mais distanciadas forem as entalpias de formação por átomo de O dos dois óxidos anteriores.

O elemento redutor M em 1.1 é geralmente Al ou Mg. É comum designarem-se as reacções termites onde se usa Al por reduções aluminotérmicas. Quando $\text{M} = \text{Al}$ e $\text{A} = \text{Fe(III)}$ vem:



que é a reacção que se investiga neste trabalho. O valor $850.19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de Fe_2O_3 foi calculado com base em dados das entalpias de formação do Al_2O_3 e do Fe_2O_3 a 298.15 K (ICT, 1994).

Takacs (2002) tabela as entalpias de formação por átomo de O para um conjunto de 25 óxidos, incluindo Fe_2O_3 e Al_2O_3 . Os óxidos mais distantes na tabela são o Ag_2O , que apresenta o maior valor (mas ainda negativo), e o CaO , que apresenta o menor valor. Ao Al_2O_3 corresponde um valor próximo do mínimo, observando-se a relação $\text{CaO} < \text{MgO} < \text{HfO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3$. Acima do valor relativo ao Fe_2O_3 encontram-se ainda os seguintes óxidos de metal (por ordem): FeO , CdO , MoO_3 , NiO , PbO , Cu_2O , CuO , Ag_2O . Wang *et al.* (1995) acrescentam que a maioria dos metais são agentes redutores mais fortes do que os elementos redutores não metálicos. Referem ainda que, apesar de o Ca e o Mg serem os metais cujos óxidos têm a energia livre de formação por mole de O_2 mais negativa, a tendência

reduzida destes metais diminui acentuadamente para temperaturas superiores a 1500 K e ambos têm temperatura de vaporização relativamente baixa (1757 K e 1363 K, respectivamente), apresentando, por isso, limitações para determinadas aplicações. Por outro lado, os óxidos de Al e de Zr têm energia livre de formação por mole de O₂ comparáveis entre si e um pouco acima da dos óxidos de Ca (até cerca de 2500 K, onde a do óxido de Ca se torna maior) e de Mg (até cerca de 1500 K, onde a do óxido de Mg se torna maior), mas a disponibilidade e custo do alumínio e as suas propriedades e do seu óxido tornam-no no agente redutor preferido para aplicações metalúrgicas. De facto, o alumínio combina um bom poder redutor com uma abundância na natureza impar nos metais, um baixo custo, uma baixa pressão de vapor à pressão atmosférica e uma menor temperatura de fusão do seu óxido em relação a MgO e CaO (possibilitando separações de fases nos produtos fundidos) (Wang *et al.*, 1993). A temperatura atingida na combustão quando o sistema se encontra em condições adiabáticas pode ser calculada a partir do conhecimento da entalpia da reacção e das capacidades caloríficas dos compostos do sistema. Esta é denominada de temperatura de combustão adiabática e será retratada em outras partes deste documento. Aqui, interessa apenas indicar quais os sistemas termite que dão origem a temperaturas de combustão adiabática superiores à do sistema Fe₂O₃/Al, com base nos valores tabelados em Fischer e Grubelich (1998) e em Wang *et al.* (1993; só sistemas com o agente redutor Al). Estes são, por ordem crescente de temperatura (sublinham-se os sistemas com Al): Ni₂O₃/Al, NiO/Al, Co₃O₄/Al, CoO/Al, WO₂/La, PdO/Y, PdO/Ta, PdO/Nd, PdO/La, PdO/Al, WO₃/Al, WO₂/Al, Pb₃O₄/Al, PbO₂/Al, MoO₃/Al, I₂O₅/Al, HgO/Al, Bi₂O₃/Al, AgO/Al, MnO₂/Mg, V₂O₅/Al, MnO₂/Nd, Pb₃O₄/Zr, PbO₂/Ta, Pb₃O₄/Be, AgO/Nd, V₂O₅/Y, WO₂/Nd, Pb₃O₄/Mg, B₂O₃/Mg, MnO₂/Th, Ni₂O₃/Y, Pb₃O₄/Nd, Pb₃O₄/La, PbO₂/Be, AgO/La, HgO/Ta, WO₃/Nd, WO₃/La, Pb₃O₄/Hf, PbO₂/La, I₂O₅/La, HgO/La, WO₃/Y, Ta₂O₅/Y, PbO₂/Y, MoO₃/Y, SnO₂/Y, I₂O₅/Y, Pb₃O₄/Th, PbO₂/Th, PbO₂/Nd, HgO/Nd, MnO₂/Y, I₂O₅/Ta, I₂O₅/Nd. Dos sistemas tabelados, 86 (17 com Al) apresentam temperatura de combustão adiabática abaixo da correspondente ao sistema Fe₂O₃/Al. Dos dados compilados neste parágrafo pode inferir-se quais os sistemas termite que poderão libertar mais energia do que o aqui estudado.

1.2 Nota Histórica

Apesar do uso de misturas pirotécnicas remontar provavelmente à China e Índia de há vários milhares de anos, e de haver vários registos do uso destes materiais para fins militares e festivos desde o século VII (A.D.), só durante e depois do século XIX o desenvolvimento dos materiais energéticos (pirotécnicos, explosivos e propergóis) sofreu um avanço significativo (Conkling, 1985, 1996). Até ao século XIX muitos dos registos do uso de materiais energéticos referem-se à pólvora, cuja formulação e preparação, no século XIII (1242), foram atribuídas a Roger Bacon (Conkling, 1985, Dupont Company, 1977). Já no final do século XVIII, há também a assinalar a descoberta do perclorato de potássio por Berthollet, ingrediente que veio a revelar-se muito importante em formulações energéticas (Conkling, 1985). Os avanços observados no século XIX deveram-se em grande parte à descoberta da nitroglicerina, em 1846, pelo italiano Ascario Sobrero, e à preparação da dinamite, em 1867, por Alfred Nobel (Conkling, 1985, Dupont Company, 1977). Data também do final desse século

a primeira referência sobre sistemas termite (Heilbron *et al.*, 1965, Merzhanov, 1993a, Moore e Feng, 1995a, Takacs, 2002).

Assim, em 1885, Hans Goldschmidt descobriu que o pó fino de alumínio permitia reduzir vários óxidos de metal ao seu elemento metálico, pela formação de óxido de alumínio, através de um processo reactivo altamente exotérmico em que a temperatura ultrapassava a temperatura de fusão dos produtos da reacção; obteve desta forma fundidos dos metais e/ou das ligas dos metais dos óxidos de crómio, manganésio, molibdénio, ferro, titânio e zircónio, e designou, em 1908, o processo descrito por termite (Moore e Feng, 1995a, Takacs, 2002, Wang *et al.*, 1993). Por esta razão, a redução aluminotérmica de óxidos de metal é por vezes chamada de processo de Goldschmidt (Kauffman e Adams, 1990). Com base nesta descoberta, o próprio Goldschmidt, em 1898, desenvolveu um processo de soldadura de carris ferroviários a partir da redução aluminotérmica de óxido de ferro, que depois se expandiu comercialmente (Heilbron *et al.*, 1965, van Oss, 1970). A principal inovação do seu trabalho foi ter descoberto uma forma de iniciar a reacção numa zona restrita da amostra, com um fio aquecido electricamente, e, deste modo, promover a propagação da frente de reacção pelo material. Delineou também procedimentos de controlo e projectou adaptações engenhosas para que a soldadura de carris por reacções termite se tornasse viável industrialmente. Esta é referida como a primeira investigação com reacções autopropagadas de elevada temperatura sem intervenção significativa de gases. De relevar que antes de Goldschmidt, em 1965, Beketov publicou uma dissertação sobre a substituição de um metal por outros em reacções metalotérmicas (*vd.* Merzhanov, 1995), mas esta não teve visibilidade, talvez por estar escrita em russo e não ter associada uma aplicação.

Apesar do alumínio ser o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo mesmo o primeiro dos metais, este raramente ocorre na forma elemental na natureza devido à sua grande reactividade e, por isso, só foi isolado em meados do século XIX (Kauffman e Adams, 1990, Staley e Haupin, 1992, Thorpe e Whiteley, 1966, van Oss, 1970, Wade e Banister, 1973). Em 1827, o químico alemão Friedrich Wöhler isolou e caracterizou o metal impuro, reduzindo cloreto de alumínio com potássio, e foi-lhe dado o crédito da descoberta do alumínio. O alumínio puro foi preparado um pouco mais tarde, em 1854, pelo químico francês Henri Sainte-Claire Deville, que substituiu o potássio por sódio na reacção anterior. No mesmo ano, este investigador e Robert Wilhelm Bunsen prepararam também, independentemente, alumínio metálico puro pela electrólise de cloreto de sódio alumínio fundido. Em 1886, Charles Martin Hall e, autonomamente, Paul-Louis-Toussaint Héroult desenvolveram um processo de produção do metal comercialmente exequível – processo Hall-Héroult. Neste, dissolve-se alumina (Al_2O_3) purificada em criolite (Na_3AlF_6) fundida e procede-se à sua electrólise. Percebe-se, portanto, que só após estes desenvolvimentos o alumínio deixou de ser uma mera curiosidade científica e se criaram condições para a descoberta de Goldschmidt.

Contudo, após a descoberta de Goldschmidt e até aos anos sessenta do século XX, os trabalhos científicos devotados ao estudo de processos com propagação de onda de combustão foram escassos e, no geral, não tinham um nível de fundamentação muito elevado nem consequências tecnológicas (Merzhanov, 1993a). Isto porque o desenvolvimento da teoria de combustão para tratar padrões não convencionais de processos exotérmicos só aconteceu em 1930-40 para sistemas gasosos – teoria de propagação de chama em estado estacionário de Zel'dovich e Frank-Kamenetskii – e em 1950-60 para sistemas condensados – teoria e mecanismo da combustão em sistemas condensados com produção de gases de Balyaev, Pokhil, Zel'dovich, Merzhanov, Novozhilov *et al.* (*vd.* Merzhanov, 1995). No

período citado atrás foram preparados alguns materiais por combustão, nomeadamente, fosfatos, arsenetos, silicetos, boretos, hidretos, nitretos, fosfetos, fluoretos e cianamida de cálcio. As descobertas mais relevantes no campo das reacções energéticas nesse período foram a fissão do plutónio e urânio e a fusão de átomos de hidrogénio, impulsionadas pela II Guerra Mundial, e que culminaram na construção das bombas atómica e de hidrogénio (vd. Moore e Feng, 1995a).

No limiar dos anos sessenta, em 1959, Walton e Poulos descobriram o potencial das reacções termite para produzir revestimentos e vários compósitos cerâmico-metal, por exemplo, a partir de misturas de alumínio, magnésio e vários óxidos (vd. Moore e Feng, 1995a). No final dos anos cinquenta e início dos anos sessenta, Runnalls e, independentemente, Fleming e Johnson investigaram a preparação dos metais nucleares Pu e U e das ligas Pu-Al e U-Al por redução aluminotérmica (vd. Wang *et al.*, 1993). Em 1964, Krapf introduziu um processo que designou “*chemical hot press*”, onde iniciava uma reacção auto-sustentada do tipo termite passando corrente eléctrica numa mistura de pós colocada no molde de uma prensa; logo após a reacção, os produtos eram consolidados por prensagem (vd. Moore e Feng, 1995a). As misturas usadas eram combinações de metais reactivos (Al, Mg, Ti) com certos óxidos de metal (dos grupos IV, V e VI da tabela periódica) e com compostos ou elementos inertes (p. ex., B, C, boretos, carbonetos), obtendo-se sobretudo compostos intermetálicos e refractários como produtos. Stringer e Williams apresentaram uma abordagem semelhante em 1967 (vd. Moore e Feng, 1995a). Em 1966, foi ainda patenteado, por Johnson, o uso da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ como combustível de aquecimento do fluído numa turbina de gás (vd. Wang *et al.*, 1993; vd. Sec. 1.4). Em 1967, Perfect usou reacções termite com Al para obter ligas de ferro (vd. Wang *et al.*, 1993).

Outros trabalhos foram surgindo, mas o ano de 1967 pode ser visto como o ponto de viragem no estudo de reacções autopropagadas de elevada temperatura. Nesse ano, Merzhanov, Borovinskaya e Skhiro iniciaram um trabalho sistemático inigualável sobre este tipo de reacções no *Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science*, conforme citado na Sec. 1.1. A iniciativa surgiu no seguimento da descoberta do fenómeno de onda de combustão localizada em reacções de estado sólido com auto-retardação (*solid flame*), que patentearam em 1967. Esta descoberta ocorreu durante a procura de um modelo para a combustão *gasless*. Logo em 1965, Maksimov, Merzhanov e Shkiro apresentaram num artigo a termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ diluída com Al_2O_3 como um protótipo de sistema *gasless*; porém, o esquema reaccional desta termite revelou-se complexo e Merzhanov e colaboradores testaram o sistema mais simples Ti/B, verificando que a reacção autopropagada de elevada temperatura que ocorreu originou um produto de combustão (TiB_2) que reteve a forma da amostra inicial (Crider, 1982, Merzhanov, 1993a, 1994, 1995, Wang *et al.*, 1993). Os investigadores russos aperceberam-se rapidamente do potencial científico e tecnológico deste tipo de síntese tão simples e começaram a ensaiar uma variedade de sistemas e de tecnologias de síntese, obtendo um número surpreendente de materiais por esta via e desenvolvendo infra-estruturas para viabilizar a sua produção à escala industrial (vd. Sec. 1.1). A experiência acumulada em sistemas energéticos condensados com produtos predominantemente gasosos (combustíveis, propérgois e explosivos) foi crucial para a descoberta que fizeram e para a metodologia de investigação subsequente (Merzhanov, 1997).

O trabalho das equipas de investigação do instituto russo de Chernogolovka muito contribuiu para a conhecimento sobre as reacções autopropagadas de elevada temperatura em todas as suas vertentes. Mais, estimulou de imediato a investigação científica nesta área em outras partes da antiga União Soviética (Tomsk, Erevan, Moscovo, Kiev, Alma-Ata, Minsk, Almaty, *etc.*) e, a partir dos anos

oitenta, em muitos pontos do globo (Estados Unidos da América, Japão, China, Itália, Israel, Espanha, Polónia, Índia, *etc.*), e activou a organização de conferências dedicadas a esta temática e a publicação de alguns livros e de uma revista científica (*International Journal of SHS*) (Merzhanov, 1995, 1997, Merzhanov e Sytshev, 2001, Moore e Feng, 1995a, Yukhvid, 1992). A investigação sobre reacções termite seguiu naturalmente esta ascensão. Em Wang *et al.* (1993), o único artigo de revisão encontrado que é completamente dedicado às reacções termite, são apresentadas 115 referências neste contexto, sendo 5 de artigos anteriores a 1960, 10 correspondentes a artigos com data no intervalo [1960, 1969], 28 no intervalo [1970, 1979] e 72 no intervalo [1980, 1992]. Estes números demonstram bem o aumento da produção científica nesta área a partir de 1960. Na actualidade esse interesse permanece, pois foram em número significativo as referências encontradas relativas à termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ datadas dos últimos 20 anos (acima de 75, sem contabilizar as do grupo de investigação do autor do presente trabalho), como ficará ilustrado ao longo deste documento. Ora, é previsível que para muitos outros sistemas termite a evolução tenha sido similar. Ver-se-á na Sec. 1.4 que a tendência actual aponta para um incremento da utilização das reacções termite para produção de materiais avançados, embora o interesse pelas tradicionais aplicações de natureza energética se mantenha. Além disso, na última década, alguns investigadores têm trabalhado na obtenção de misturas termite na forma de nanocompósitos energéticos, transpondo para estes sistemas o conhecimento florescente na área de nanociência e nanotecnologia.

Finalmente, é interessante verificar que o sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ esteve sempre presente nos momentos históricos chave de investigação e desenvolvimento sobre termites.

1.3 Aspectos Gerais da Combustão em Sistemas Termite

Nesta secção dá-se uma ideia global sobre o processo de combustão em sistemas termite, sem entrar porém em muito detalhe, pois os aspectos aqui apresentados serão revisitados e aprofundados ao longo do trabalho tendo por base resultados obtidos e a bibliografia consultada.

As reacções termite são, então, reacções de oxidação-redução com elevada exotermicidade e, por isso, atingem-se temperaturas muito altas no processo de combustão. Uma vez desencadeadas são auto-sustentadas, pois a energia libertada na reacção, mesmo por uma pequena massa de reagentes, é suficiente para promover iniciação do material ainda não queimado. Este factor determina o desenvolvimento de uma frente de combustão autopropagada (ou onda de combustão) que percorre os reagentes não consumidos e separa, em cada momento, estes dos produtos incandescentes. Em termos gerais, o processo de combustão em sistemas com reacções autopropagadas de elevada temperatura, incluindo obviamente os sistemas termite, inclui três etapas principais:

- ◆ iniciação (ou inflamação ou ignição);
- ◆ explosão ou deflagração;
- ◆ arrefecimento.

As etapas anteriores foram observadas de forma nítida em registos fotográficos ou de vídeo, de que é exemplo a Fig. 1.1, da combustão em sistemas sem intervenção apreciável de gases (Merzhanov, 1993a, 1997, Merzhanov e Sytshev, 2001). A figura mostra só o caso de deflagração, mas no Cap. 3 deste trabalho pode observar-se, com alumínio em ar, um registo de vídeo para o caso de explosão.

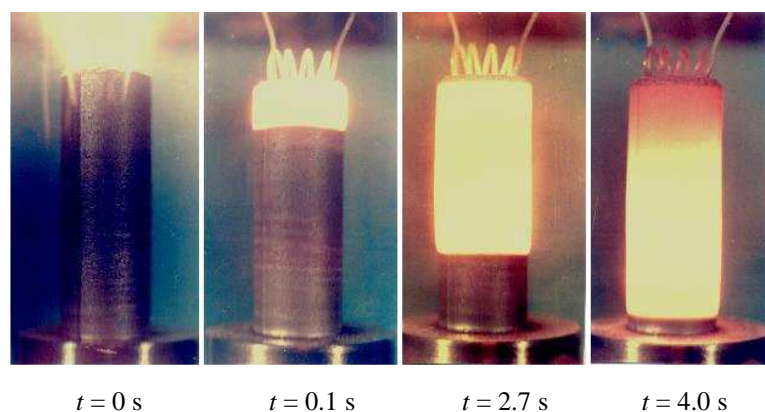


Figura 1.1 Registo fotográfico obtido na síntese autopropagada de elevada temperatura $\text{Ti} + \text{B} \rightarrow \text{TiB}$ em vários instantes. Iniciação ($t = 0$ s), propagação da combustão ($t = 0.1$ s; $t = 2.7$ s) e arrefecimento dos produtos ($t = 4.0$ s) (retirado de Merzhanov e Sytshev, 2001).

A ordem das etapas referidas servirá agora de fio condutor à discussão dos aspectos gerais da combustão em sistemas termite. Uma vez que as reacções termite se podem incluir nas reacções autopropagadas de elevada temperatura, far-se-á referência às últimas sempre que oportuno.

Muitos dos óxidos reagentes utilizados nos sistemas termite apresentam estabilidade química e física apreciável até temperaturas moderadas e, por vezes, altas (Chernenko *et al.*, 1988). Em particular, o Fe_2O_3 é muito estável e comporta-se como inerte até temperaturas que ultrapassam os 1000 °C. Por outro lado, um dos agentes redutores mais usado nas termites, o alumínio, sofre uma oxidação ténue da sua superfície pela acção do ar e/ou da humidade, formando-se uma fina película de alumina que protege o metal de posterior oxidação e reduz a sua reactividade (conforme, p. ex., Kauffman e Adams, 1990, Staley e Haupin, 1992, Wade e Banister, 1973). Assim sendo, a combustão das termites não acontece espontaneamente e passa inevitavelmente por uma etapa de ignição, cuja exigência energética, que é usualmente elevada (Conkling, 1985), depende da estabilidade química e física dos reagentes, das propriedades e de parâmetros relacionados com a heterogeneidade da mistura reagente (condutividade térmica, tamanho de partículas, porosidade, *etc.*). A termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ é especialmente difícil de inflamar devido à elevada estabilidade do Fe_2O_3 e ao filme de alumina no alumínio, o que torna este sistema muito seguro do ponto de vista do processamento de reagentes.

A ignição de reacções autopropagadas de elevadas temperatura compreende normalmente o fornecimento de energia ao sistema por uma fonte externa, sendo várias as técnicas viáveis para esse fim. Sumariam-se abaixo algumas das técnicas mais comuns (Barzykin, 1992, Moore e Feng, 1995a, Wang *et al.*, 1993):

- ignição por onda de combustão – inflama-se uma mistura de transição por contacto com um fio resistivo aquecido instantaneamente por uma descarga eléctrica; a onda de combustão que se

desenvolve na mistura de transição provoca a ignição da mistura principal na área de contacto entre as duas;

- ignição por fluxo radiante – usando uma fonte de calor ou um feixe de raios laser como fontes de radiação pode iniciar-se a reacção na mistura pretendida, sem que seja necessário o contacto entre a fonte e a mistura e sem interferência da combustão no sistema de ignição;
- ignição por faísca – uma descarga eléctrica de alta voltagem gera uma faísca entre dois eléctrodos, promovendo a iniciação da mistura pretendida e colocada entre estes;
- ignição em forno – consiste no aquecimento programado da mistura reagente até que esta sofra ignição;
- ignição por corrente eléctrica – aquece-se a mistura pretendida até à sua ignição por meio da passagem de corrente eléctrica através dela.

Podem ainda distinguir-se duas formas de ignição, de acordo com a fracção de amostra que recebe a energia da fonte externa, nomeadamente (Barzykin, 1992, Merzhanov, 1980, Moore e Feng, 1995a, Rogachev *et al.*, 1994, Varma, 2001, Varma e Lebrat, 1992): i) aplicação da energia de ignição numa superfície limitada da amostra, usando, por exemplo, os métodos de ignição por faísca, por laser ou por onda de combustão; ii) aplicação da energia de ignição a toda a amostra uniformemente, usando, por exemplo, a ignição por radiação de uma fonte de calor, por aquecimento em forno ou por corrente eléctrica. No primeiro caso, observa-se a formação de uma onda de combustão junto à região de ignição, que depois percorre rapidamente, mas com velocidade subsónica, a restante mistura reagente sem necessitar de mais adição de energia; diz-se que o processo se desenvolve no modo de autopropagação (ilustrado na Fig. 1.1). No segundo caso, a combustão dá-se no modo de explosão térmica (ou electotérmica quando se usa a ignição por corrente eléctrica) e não há lugar para a formação de onda de combustão, uma vez que a amostra queima instantaneamente por completo. A Fig. 1.2 evidencia as diferenças entre estes dois modos e no perfil de temperatura obtido.

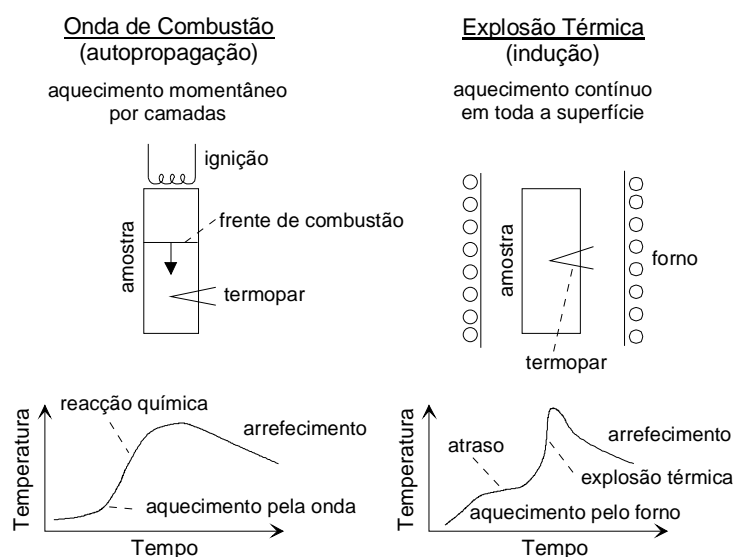


Figura 1.2 Comparação de termogramas típicos obtidos em processos de combustão nos modos de autopropagação e de explosão térmica (adaptada de Merzhanov e Sytshev, 2001).

Note-se que no termograma correspondente à onda de combustão a reacção química refere-se apenas à reacção na camada de material onde se localiza o termopar – combustão camada-a-camada, enquanto no segundo termograma a explosão térmica corresponde à reacção química em todo o material, pois neste caso a reacção é simultânea em todos os pontos da amostra. No modo de explosão térmica existe um período de atraso de ignição que culmina na inflamação de toda a amostra.

Alguns autores preferem substituir a expressão explosão térmica por combustão simultânea ou em volume, dado que a palavra explosão está conotada com falta de controlo e inexistência de onda de combustão e, em trabalhos recentes, têm-se observado que neste modo de combustão também se distinguem frentes de propagação da combustão (*vd. Graeve et al., 2001*). Outras designações usadas são modo de sinterização reactiva ou modo de auto-ignição (*Varma e Lebrat, 1992*).

De referir ainda que as reacções termite também podem ser induzidas por meios mecânicos, por exemplo através de moagem em moinho de bolas, fricção, compressão, *etc.* Porém, esta forma de promover a reacção é menos generalizada do que a ignição por fonte de energia externa, por envolver tempos longos de indução. No Cap. 4 descreve-se mais detalhadamente esta metodologia para contextualizar os resultados da literatura.

A combustão no modo de autopropagação foi o regime a que se deu mais ênfase no presente trabalho (*vd. Sec. 1.5*). Focando, então, agora a atenção neste modo de combustão, ir-se-á explorar um pouco mais a estrutura e as características da onda de combustão e a fenomenologia da reacção.

Com o aproximar da onda de combustão, os reagentes numa dada camada de amostra são pré-aquecidos desde a temperatura inicial (comumente a temperatura ambiente) até a uma temperatura crítica para ocorrência de reacção. Esta região do perfil de temperatura denomina-se zona de aquecimento. Segue-se uma zona de reacção, onde, numa situação ideal, se inicia e se completa a reacção, podendo a sua espessura ser definida pelo ponto onde se atinge conversão unitária. Contudo, dependendo do mecanismo da reacção, esta espessura pode tornar-se larga e, neste caso, a frente de reacção passa a ser definida pelo perfil de temperatura; assim, considera-se como zona de reacção apenas a região de subida abrupta de temperatura e de conversão, onde a luminosidade é mais elevada, completando-se a reacção numa zona que se diz de pós-combustão e de formação de estruturas. A zona de reacção é então, por excelência, a zona de libertação de calor. Na zona de pós-combustão e de formação de estruturas, quer a temperatura quer a conversão têm ainda margem para subir mas apenas ligeiramente. O arrefecimento começa nesta região da onda e prolonga-se até ao estado final dos produtos. O tipo e as características dos produtos obtidos são, então, determinados pela reacção química de oxidação-redução e também pela formação de estruturas durante o arrefecimento. Esta organização da onda de combustão é apresentada em muitos dos artigos consultados (*Merzhanov, 1980, 1993a, 1994, 1997, Merzhanov e Rogachev, 1992, Merzhanov e Sytshev, 2001, Moore e Feng, 1995b, Varma, 2001*) e será discutida com maior detalhe na parte introdutória do Cap. 4.

Na situação mais comum, a onda de combustão propaga-se a velocidade constante, sendo o valor constante tomado como uma das características mais importantes da combustão e designado por velocidade de combustão. Outra característica importante é a temperatura de combustão que corresponde à máxima temperatura do perfil de temperatura.

Na zona de aquecimento da onda de combustão ocorre normalmente a fusão do reagente metálico das termites ou mesmo dos dois reagentes envolvidos. Quando se dá a fusão de um dos reagentes, o fundido dispersa-se e penetra nos interstícios da matriz sólida do outro reagente ou da

mistura reagente a jusante – dispersão capilar do fundido, por acção do gradiente de pressão desenvolvido nos poros da mistura em consequência do gradiente de temperatura (Aldushin *et al.*, 1994, Luss, 1990, Merzhanov, 1993b, 1994, 1997, Moore e Feng, 1995a, Mukasyan *et al.*, 1999, Varma *et al.*, 1998). As condições necessárias para ocorrência de dispersão capilar são: i) temperatura de combustão superior à temperatura de fusão de pelo menos um dos reagentes; ii) diferença apreciável entre as temperaturas de fusão dos reagentes; iii) boas características molhantes do reagente que funde. A condição suficiente é que o tamanho das partículas do reagente que funde seja maior que um dado valor crítico. O fenómeno descrito tem normalmente como consequência uma intensificação da combustão na zona de reacção, como se explicará nos parágrafos seguintes. A acção intensificadora é mais relevante quando o tamanho das partículas do reagente que funde é muito maior do que o tamanho das partículas do reagente que não funde e quando se aplicam forças (p. ex., centrífuga) para aumentar a extensão da impregnação do fundido (Merzhanov, 1993b). De facto, a fusão de compostos é um fenómeno que não se pode dissociar destes processos de combustão. Alguns autores concluíram (*vd.* Mukasyan *et al.*, 1999), com base nas elevadas temperaturas atingidas e nas velocidades extremas de aquecimento que se observam nas reacções autopropagadas de elevada temperatura (*vd.* valores típicos na Tabela 1.1 mais adiante), que a contribuição de reacções originadas por interacções de estado sólido (em temperaturas abaixo da temperatura de fusão dos reagentes) para a conversão é praticamente nula. Mais, as velocidades de propagação da frente de combustão que se registam habitualmente não são compatíveis com o crescimento lento de uma camada de produto na superfície de um dos reagentes por mecanismos de difusão em fase sólida.

Na Fig. 1.3 ilustram-se as interacções químicas entre os reagentes A e B durante reacções autopropagadas de elevada temperatura em sistemas heterogéneos condensados onde um ou dois reagentes fundem.

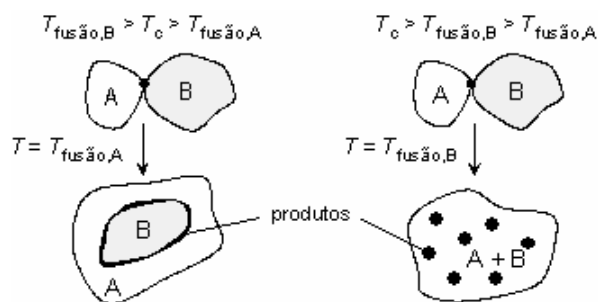


Figura 1.3 Esquema das interacções químicas entre os reagentes A e B no decorrer de reacções rápidas de elevada temperatura em sistemas heterogéneos condensados: casos de fusão do reagente A (à esquerda) e de fusão dos dois reagentes (à direita); T_c é a temperatura de combustão (adaptado de Mukasyan *et al.*, 1999).

A relação entre a temperatura de combustão (T_c) e as temperaturas de fusão dos reagentes determina a forma como interagem os reagentes. Se apenas um reagente funde, a reacção tem lugar na superfície do outro reagente mas é de esperar que nunca se formem camadas espessas de produtos nessa superfície, pois as condições extremas do processo propiciam a formação de produtos fundidos e/ou o desprendimento da superfície de partes de produtos no estado sólido. Os produtos ficam, então, dispersos no seio do fundido do reagente que funde. Quando ambos os reagentes fundem, a reacção dá-se em meio líquido e os produtos cristalizam no seio da mistura de fundidos. Quer num caso quer

noutro, o transporte de massa e de calor é mais célere do que na situação de reacção em estado sólido, dado que o meio é mais homogéneo, o contacto entre reagentes é mais extenso, os coeficientes de difusão de espécies no meio líquido são maiores e ocorre, por efeito dos gradientes de temperatura e de pressão e das diferenças de densidade entre compostos, o movimento relativo de espécies. Há, então, uma contribuição forte de mecanismos de convecção na transferência de massa e de calor, os quais são mais eficientes que a condução e a difusão. A dissolução de compostos passa também a ter importância, assim como os fenómenos de cristalização e de crescimento de grãos. Como referem Aldushin *et al.* (1994), há, de facto, poucos exemplos de sistemas com reacções autopropagadas de elevada temperatura onde não ocorra fusão de pelo menos um dos reagentes, e nestes as velocidades de combustão são muito baixas e é mais difícil conseguirem-se propagações auto-sustentadas.

A combustão nas termites pode assim ser considerada como um bom exemplo de chama líquida, uma vez que é praticamente certo que pelo menos o reagente metálico sofre fusão durante o processo e que os produtos surgem primeiramente na forma de uma amálgama de fundidos (*vd.* Raymond *et al.*, 1998, *vd.* Shkadinsky *et al.*, 1997). Quanto à existência ou libertação de gases durante a combustão, sabe-se que os sistemas termite em particular e os sistemas com reacções autopropagadas de elevada temperatura no geral não são processos verdadeiramente *gasless*. A geração de pequeníssimas quantidades de gás (p. ex. que correspondam a ~ 0.1 Pa) é esperada, mesmo com reagentes ultrapuros e secos, e é suficiente para proporcionar alterações significativas nos mecanismos e dinâmica do processo devidas ao transporte na fase gasosa (Moore e Feng, 1995b, *vd.* Raymond e Volpert, 1996a). De acordo com Merzhanov (Merzhanov, 1994, 1993b), para que a combustão se possa considerar *gasless* a pressão de vapor de cada componente à temperatura de combustão deve ser muito menor que a pressão atmosférica. Ora, é reconhecido que isto não se verifica muitas vezes, especialmente quando a temperatura de combustão ultrapassa a temperatura de vaporização de alguns dos reagentes, produtos intermédios ou finais, o que acontece frequentemente nos sistemas termite. Nestes a libertação de gases dá-se em maior extensão (podendo atingir até 10 % da massa da amostra) do que noutras reacções autopropagadas de elevada temperatura, como, por exemplo, nas reacções entre elementos (Merzhanov, 1993b, Yukhvid, 1992). Acerca desta problemática, já em 1965, podia ler-se o seguinte sobre reacções termite com alumínio no *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry* (Heilbron *et al.*, 1965): “*The mechanism of the reactions is not simply solid-liquid phase; although only momentarily gaseous, most of the reacting constituents probably pass through the vapour phase, and the particles of the mixture react primarily in that phase, so far as aluminium and oxygen are concerned, only returning to liquid and solid after their combination.*” Além da provável volatilização parcial de alguns componentes do sistema, a evolução de gás durante estes processos sem intervenção significativa de gases tem também origem na libertação do ar e gases adsorvidos contidos na amostra e na vaporização de impurezas (Cincotti *et al.*, 2003, Crider, 1982, Hlavacek e Puszynski, 1996, Merzhanov, 1993b, 1994, Varma, 2001, Varma e Lebrat, 1992). Pode dizer-se, então, que a formação dos produtos é acompanhada de um fenómeno de autopurificação dos mesmos e, normalmente, observa-se que a quantidade de contaminantes nos produtos finais (0.01-0.2 % em massa) é significativamente menor do que na mistura reagente. A libertação de gases referida, sempre inerente às reacções autopropagadas de elevada temperatura, torna o processo de combustão difícil de controlar dentro de equipamentos, pois origina um aumento de pressão e a erupção violenta de fundidos; esta libertação de gases e as elevadas temperaturas alcançadas são os principais problemas a resolver

quando o objectivo é a síntese de materiais à escala industrial (Cincotti *et al.*, 2003, Hlavacek e Puszyński, 1996, Moore e Feng, 1995b, Yuhvid, 1992).

A minimização da produção de gases nos sistemas referidos, para permitir que os produtos retenham a forma da amostra reagente e/ou para evitar que o equipamento onde se desenrola a combustão fique muito danificado, passa pelo uso de reagentes mais puros, pelo tratamento térmico da mistura reagente, pela adição de diluentes ou por aplicação de pressão durante a combustão. A adição de diluentes inertes ameniza a combustão, pois provoca uma redução da temperatura de combustão, e normalmente também da velocidade de combustão, por introduzir uma capacitância térmica no sistema que não contribui para a produção de calor e porque diminui o contacto entre reagentes e aumenta os percursos de transferência de massa e de calor (*vd.*, p. ex., Moore e Feng, 1995a, Takacs, 2002, Varma e Lebrat, 1992). Os aditivos ligantes e plasticizantes causam o mesmo efeito e, além disso, os gases gerados na sua vaporização retiram calor da zona de reacção (Conkling, 1985).

A conversão nas reacções autopropagadas de elevada temperatura é, no geral, praticamente completa. Porém, a existência de uma zona de pós-combustão e de formação de estruturas evidencia que a reacção se pode completar atrás da zona de reacção e que a conversão apenas parcial na frente de reacção é suficiente para sustentar a propagação (Crider, 1982, Merzhanov, 1993b, 1994, 1997). Após a formação dos produtos primários, que termina na parte inicial da zona de pós-combustão e de formação de estruturas, estes sofrem transformações de fase e ocorre a formação das estruturas cristalinas dos produtos finais por nucleação, crescimento de grãos e recristalização. O arrefecimento do sistema vai-se dando já na zona de pós-combustão e de formação de estruturas e para além desta até o sistema atingir a temperatura ambiente. Se o arrefecimento for natural, como é normalmente, este é lento se o sistema estiver confinado e razoavelmente isolado. Neste caso, o arrefecimento prossegue por um conjunto de estados de equilíbrio, onde as sucessivas fases se vão substituindo de acordo com transformações previsíveis pelos diagramas de equilíbrio de fases (Merzhanov, 1993a). Contudo, por vezes, recorre-se a arrefecimentos forçados, por têmpera ou apagamento (*quenching*), onde os gradientes de temperatura são mais elevados ($\sim 10^4$ - 10^5 K·s⁻¹), para possibilitar a obtenção e/ou estudo de fases intermédias ou metastáveis (Khusid *et al.*, 1999). O arrefecimento rápido de um corpo a temperatura elevada sem alteração substancial da sua forma e estrutura pode ser conseguido por: i) remoção do calor por condução através do contacto do corpo com um material com elevada condutividade térmica (metal); ii) remoção do calor por evaporação de um fluido de arrefecimento na superfície do corpo; iii) remoção do calor por convecção colocando o corpo em contacto com um fluido em movimento com temperatura baixa (árgon líquido, água, ar). Assim, as condições de arrefecimento dos produtos influenciam significativamente as propriedades dos produtos formados (composição, arranjo espacial das fases, tamanho e forma dos grãos, porosidade e estrutura dos poros, tipos de redes cristalinas e parâmetros de rede, defeitos, *etc.*), não dependendo estas apenas da conversão na zona de reacção e da composição da mistura reagente (Merzhanov e Rogachev, 1992). Controlando as condições de arrefecimento podem obter-se produtos com as propriedades desejadas, mas é necessário um conhecimento dos mecanismos de evolução das estruturas envolvidas.

Os produtos finais das reacções termite tradicionais apresentam como fases principais uma fase metálica, mais densa, e uma fase cerâmica (alumina, nas reduções aluminotérmicas), menos densa, que têm tendência a separar-se em parte por terem fraca solubilidade mútua (o grau de separação depende do tempo durante o qual as fases permanecem fundidas, ou seja, da velocidade de arrefecimento, e das

forças externas actuantes nesse tempo); a amálgama destes produtos exhibe uma estrutura policristalina e muito porosa (tipicamente com ~ 50 % de porosidade), sendo a porosidade resultante principalmente das diferenças de densidade entre reagentes e produtos e do processo de libertação de espécies gasosas da mistura de fundidos durante a combustão (Merzhanov, 1993a, 1993b, Moore e Feng, 1995a, 1995b, van der Heijden *et al.*, 2006). A porosidade dos produtos é a sua maior desvantagem quando se pretende obter materiais avançados por combustão, surgindo as técnicas de consolidação (*vd.* Sec. 1.1) como uma forma de mitigar esta desvantagem e de possibilitar a obtenção de peças compactas.

Apesar de incluir fases líquidas e seguramente também gasosas, o processo de combustão das termites decorre num meio heterogéneo condensado durante a maior parte do tempo, pois as fases sólidas assumem grande relevância. Assim, comparativamente com os meios homogéneos, existem resistências acrescidas que dificultam o contacto íntimo e uniforme entre os reagentes. Neste contexto, os factores relacionados com a heterogeneidade do meio têm um papel importante no processo, dado que influenciam a interacção química entre os reagentes e, conseqüentemente, a velocidade de libertação de calor pela reacção (ou a velocidade da reacção), bem como os mecanismos de transferência de massa e de calor. No modo de autopropagação, a estabilidade e velocidade da frente de propagação, a temperatura de combustão, as velocidades de aquecimento e de arrefecimento, entre outras características do processo, dependem, então, de muitos parâmetros do sistema, quase sempre com influência dificilmente quantificável. São eles (Cooper e Kurowsky, 1996, Heilbron *et al.*, 1965, Merzhanov, 1997, Moore e Feng, 1995a, Mossino, 2004, Tubalov *et al.*, 2003, Wang *et al.*, 1993):

- ◆ o tamanho e forma das partículas dos reagentes;
- ◆ a composição da mistura reagente, incluindo a possibilidade de existência de inertes (diluição), de impurezas ou de reagentes metálicos parcialmente oxidados;
- ◆ o grau de mistura e densidade da mistura reagente, que são fortemente dependentes do processamento das mesmas e das suas propriedades mecânicas;
- ◆ a geometria do sistema, onde há que ter em conta aspectos como a espessura de extinção;
- ◆ a temperatura inicial da mistura reagente e a pressão da envolvente;
- ◆ o tipo de ignição e energia colocada no sistema por esta;
- ◆ a entalpia de reacção;
- ◆ as propriedades termofísicas dos reagentes, produtos e meio reaccional e dos materiais de confinamento do sistema;
- ◆ as forças externas, como, por exemplo, as forças centrífugas e gravíticas.

O maior conhecimento e controlo dos mecanismos envolvidos na combustão das termites tornará mais eficiente o aproveitamento do seu potencial energético, bem como a sua utilização para fins de síntese de materiais especiais de elevado valor acrescentado. As formas de controlo passam inevitavelmente pela manipulação dos parâmetros listados anteriormente. Porém, não se trata de uma tarefa fácil devido à complexidade dos fenómenos físico-químicos envolvidos e às características únicas e extremas destes processos de combustão. Neste contexto, designa-se por macrocinética o

estudo das relações recíprocas da cinética química com os mecanismos de transporte de massa e de calor, usando, para isso, variadas condições experimentais. Esta área de investigação e desenvolvimento foi estabelecida como uma ciência numa monografia de Frank-Kamenetskii, onde eram apresentados estudos fundamentais da escola de Semenov e Zel'dovich que tinham por objectivo a análise das referidas relações (Merzhanov, 1980). Os investigadores do instituto russo de Chernogolovka adoptaram a designação “macrocinética estrutural” para representar o estudo das relações directas e indirectas entre a cinética da reacção química, a transferência de calor e de massa, e as transformações estruturais dos reagentes e produtos durante os processos com reacções autopropagadas de elevada temperatura (Merzhanov, 1995, Merzhanov e Rogachev, 1992, Merzhanov e Sytshev, 2001, *vd.* Moore e Feng, 1995a). Esta designação acrescenta à anterior as transformações estruturais dos componentes envolvidos no processo e ganha relevo após a percepção da existência de uma zona de pós-combustão e de formação de estruturas atrás da zona de reacção nos processos reaccionais citados. A macrocinética estrutural compreende naturalmente o desenvolvimento de métodos de controlo do processo de combustão para a obtenção de produtos com estrutura e propriedades à medida da aplicação.

Para finalizar esta secção, indicam-se na Tabela 1 valores típicos para um conjunto de características frequentemente avaliadas em reacções autopropagadas de elevada temperatura e faz-se, a seguir, um resumo das muitas vantagens de utilização de sistemas termite.

Tabela 1.1 Valores típicos para processos com reacções autopropagadas de elevada temperatura ^(a).

Velocidade de combustão	0.1-25 cm·s ⁻¹	Fluxo de energia de ignição	10-200 cal·cm ⁻² ·s ⁻¹
Temperatura de combustão	1000-4000 K ^(b)	Temperatura de ignição	800-1200 K
Velocidade de aquecimento	10 ³ -10 ⁶ K·s ⁻¹	Tempo de ignição	0.05-5 s
Tempo de conversão química	< 1 s		

(a) Baseados na reunião de valores indicados nos seguintes trabalhos: Crider (1982), Gaffet *et al.* (1999), Hlavacek e Puszynski (1996), Luss (1990), Makino (2001), Merzhanov (1980, 1994, 1997), Merzhanov e Sytshev (2001), Miyamoto, 1999, Mukasyan *et al.* (1999), Steinberg e Knyazik (1992), Varma (2001), Varma e Lebrat (1992), Varma *et al.* (1998, 2001).

Os valores típicos aqui apresentados demonstram que, efectivamente, se está na presença de processos químicos com condições extremas. No caso particular da combustão nos sistemas termite, a temperatura de combustão é quase sempre próxima ou superior a 3000 K e quando o sistema está sob pressão pode assumir valores até cerca de 5500 K (Merzhanov, 1993b, 1994, Merzhanov e Sytshev, 2001). Assim, de todos os tipos de reacções autopropagadas de elevada temperatura sem intervenção significativa de gases, as reduções metalotérmicas são os processos mais severos em termos de temperatura, gradientes de temperatura e expulsão de gases e fundidos. Exigem, por isso, a utilização de confinamentos muito resistentes à temperatura e cuidados redobrados por parte dos operadores. Porém, existe um conjunto de aspectos muito positivos nos sistemas termite que os tornam apetecíveis para variadas aplicações. São eles (Dumenko, 2001, Kallio *et al.*, 2000, Moore e Feng, 1995b): a rapidez, estabilidade e eficiência química e energética do processo de combustão (auto-sustentado), a elevada densidade energética, a baixa sensibilidade das características da combustão a pequenas variações nas condições do meio e da amostra (humidade, impurezas, envelhecimento, variação na

temperatura ambiente, *etc.*), a versatilidade para ajuste de características da combustão e dos produtos através de variações na mistura reagente (composição, granulometria, densidade, aditivos), a reprodutibilidade das propriedades de ignição, não obstante a baixa sensibilidade à ignição por calor, choque, vibração, fricção, e energia eléctrica (porque os reagentes são, em geral, muito estáveis e a presença de metais confere às amostras condutividades térmica e eléctrica satisfatórias), a elevada pureza dos produtos, o baixo custo dos reagentes, a facilidade e segurança no processamento dos reagentes (mistura, compressão, ausência de solventes e substâncias muito tóxicas). Na secção seguinte especificam-se as aplicações conhecidas para o sistema termite estudado neste trabalho.

1.4 Aplicações da Termite Fe₂O₃/Al

As reacções termite são fontes de energia adequadas a numerosas aplicações de engenharia, algumas delas já muito antigas. Disso é exemplo o processo de soldadura de carris ferroviários com o ferro fundido produzido na reacção termite de óxido de ferro (Fe₂O₃ ou Fe₃O₄) com alumínio, desenvolvido por Goldschmidt no século XIX (*vd.* Sec. 1.2) e ainda usado actualmente. As aplicações mais tradicionais dos sistemas termite estão efectivamente relacionadas com o aproveitamento das potencialidades energéticas destes. Podem citar-se algumas mais comuns, para além do processo de soldadura mencionado (Conkling, 1985, Cooper e Kurowski, 1996, Fischer e Grubelich, 1998, Wang *et al.*, 1993): tochas para perfuração e corte de materiais em meio atmosférico ou subaquático, destruição de *hardware* electrónico, de maquinaria ou de documentos por combustão das termites, aditivos para propergóis e explosivos, interruptores pirotécnicos, dispositivos de ignição estáveis a alta temperatura, fragmentos reactivos que inflamam por impacto num alvo, misturas geradoras de atraso em composições energéticas, fontes de calor portáteis, dispositivos para romper depósitos de combustível em caso de incêndio, misturas incendiárias, combustível para aquecer o fluído motor em turbinas de gás, geradores de gás não tóxicos para *airbags* (p. ex., misturando água na termite).

O facto de não ocorrer libertação significativa de gases durante a combustão em sistemas termite sem aditivos torna estes pouco adequados para fins de propulsão. Além disso, como as velocidades de propagação da combustão permanecem normalmente abaixo da velocidade do som no material, estes sistemas também não são propícios para utilizações de detónica. Porém, no contexto dos materiais pirotécnicos é reconhecido o potencial das termites para servirem como fontes de calor para fins não explosivos ou para iniciar propergóis e explosivos (Knowlton *et al.*, 2003). Como exemplo actual, pode citar-se o trabalho de Dumenko (2001), que projectou e patenteou uma carga pirotécnica, onde usou a termite Fe₂O₃/Al, para servir como detonador de explosivos secundários.

Ainda nas aplicações energéticas, é dada recentemente uma atenção particular ao desenvolvimento de nanocompósitos energéticos, pois, como se referiu na Sec. 1.1, o desempenho do material energético pode melhorar significativamente devido à proximidade dos reagentes em nanoescala. Têm-se obtido nanocompósitos energéticos de Fe₂O₃/Al através de: i) tecnologia sol-gel, sintetizando géis de óxido de ferro nanométrico a partir de sais de ferro e adicionando o combustível alumínio durante ou depois da síntese do óxido (Clapsaddle *et al.*, 2005, Gash *et al.*, 2000, Tillotson *et*

al., 2001, 2002; este procedimento será detalhado nas Secs. 2.5 e 2.6); ii) um conjunto de métodos de processamento de nanoengenharia, incluindo a formação de nanofios do óxido de ferro em membrana regular nanoporosa de alumina (por deposição electroquímica de ferro nos poros da membrana e posterior oxidação por ataque ácido) e a deposição de um filme fino de alumínio sobre esta estrutura, de modo a que os nanofios fiquem embutidos no alumínio (Menon *et al.*, 2004); iii) simples mistura física de reagentes comerciais com partículas de tamanho nanométrico (van der Heijden *et al.*, 2006). Nos nanocompósitos referidos o contacto entre reagentes é muito extenso, pode controlar-se a razão oxidante/combustível à escala nanométrica e conseguem-se densidades energéticas muito elevadas.

Existe, portanto, ainda um interesse no sistema termite para fins energéticos. Contudo, observa-se actualmente uma dominância da utilização deste sistema para síntese de materiais. Na Sec. 1.2 pode verificar-se que já na década de sessenta do século XX alguns autores experimentaram os sistemas termite (incluindo a mistura $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$) com o objectivo de produzir materiais. Para as termites de óxidos de ferro com alumínio, com e sem diluição, a primeira aplicação deste tipo adequadamente testada e extensamente implementada em escala industrial na China foi o revestimento interno de tubos, patenteado por Odawara em 1982 (Odawara, 1982, Odawara e Ikeuchi, 1986, Orrù *et al.*, 1996a, Merzhanov e Sytshev, 2001, Miyamoto, 1999, Wang *et al.*, 1993, Yukhvid, 1992). Para isso, promove-se a autopropagação da combustão numa camada de mistura reagente que reveste por completo a superfície interna do tubo, enquanto este roda a alta velocidade. A força centrífuga exercida nos produtos fundidos separa a parte metálica da parte cerâmica, por terem diferentes densidades, ficando uma camada metálica ligada à parede do tubo e uma camada cerâmica de alumina a seguir, a qual protege o tubo de corrosão e choques térmicos. No final do século XX e já no presente século outros trabalhos surgiram, referentes ao sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, com a finalidade de sintetizar materiais avançados. Apresentam-se alguns exemplos nos parágrafos seguintes.

A síntese de materiais por reacções termite tem frequentemente como objectivo a preparação de compósitos cerâmico-metal, onde por vezes a fase metálica é um composto intermetálico ou uma liga (Borovinskaya, 1992, Varma e Lebrat, 1992, Wang *et al.*, 1993). Assim, Matteazzi, Le Caër, Mocellin e colaboradores (Gaffet *et al.*, 1999, Guichard *et al.*, 1997, Matteazzi e Alcalà, 1997, Matteazzi e Le Caër, 1992, Matteazzi *et al.*, 1997) e Cuadrado-Laborde *et al.* (2001) obtiveram nanocompósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$, também designados por *cermets*, através da reacção termite induzida mecanicamente (por moagem) no sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Em certos casos usaram ainda técnicas de consolidação dos produtos em pó obtidos após a moagem (p. ex., prensagem isostática a quente ou a frio e sinterização). O ferro é, em alguns trabalhos, substituído por ligas de Fe-Cr, Fe-Cr-Ni ou Fe-Ti, através da adição de pequenas quantidades de Cr_2O_3 , NiO e TiO_2 , respectivamente, à mistura reagente. Estes autores variaram a razão entre as quantidades de fase cerâmica e metálica no compósito e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas deste, variando as proporções dos reagentes e/ou adicionando alumina a estes. Demonstraram que a resistência da matriz cerâmica melhorava com a dispersão das inclusões de ferro ou de ligas à base de ferro e que a estrutura dos compósitos apresentava uma distribuição homogénea das fases cerâmica e metálica à escala nanométrica. Os materiais obtidos eram estáveis, duros, resistentes, isolantes e com uma deformação plástica ajustável pela quantidade de ferro, revelando-se bons candidatos a aplicações de temperatura ou tensão elevadas. Outro exemplo é o trabalho de Tubalov *et al.* (2003), em que foi utilizada a combustão autopropagada da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ diluída com alumina para obter *cermets* porosos. Estes autores aproveitaram escória de aço

como fonte de Fe₂O₃. Os compósitos foram sintetizados dentro de moldes e depois foi dado um tratamento de superfície às peças obtidas. Pode referir-se também o trabalho Dong *et al.* (2004), onde sintetizaram revestimentos compósitos cerâmico-metal com elevada resistência ao desgaste, aplicando a mistura termite com uma pistola de spray térmico a plasma sobre um substrato de aço.

Ainda dentro da ideia de preparação de *cermets*, quando se adiciona na mistura reagente mais alumínio do que o definido pela estequiometria da Eq. 1.2, o alumínio em excesso combina-se com o ferro produzido na termite e este é parcial ou totalmente substituído por aluminetos de ferro (Fe_xAl_y), sendo a matriz de alumina reforçada com estes. Schicker *et al.* (1998) e Deevi *et al.* (1997) exploraram esta via. Os primeiros usaram tratamentos térmicos para promover a reacção e produzir os compósitos. Os segundos prepararam revestimentos compósitos sobre aço, aplicando alumínio com uma pistola de spray térmico a plasma sobre a superfície oxidada do substrato de aço.

Encontraram-se outros trabalhos onde se utilizou alumínio em excesso com o objectivo de sintetizar compostos intermetálicos (geralmente Fe₃Al) ou ligas. Chakraborty *et al.* (2001, 2003) obtiveram ligas Fe-Al-Cr-Nb(V)-C baseadas em Fe₃Al através da co-redução de Fe₂O₃, Cr₂O₃ e Nb₂O₅(V₂O₅) com alumínio, na presença de carbono. Yang *et al.* (2004) sintetizaram compósitos Fe₃Al-Fe₃AlC_{0,5} com diferentes percentagens mássicas de Fe₃AlC_{0,5}, ajustando a quantidade de carbono adicionada à mistura reagente. O carbono na liga melhora a resistência à tensão, à deformação e à fractura e a capacidade de o material ser trabalhado. Nos trabalhos anteriores a combustão realizou-se no modo de autopropagação. Os aluminetos de ferro apresentam baixa densidade e custo, boa resistência ao desgaste e à corrosão e boa estabilidade térmica, sendo excelentes candidatos a aplicações que envolvam ambientes oxidantes, sulfurosos ou carbonosos com temperatura elevada (Deevi e Sikka, 1996, Moore e Feng, 1995b, Yang *et al.*, 2004).

É ainda possível obter compósitos onde a fase metálica é uma liga à base de ferro e é dominante relativamente à fase cerâmica (compósitos metal-cerâmico), juntando na mistura termite quantidades apreciáveis dos metais reduzidos que se pretendam na liga. Assim, Travitzky *et al.* (2003) prepararam compósitos Fe-Cr-Ni reforçados com inclusões de Al₂O₃, iniciando a reacção termite em misturas Fe₂O₃/Al/Fe/Ni/Cr através de tratamento térmico a pressão elevada.

Outra aplicação da termite Fe₂O₃/Al que foi explorada recentemente consiste no recurso à combustão autopropagada neste sistema para tratamento/confinamento de resíduos industriais ou radioactivos. Cao, Orrù e colaboradores (Cao e Orrù, 2002) estudaram o tratamento e reciclagem de desperdícios hidrometalúrgicos sólidos provenientes de fábricas de produção de zinco. Estes são compostos sobretudo por óxidos de ferro, mas contêm igualmente metais pesados altamente tóxicos. Juntando os elementos redutores alumínio e silício a estes resíduos e promovendo a combustão da mistura, é possível obter matrizes de produtos ambientalmente inertes, que confinam os metais pesados. Além disso, a fracção de produtos expelidos durante a combustão tem composição adequada para reciclagem no fabrico do zinco. Kallio *et al.* (2000) usaram a redução aluminotérmica para o tratamento de desperdícios da produção de aço constituídos por óxidos de ferro e contaminantes. Sugeriram que seria exequível a separação dos óxidos de zinco e de chumbo contidos nos desperdícios, pois estes óxidos são expelidos durante a combustão. Existiram ainda estudos em que se misturaram resíduos radioactivos com a mistura Fe₂O₃/Al, de forma a ter, após a reacção termite, os elementos radioactivos confinados no interior dos produtos da combustão (*vd.* Wang *et al.*, 1993).

Do ponto de vista de síntese de materiais a combustão de termites é, efectivamente, a única forma de obter fundidos de compósitos, que podem ser moldados para produção de itens (barras e peças de materiais refractários ou metálicos) ou aplicados como revestimentos (para ferramentas ou tubos), sem fornecimento de energia externa (Merzhanov e Sytshev, 2001). O diagrama da Fig. 1.4 ilustra as várias componentes da eficiência dos processos com reacções autopropagadas de elevada temperatura para fins de produção de materiais, detalhadamente discutidas por Merzhanov (Merzhanov, 1995, 1997, Merzhanov e Sytshev, 2001).

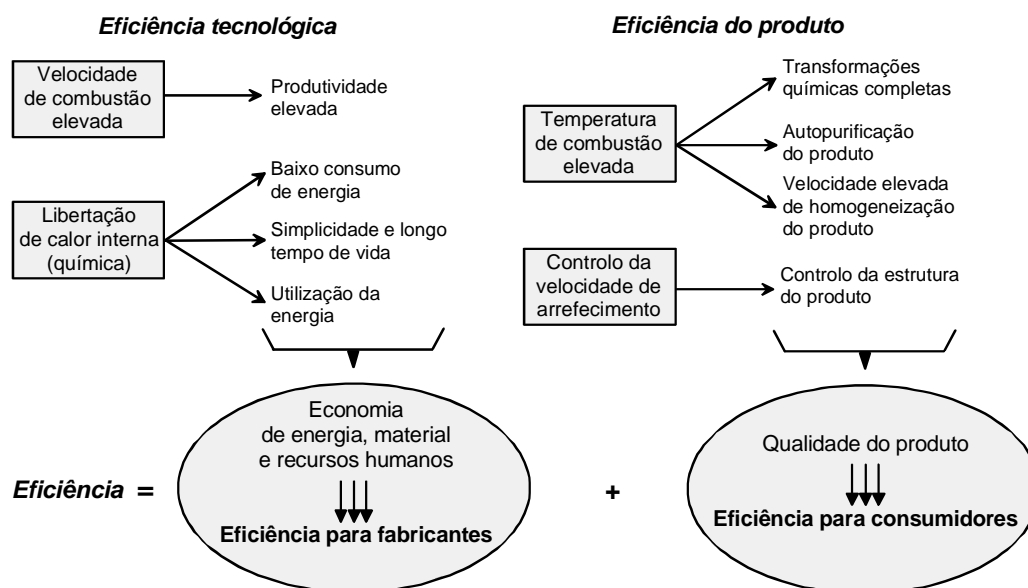


Figura 1.4 Representação esquemática das componentes da eficiência dos processos de síntese de materiais por reacções autopropagadas de elevada temperatura (adaptada de Merzhanov, 1997).

1.5 Motivações e Objectivos

É reconhecido o papel que os processos de combustão assumem na área de engenharia química. São exemplos a combustão de hidrocarbonetos, a síntese por chama gasosa a partir dos elementos, a combustão de minério com enxofre, os processos metalotérmicos, *etc.*, sendo o primeiro o que recebe maior atenção (Merzhanov, 1980). Porém, a reactividade de materiais sólidos tem sido historicamente negligenciada pela engenharia química e com ela o estudo da maioria dos processos de combustão em sistemas com sólidos. Hlavacek e Puszynski (1996) referem ser importante a definição de formas sistemáticas de avaliação das variáveis dos processos de reacção sólido-sólido, sólido-líquido e sólido-gás (p. ex., da velocidade de reacção). Existem, de facto, vastas oportunidades para os processos de combustão à escala industrial que não se podem desperdiçar, podendo advir resultados muito interessantes da cooperação entre a engenharia da reacção química e a ciência da combustão.

A inovação nos processos (quando ponderada para diminuir a quantidade de matérias-primas, energia e/ou poluentes), a recirculação de efluentes e o acondicionamento de desperdícios são três

aspectos fundamentais de um modelo de desenvolvimento sustentável. Na Sec. 1.4 descreveram-se exemplos de aplicação da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ que se enquadram nos dois últimos. Mais, a síntese de materiais por combustão com este sistema é, sem dúvida, um bom exemplo de inovação de processos comparativamente com a produção em forno metalúrgico. As aplicações descritas na secção anterior comprovam, então, que o sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ reveste-se de um inegável interesse prático, para fins energéticos e de síntese de materiais, e que a combustão desta termite cumpre os requisitos de sustentabilidade no que concerne a economia de energia e de materiais e salvaguarda do ambiente.

O estudo, neste trabalho, da reacção termite entre o óxido de ferro(III) e o alumínio foi motivado principalmente pela perspectiva de utilização de elevadas quantidades de energia produzida a partir de reagentes abundantes e economicamente acessíveis. É sabido que o alumínio e o ferro são os elementos metálicos mais abundantes na crosta terrestre, apresentando-se estes geralmente como óxidos ou oxihidróxidos, e que o mineral hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é a forma mais vulgar de óxido de ferro (Lepinsky e Myers, 1995, Nicholls, 1973, Stolzenberg, 1995, van Oss, 1970). O grupo de investigação em que o autor se insere pretende, no futuro, utilizar este sistema para aplicações energéticas de grande escala, como, por exemplo, para desmonte de rocha em meio subaquático. Apesar do sistema em questão ser um sistema termite de referência, encontra-se apenas parcialmente caracterizado sob o ponto de vista termoquímico, havendo lacunas evidentes no conhecimento sobre a fenomenologia, os mecanismos da reacção e o papel da transferência de massa e calor no processo reaccional. Ora, sendo o processo de combustão de termites difícil de controlar devido às suas condições extremas (*vd.* Sec. 1.3), é desejável que o conhecimento acerca deste seja incrementado o mais possível para projectar adequadamente as aplicações mencionadas. O presente trabalho surge, neste contexto, como um estudo de base sobre o sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, orientado para a avaliação do potencial energético do mesmo. Nesta avaliação deu-se ênfase ao estudo de aspectos de ignição, térmicos, da dinâmica da propagação e de fenomenologia da combustão. A vertente de síntese de materiais não é explorada, mas os trabalhos com esse objectivo são descritos sucintamente e os produtos das combustões realizadas foram caracterizados para investigação do mecanismo químico da combustão da termite.

Na persecução do objectivo global anterior, o trabalho foi realizado de acordo com algumas linhas guia mais específicas: 1) o estudo experimental do comportamento térmico da termite e do efeito de alterações na composição da mistura reagente sobre este comportamento; 2) a caracterização experimental da combustão autopropagada na termite e estudo do efeito de alterações na composição da mistura reagente, nas características do confinamento e no tamanho das partículas de óxido de ferro; 3) a modelação mecanística e simulação da combustão autopropagada na termite. Usaram-se amostras termite com várias razões $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, sem aditivos e com reagentes cujo tamanho das partículas era da ordem das unidades de micrómetro. No ponto 2), testou-se também o uso de partículas de óxido de ferro com tamanho nanométrico. A opção de alterar a proporção de combustível e de oxidante e o tamanho das partículas dos reagentes baseou-se em trabalhos de Merzhanov (Merzhanov, 1994, 1997), onde se concluiu que os parâmetros que exercem maior efeito sobre as características da combustão são a composição da misturas reagentes e a granulometria dos reagentes. Esse efeito pode fazer variar a velocidade de combustão autopropagada, para um mesmo sistema, de um factor até 10-15 vezes. No entanto, para o sistema termite em estudo, apenas Sarangi *et al.* (1996) e Plantier *et al.* (2005) devotaram algum esforço aos efeitos da variação destes parâmetros. Merzhanov também concluiu que o uso de inertes para diluição também afecta significativamente as

características da combustão, pois pode reduzir muito o desempenho energético das misturas, como, aliás, já se referiu neste capítulo. Neste trabalho não se considerou a hipótese de adição de diluentes nem de ligantes ou de plasticizantes porque se pretende caracterizar o desempenho energético do sistema na sua forma mais básica, isto é, limpo de intervenientes terceiros.

O estudo do comportamento térmico do sistema termite, conduzido em equipamentos de análise térmica, teve o intuito de investigar os fenómenos físico-químicos que ocorrem quando as misturas termite sofrem aquecimentos programados até temperatura elevada, incluindo a eventual combustão no modo de explosão térmica, e averiguar da perigosidade da termite perante estímulos térmicos. Pretendia-se ainda avaliar as temperaturas de ignição das misturas e fazer uma análise cinética da reacção de combustão com base nos dados termoanalíticos. Como se verá mais tarde, nunca se desencadeou a explosão térmica nas misturas termite e, por isso, este objectivo ficou comprometido.

No estudo da combustão das misturas termite no modo de autopropagação utilizaram-se amostras circulares finas, para permitir o desenvolvimento de combustões radiais e a detecção e análise de assimetrias no perfil da frente de combustão causadas por heterogeneidades nas amostras. A geometria utilizada constitui uma inovação no estudo deste sistema termite. Além da composição das amostras, testaram-se dois tipos de confinamento destas, um com condutividade térmica elevada – aço/PMMA – e outro com características mais isolantes – PVC/PMMA (PMMA – *polymethylmethacrylate* ou polimetacrilato de metilo; PVC – *polyvinyl chloride* ou policloreto de vinilo). O uso dos confinamentos referidos tem como fim a investigação da combustão da termite em condições claramente não adiabáticas e quase-adiabáticas, sendo, deste modo, os resultados úteis para aplicações que visam remover do sistema o calor gerado pela reacção e aplicações onde se deseja reter este calor no sistema de forma a incrementar a velocidade do processo.

Os tempos de ignição, a velocidade, a temperatura e a composição dos produtos de combustão são as características do processo de combustão radial autopropagada que se decidiu medir, tendo-se projectado, para isso, uma montagem experimental multifacetada constituída por: i) um dispositivo de ignição por descarga eléctrica; ii) um sistema de aquisição de dados de termopares de alta temperatura; iii) um sistema de gravação de vídeo em tempo real. Avaliar o efeito da variação dos parâmetros escolhidos – composição, granulometria e confinamento das amostras – nas características da combustão mencionadas aprofunda o conhecimento sobre o processo e possibilita um melhor controlo dos mecanismos físico-químicos que nele ocorrem. A velocidade de combustão é uma característica muito reveladora de como decorre o processo de combustão autopropagada e é particularmente sensível, em contraste com a temperatura de combustão, às variações nos parâmetros do sistema (Merzhanov, 1994). É comumente valorizada para compreender os mecanismos e cinética da combustão, para validar modelos teóricos e para optimização do processo. Em sistemas multifásicos, como o aqui estudado, a composição dos produtos também depende apreciavelmente das condições de combustão e a sua avaliação permite detectar produtos intermédios e concluir acerca do mecanismo de reacção (Merzhanov, 1997). Neste trabalho, os produtos das combustões no modo de autopropagação foram caracterizados, de forma a propor um mecanismo de reacção para a combustão da termite.

Na segunda linha guia apresentada atrás, referiu-se que o efeito da alteração do tamanho das partículas do óxido de ferro na combustão autopropagada era também um aspecto a estudar. Restringiu-se o estudo ao óxido de ferro, por ser o reagente com maior estabilidade térmica. Optou-se, então, por seguir um método de síntese de géis de óxido de ferro nanométrico baseado em química

sol-gel. Incorporando alumínio durante a síntese do gel de óxido de ferro e procedendo à secagem evaporativa do gel compósito, constituíram-se nanocompósitos energéticos na forma de xerogéis. O seu desempenho energético foi avaliado e comparado com o das misturas com óxido de ferro de tamanho micrométrico. A motivação para esta parte do trabalho surgiu do que se viu na literatura e nas conferências sobre síntese de óxidos de ferro nanométricos e desempenho dos nanocompósitos energéticos à base destes. Efectivamente, nos últimos vinte anos, tem-se assistido a um aumento considerável do interesse científico relativamente aos nanomateriais. Estes apresentam características únicas, nomeadamente uma estrutura cristalina com elevado grau de desordem em longo alcance, uma elevada energia de fronteira, área de superfície e porosidade, que conduzem a propriedades químicas, estruturais, eléctricas, magnéticas, acústicas e ópticas interessantes para um conjunto de aplicações em catálise, ciência dos materiais e outras. É previsível que o pequeníssimo tamanho das partículas do óxido de ferro e a sua elevada área de superfície estimulem a velocidade de libertação de calor nos nanocompósitos energéticos preparados (*vd.* Sec. 1.1), pretendendo-se avaliar se assim acontece ou se existem outros factores a ter em conta quando o procedimento de preparação do óxido de ferro é tão particular. Optou-se por usar o mesmo alumínio das misturas com reagentes micrométricos, para não introduzir mais um factor na comparação, e porque o alumínio nanométrico apresenta diversas desvantagens em relação ao alumínio micrométrico fino, como o seu custo, o difícil manuseamento e a elevada fracção do seu volume ocupada pelo filme de alumina da sua superfície (Dreizen *et al.*, 2005).

A modelação mecanística e simulação da combustão autopropagada na termite constituem outra linha guia do trabalho, cujos objectivos foram o desenvolvimento de um suporte teórico que pudesse ser usado em alternativa aos dispendiosos e destrutivos ensaios experimentais e a complementaridade do estudo experimental realizado. O exercício de modelação é uma mais valia em qualquer estudo, pois os modelos permitem obter informação útil sobre as relações temporais e espaciais entre as características do processo e os parâmetros físico-químicos do sistema, e podem ser ferramentas preciosas na optimização e *scale-up* do processo. A meta estabelecida neste trabalho foi a construção de um modelo unidimensional que considerasse condução e radiação térmicas, reacção, perdas de calor e parâmetros tão realistas quanto possível, e descrevesse a combustão radial autopropagada nas amostras circulares utilizadas na componente experimental. Seleccionou-se a velocidade de combustão experimental como característica de referência para definir a magnitude do termo cinético do modelo.

Os objectivos e as motivações que serviram de fio condutor ao presente trabalho e que foram aqui compilados irão sendo revisitados e, eventualmente, mais pormenorizados ao longo do documento. É importante referir ainda que, para cumprir os objectivos definidos, estabeleceram-se colaborações frutuosas com diversas instituições exteriores ao Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra (DEQ-UC), as quais se enumeram a seguir por uma questão de justiça. Assim, as instituições exteriores onde se realizou trabalho experimental foram: i) Laboratório de Energética e Detónica, associação de apoio (LEDAP), onde se compuseram as misturas termite, se fizeram os ensaios de microscopia óptica e uma parte dos ensaios de análise térmica; ii) Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra (DEM-UC), onde se realizaram a montagem e compactação de provetes, os ensaios de combustão no modo de autopropagação e uma pequena parte dos ensaios de análise térmica; iii) Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (CTCV), onde se efectuaram as análises de difracção de raios-X, a maioria dos registos de análise térmica e ensaios de cozedura com apagamento; iv) Laboratório de Caracterização e Certificação de Materiais Granulares

(LABGRAN), do Instituto Pedro Nunes, onde se executaram moagens, análises granulométricas, medidas de massa volúmica e de área de superfície e porosimetria dos reagentes; v) Departamento de Física da Universidade de Coimbra (DF-UC), onde se realizaram os ensaios de espectroscopia de Mössbauer; vi) Laboratório de Ensaio e Desgaste & Materiais (LED&MAT), do Instituto Pedro Nunes, onde se efectuou a microscopia electrónica de varrimento; vii) Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro (DECV-UA), onde se realizaram testes de cozedura com apagamento; viii) Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores da Universidade de Coimbra (DEEC-UC), onde se utilizou uma técnica de injeção/medida de ultra-sons. Dentro de portas, com recursos do Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta (CIEPQPF), fizeram-se as análises de espectroscopia de infravermelho, a síntese dos nanocompósitos energéticos por sol-gel e o trabalho de modelação.

1.6 Estrutura da Dissertação e Critérios Adoptados

O corpo principal desta dissertação encontra-se organizado em seis capítulos. Complementa-o um conjunto de apêndices, dedicados à apresentação de pormenores menos importantes para a compreensão do trabalho e à análise crítica de alguns assuntos.

No Capítulo 1, que aqui finda, fez-se o enquadramento global do sistema energético estudado neste trabalho e explicitaram-se os objectivos do último e as motivações que o estimularam. Descreveu-se ainda, de forma introdutória, a fenomenologia inerente à combustão de sistemas termite.

O Capítulo 2 engloba a caracterização dos reagentes industriais utilizados na composição das misturas termite deste trabalho, os procedimentos de síntese e a caracterização de xerogéis de óxido de ferro nanométrico usados na constituição de nanocompósitos energéticos também testados e a definição das composições de todas as misturas reagentes preparadas.

No Capítulo 3 avalia-se o comportamento térmico dos reagentes industriais e das misturas termite com eles constituídas, a partir dos resultados de um conjunto de análises térmicas efectuadas em diversos equipamentos e com diferentes condições de atmosfera de análise.

O Capítulo 4 é dedicado à apresentação do trabalho realizado com o fim de estudar a combustão radial das misturas termite no modo de autopropagação. Este capítulo é bastante extenso, dado que congrega a informação da parte do trabalho a que se deu maior preponderância, e é, de certo modo, autocontido. Integram-no: i) a descrição dos componentes da instalação experimental concebida para os ensaios de combustão, bem como dos procedimentos para a sua montagem e teste e para os ensaios propriamente ditos; ii) a discussão dos resultados da dinâmica de propagação radial da combustão, das temperaturas de combustão, da caracterização dos produtos da combustão e do estudo do desempenho em combustão dos nanocompósitos energéticos obtidos por sol-gel.

No Capítulo 5 apresenta-se a modelação e a simulação da combustão radial nos provetes descritos no quarto capítulo. Os resultados experimentais serão essenciais para a validação do modelo.

O Capítulo 6, e último, é destinado à sinopse das conclusões do trabalho e à definição de algumas linhas de orientação para trabalho futuro.

Apresentam-se por fim alguns critérios usados na escrita do presente documento. Assim, sempre que uma fase sólida específica é referida pela primeira vez será apresentada pela sua fórmula química e também por uma designação por extenso do composto ou mineral por que é conhecida. Por outro lado, a ordem de escrita adotada para as misturas termite será preferencialmente aquela que é generalizada na área de pirotecnia e de síntese, isto é, oxidante/combustível. Mais, privilegiou-se o uso do Sistema Internacional de Unidades, contudo em determinadas partes do documento a prática mais comum prevaleceu (p. ex., nos resultados de análise térmica usou-se °C em vez de K). Relativamente aos resultados quantitativos, a menos que algo em contrário seja dito, as incertezas apresentadas ao longo do trabalho foram calculadas para um nível de confiança de 95 %, e usou-se o teste Q para rejeição de *outliers* nos casos em que existiam quatro ou mais réplicas (descrito em Mendham *et al.*, 2002). Finalmente, precedem-se de *vd.* as referências a trabalhos da literatura quando o conteúdo que se pretende relevar é da autoria de terceiros, indicando-se, por vezes, também os autores originais.

Referências

- Aldushin, A. P., Matkowsky, B. J., Shkadinsky, K. G., Shkadinskaya, G. V., Volpert, V. A., 1994, "Combustion of Porous Samples with Melting and Flow of Reactants", *Combustion Science and Technology*, 99, pp.313-343.
- Barzykin, V. V., 1992, "Initiation of SHS Processes", *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7), pp.909-918.
- Borovinskaya, I. P., 1992, "Chemical Classes of the SHS Processes and Materials", *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7), pp.919-940.
- Cao, G., Orrù, R., 2002, "Self-Propagating Reactions for Environmental Protection: State of the Art and Future Directions", *Chemical Engineering Science*, 87, pp.239-249.
- Chernenko, E. V., Afanas'eva, L. F., Lebedeva, V. A., Rozenband, V. I., 1988, "Inflammability of Mixtures of Metal Oxides with Aluminum", *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 24 (6), pp.639-646.
- Cincotti, A., Licheri, R., Locci, A. M., Orrù, R., Cao, G., 2003, "A Review on Combustion Synthesis of Novel Materials: Recent Experimental and Modeling Results", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78, pp.122-127.
- Clapsaddle, B. J., Zhao, L., Prentice, D., Pantoya, M. L., Gash, A. E., Satcher Jr., J. H., Shea, K. J., Simpson, R. L., 2005, "Formulation and Performance of Novel Energetic Nanocomposites and Gas Generators Prepared by Sol-Gel Methods", in *Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT combined with 32nd International Pyrotechnics Seminar*, Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.39.1-39.11.
- Chakraborty, S. P., Sharma, I. G., Menon, P. R., Suri, A. K., 2003, "Preparation and Characterization of Iron Aluminide Based Intermetallic Alloy from Titaniferous Ore", *Journal of Alloys and Compounds*, 359, pp.159-168.
-

- Chakraborty, S. P., Sharma, I. G., Suri, A. K., Bose, D. K., 2001, "Studies on Preparation, Characterization and Evaluation of Properties of Fe₃Al-Based Intermetallic Alloy of Composition Fe-16Al-5.44Cr-1Nb-0.5C", *Journal of Materials Processing Technology*, 115, pp.413-422.
- Conkling, J. A., 1985, *Chemistry of Pyrotechnics: Basic Principles and Theory*, Marcel Dekker, New York.
- Conkling, J. A., 1996, "Pyrotechnics", in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 20, 4th Ed., Howe-Grant, M., Kroschwitz, J. I. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, pp.680-697.
- Cooper, P. W., Kurowski, S. W., 1996, *Introduction to the Technology of Explosives*, VCH Publishers, New York.
- Crider, J. F., 1982, "Self-Propagating High Temperature Synthesis – A Soviet Method for Producing Ceramic Materials", *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, 3 (9-10), pp.519-528.
- Cuadrado-Laborde, C., Damonte, L. C., Mendoza-Zélis, L., 2001, "Mechanochemical Reactions in Fe₂O₃-M (M: Al, Ti)", *Hyperfine Interactions*, 131, pp.131-140.
- Deevi, S. C., Sikka, V. K., 1996, "Nickel and Iron Aluminides: an Overview on Properties, Processing, and Applications", *Intermetallics*, 4, pp.357-375.
- Deevi, S. C., Sikka, V. K., Swindeman, C. J., Seals, R. D., 1997, "Application of Reaction Synthesis Principles to Thermal Spray Coatings", *Journal of Materials Science*, 32, pp.3315-3325.
- Dong, Y., Yan, D., He, J., Li, X., Feng, W., Liu, H., 2004, "Studies on Composite Coatings Prepared by Plasma Spraying Fe₂O₃-Al Self- Reaction Composite Powders", *Surface and Coatings Technology*, 179, pp.223-228.
- Dreizen, E. L., Schoenitz, M., Shoshin, Y. L., Trunov, M. A., 2005, "Highly-Energetic Nanocomposite Powders Produced by Arrested Reactive Milling", in *Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT combined with 32nd International Pyrotechnics Seminar*, Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.138.1-138.12.
- Dumenko, V., 2001, *Pyrotechnical Charge for Detonators*, United States Patent No. US 6227116 B1.
- Dupont Company (Ed.), 1977, *Blaster's Handbook*, 16th Ed., ABA Publishing Company, Washington.
- Fischer, S. H., Grubelich, M. C., 1998, "Theoretical Energy Release of Thermites, Intermetallics, and Combustible Metals", in *Proc. of the 24th International Pyrotechnics Seminar*, Monterey (CA), USA, July 27-31, 1998, International Pyrotechnics Seminars USA, IIT Research Institute, Chicago, pp.231-286.
- Frolov, Y. V., 2000a, "Combustion of Heterogeneous Condensed Systems", in *Proc. of the 27th International Pyrotechnics Seminar*, Grand Junction (CO), USA, July 16-21, 2000, International Pyrotechnics Seminars USA, IIT Research Institute, Chicago, pp.463-484.
- Gaffet, E., Bernard, F., Niepce, J.-C., Charlot, F., Gras, C., Le Caër, G., Guichard, J.-L., Delcroix, P., Mocellin, A., Tillement, O., 1999, "Some Recent Developments in Mechanical Activation and Mechanochemistry", *Journal of Materials Chemistry*, 9, pp.305-314.
- Gash, A. E., Simpson, R. L., Tillotson, T. M., Satcher, J. H., Hrubesh, L. W., 2000, "Making Nanostructured Pyrotechnics in a Beaker", in *Proc. of the 27th International Pyrotechnics Seminar*, Grand Junction (CO), USA, July 16-21, 2000, International Pyrotechnics Seminars USA, IIT Research Institute, Chicago, pp.41-53.
-

- Graeve, O. A., Carrillo-Heian, E. M., Feng, A., Munir, Z. A., 2001, "Modeling of Wave Configuration during Electrically Ignited Combustion Synthesis", *Journal of Materials Research*, 16 (1), pp.93-100.
- Guichard, J. L., Tillement, O., Mocellin, A., 1997, "Preparation and Characterization of Alumina-Iron Cermets by Hot-Pressing of Nanocomposite Powders", *Journal of Materials Science*, 32, pp.4513-4521.
- Heilbron, I., Emeléus, H. J., Melville, H. W., Todd, A., Whiteley, M. A., Welch, A. J. E., Owen, L.N. (Eds.), 1965, *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry*, Vol. XI, 4th Ed., Longmans, Green and Co Ltd, London, pp.562-565.
- Hlavacek, V., Puszynski, J. A., 1996, "Chemical Engineering Aspects of Advanced Ceramic Materials", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35, pp.349-377.
- ICT, 1994, *Database of Thermochemical Data*, v. 15-06-94, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen).
- Kauffman, G. B., Adams, M. L., 1990, "Aluminum – an Active Metal", *Education in Chemistry*, 27 (2), pp.36-39.
- Khusid, B. M., Kulebyakin, V. V., Bashtovaya, E. A., Khina, B. B., 1999, "Mathematical and Experimental Modelling of Quenching a Self-Propagating High-Temperature Synthesis Process", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 42, pp.4235-4252.
- Knowlton, G. D., Salafia, C., Anderson, B. B., Gortemoller, T. B., 2003, *Heat Transfer Initiator*, United States Patent No. 6539869B2.
- Kuo, K. K.-Y., 1986, *Principles of Combustion*, John Wiley & Sons, New York.
- Lepinsky, J. A., Myers, J. C., 1995, "Iron", in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 14, 4th Ed., Howe-Grant, M., Kroschwitz, J. I. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, pp.829-855.
- Luss, D., 1990, "Reaction Engineering of Advanced Ceramic Materials", *Chemical Engineering Science*, 45 (8), pp.1979-1999.
- Makino, A., 2001, "Fundamental Aspects of the Heterogeneous Flame in the Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Process", *Progress in Energy and Combustion Science*, 27, pp.1-74.
- Matteazzi, P., Alcalà, M., 1997, "Mechanomaking of Fe/Al₂O₃ and FeCr/Al₂O₃ Nanocomposites Powders Fabrication", *Materials Science and Engineering A*, 230, pp.161-170.
- Matteazzi, P., Le Caër, G., 1992, "Synthesis of Nanocrystalline Alumina-Metal Composites by Room-Temperature Ball-Milling of Metal Oxides and Aluminum", *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (10), pp.2749-2755.
- Matteazzi, P., Le Caër, G., Mocellin, A., 1997, "Synthesis of Nanostructured Materials by Mechanical Alloying", *Ceramics International*, 23, pp.39-44.
- Mendham, J., Denney, R. C., Barnes, J. D., Thomas, M., 2002, *Vogel: Análise Química Quantitativa*, 6^a Ed., LTC Editora, Rio de Janeiro.
-

- Menon, L., Patibandla, S., Bhargava Ram, K., Shkuratov, S. I., Aurongzeb, D., Holtz, M., Berg, J., Yun, J., Temkin, H., 2004, "Ignition Studies of Al/Fe₂O₃ Energetic Nanocomposites", *Applied Physics Letters*, 84 (23), pp.4735-4737.
- Merzhanov, A. G., 1980, "Combustion Processes in Chemical Reaction Engineering", *International Chemical Engineering*, 20 (1), pp.150-171.
- Merzhanov, A. G., 1990, "Structural Aspects of the Flame Propagation Theory", *Pure and Applied Chemistry*, 62 (5), pp.861-875.
- Merzhanov, A. G., 1993a, "Combustion Processes that Synthesize Materials", in *International Conference on Advances in Materials and Processing Technology – AMPT93*, Dublin, Ireland, August 24-27.
- Merzhanov, A. G., 1993b, "Fluid Flow Phenomena in Self-Propagating High-Temperature Synthesis", in *Proc of the 14th International Colloquium on Dynamics of Explosions and Reactive Systems – ICDERS*, Vol. I, Coimbra, Portugal, August 1-6, 1993, University of Coimbra, Coimbra, pp.1-29.
- Merzhanov, A. G., 1994, "Pyrotechnical Aspects of Self-Propagating High-Temperature Synthesis", in *20th International Pyrotechnics Seminar*, Colorado Springs (CO), USA, July 25-29.
- Merzhanov, A. G., 1995, "History and Recent Developments in SHS", *Ceramics International*, 21, pp.371-379.
- Merzhanov, A. G., 1997, "Fundamentals, Achievements, and Perspectives for Development of Solid-Flame Combustion", *Russian Chemical Bulletin*, 46 (1), pp.1-27.
- Merzhanov, A. G., Rogachev, A. S., 1992, "Structural Macrokinetics of SHS Processes", *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7), pp.941-953.
- Merzhanov, A. G., Sytshev, A. E. (Eds.), 2001, *About Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, <http://www.ism.ac.ru/handbook/shsf.htm>, Out. 2006.
- Miyamoto, Y., 1999, "State of the Art in R&D of SHS Materials in the World", *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 8 (3), pp.375-384.
- Moore, J. J., Feng, H. J., 1995a, "Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part I. Reaction Parameters", *Progress in Materials Science*, 39, pp.243-273.
- Moore, J. J., Feng, H. J., 1995b, "Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part II. Classification, Applications and Modelling", *Progress in Materials Science*, 39, pp.275-316.
- Mossino, P., 2004, "Some Aspects in Self-Propagating High-Temperature Synthesis", *Ceramics International*, 30, pp.311-332.
- Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., Varma, A., 1999, "Mechanisms of Reaction Wave Propagation during Combustion Synthesis of Advanced Materials", *Chemical Engineering Science*, 54, pp.3357-3367.
- Nicholls, D., 1973, "Iron", in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Bailar, J. C., Emeléus, H. J., Nyholm, R., Trotman-Dickenson, A. F. (Eds.), Pergamon Press, Oxford, pp.979-1051.
- Odawara, O., 1982, *Method for Providing Ceramic Lining to a Hollow Body by Thermit Reaction*, United States Patent No. 4363832.
-

- Odawara, O., Ikeuchi, J., 1986, "Vacuum Centrifugal-Thermite Process for Producing Ceramic-Lined-Pipes", *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (4) pp.C-85-C-86.
- Orrù, R., Simoncini, B., Viridis, P. F., Cao, G., 1996a, "Computer-Aided Manufacturing of Centrifugal SHS Coatings", *Computers and Chemical Engineering*, 20 (Suppl. 2), pp.S1185-S1190.
- Pampuch, R., 1999, "Advanced HT Ceramic Materials via Solid Combustion", *Journal of the European Ceramic Society*, 19, pp.2395-2404.
- Parker, S. P. (Ed.), 1994, *McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms*, 5th Ed., McGraw-Hill, New York.
- Plantier, K. B., Pantoya M. L., Gash, A. E., 2005, "Combustion Wave Speeds of Nanocomposite Al/Fe₂O₃: the Effects of Fe₂O₃ Particle Synthesis Technique", *Combustion and Flame*, 140 (4), pp.299-309.
- Raymond, C. S., Shkadinsky, K. G., Volpert, V. A., 1998, "Gravitational Effects on Liquid Flame Thermite Systems", *Combustion Science and Technology*, 131, pp.107-129.
- Raymond, C. S., Volpert, V. A., 1996a, "Stability of Uniformly Propagating SHS Waves in Porous Solids with Melting and Flow of Reactants", *Chemical Engineering Science*, 51 (19), pp.4443-4462.
- Rogachev, A. S., Shugaev, V. A., Kachelmyer, C. R., Varma, A., 1994, "Mechanisms of Structure Formation during Combustion Synthesis of Materials", *Chemical Engineering Science*, 49 (24B), pp.4949-4958.
- Sarangi, B., Sarangi, A., Ray, H. S., 1996, "Kinetics of Aluminothermic Reduction of MnO₂ and Fe₂O₃: A Thermoanalytical Investigation", *ISIJ International*, 36 (9), pp.1135-1141.
- Schicker, S., García, D. E., Bruhn, J., Janssen, R., Claussen, N., 1998, "Reaction Synthesized Al₂O₃-Based Intermetallic Composites", *Acta Materialia*, 46 (7), pp.2485-2492.
- Shkadinsky, K. G., Shkadinskaya, G. V., Volpert, V. A., 1997, "Stability of 'Liquid Flame' Combustion Waves", *Chemical Engineering Science*, 52 (9), pp.1415-1428.
- Shteinberg, A. S., Knyazik, V. A., 1992, "Macrokinetics of High-Temperature Heterogeneous Reactions: SHS Aspects", *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7), pp.965-976.
- Staley, J. T., Haupin, W., 1992, "Aluminum and Aluminum Alloys", in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 2, 4th Ed., Howe-Grant, M., Kroschwitz, J. I. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, pp.185-251.
- Stolzenberg, A. M., 1995, "Iron Compounds", in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 14, 4th Ed., Howe-Grant, M., Kroschwitz, J. I. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, pp.873-902.
- Takacs, L., 2002, "Self-Sustained Reactions Induced by Ball Milling", *Progress in Materials Science*, 47, pp.355-414.
- Thorpe, J. F., Whiteley, M. A. (Eds.), 1966, *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry*, Vol. I, 4th Ed., Longmans, Green and Co Ltd, London, pp.264-296.
- Tillotson, T. M., Gash, A. E., Simpson, R. L., Hrubesh, L. W., Satcher Jr., J. H., Poco, J. F., 2001, "Nanostructured Energetic Materials Using Sol-Gel Methodologies", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285, pp.338-345.
-

- Tillotson, T. M., Simpson, R. L., Hrubesh, L. W., Gash, A., 2002, *Method for Producing Nanostructured Metal-Oxides*, United States Patent No. US 2002/0104599 A1.
- Travitzky, N., Kumar, P., Sandhage, K. H., Janssen, R., Claussen, N., 2003, "Rapid Synthesis of Al₂O₃ Reinforced Fe-Cr-Ni Composites", *Materials Science and Engineering A*, 344, pp.245-252.
- Tubalov, N. P., Lebedeva, O. A., Vereshchagin, V. I., 2003, "Porous Composite Ceramic Materials Produced by a Self-Propagating High-Temperature Synthesis in the Fe₂O₃-Al₂O₃-Al System", *Refractories and Industrial Ceramics*, 44 (5), pp.343-345.
- van der Heijden, A. E. D. M., Bouma, R. H. B., Carton, E. P., Martinez Pacheco, M., Meuken, B., Webb, R., Zevenbergen, J. F., 2006, "Processing, Application and Characterization of (Ultra)Fine and Nanometric Materials in Energetic Compositions", in *Shock Compression of Condensed Matter-2005*, Part 2, Furnish, M. D., Elert, M. L., Russell, T. P., White, C. T. (Eds.), Vol. 845 of *AIP Conference Proceedings Series*, The American Institute of Physics, Woodbury (NY), USA, pp.1121-1124.
- van Oss, J. F. (late Ed.), 1970, *Metals and Ores*, Vol. III of *Materials and Technology*, Codd, L. W., Dijkhoff, K., Fearon, J. H., van Oss, C. J., Roebersen, H. G., Stanford, E. G., van Thoor, T. J. W. (Eds.), Longman e J. H. de Bussy, London e Amsterdam.
- Varma, A., 2001, "Combustion Synthesis of Advanced Materials", *Chemical Engineering Education*, 35 (1), pp.14-21.
- Varma, A., Lebrat, J.-P., 1992, "Combustion Synthesis of Advanced Materials", *Chemical Engineering Science*, 47 (9-11), pp.2179-2194.
- Varma, A., Mukasyan, A. S., Hwang, S., 2001, "Dynamics of Self-Propagating Reactions in Heterogeneous Media: Experiments and Model", *Chemical Engineering Science*, 56, pp.1459-1466.
- Varma, A., Rogachev, A. S., Mukasyan, A. S., Hwang, S., 1998, "Complex Behaviour of Self-Propagating Reaction Waves in Heterogeneous Media", *Proc. of the National Academy of Sciences USA*, 95, pp.11053-11058.
- Wade, K., Banister, A. J., 1973, "Aluminium, Gallium, Indium and Thallium", in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Bailar, J. C., Emeléus, H. J., Nyholm, R., Trotman-Dickenson, A. F. (Eds.), Pergamon Press, Oxford, pp.993-1064.
- Wang, L. L., Munir, Z. A., Maximov, Y. M., 1993, "Thermite Reactions: their Utilization in the Synthesis and Processing of Materials", *Journal of Materials Science*, 28, pp.3693-3708.
- Yang, J., La, P., Liu, W., Hao, Y., 2004, "Microstructure and Properties of Fe₃Al-Fe₃AlC_{0.5} Composites Prepared by Self-Propagating High Temperature Synthesis Casting", *Materials Science and Engineering A*, 382, pp.8-14.
- Yukhvid, V. I., 1992, "Modifications of SHS Processes", *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7), pp.977-988.
-

Capítulo 2

Seleccção e Caracterização de Reagentes e Misturas Termite

Neste capítulo faz-se a identificação e caracterização dos reagentes que constituem as misturas termite usadas nas restantes partes do trabalho. A definição das composições das misturas e o processo de mistura dos reagentes são também apresentados.

Considerando a perspectiva de utilização do sistema reactivo $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ para aplicações energéticas de grande escala, como mencionado no capítulo anterior, e necessitando estas de quantidades significativas de material, optou-se pela selecção de reagentes industriais, existentes em stock no LEDAP, para a composição das misturas termite. A escolha de cada reagente em particular teve ainda em conta as suas características e vários aspectos que de seguida se apresentam.

Seleccionou-se, como primeira e principal abordagem, a composição e processamento das misturas termite por via seca, isto é, os reagentes apresentam-se na forma de pós, constituindo as misturas um sistema heterogéneo condensado do tipo sólido-sólido. Dum ponto de vista energético simplificado, para que a energia libertada pela reacção por unidade de volume seja elevada, é vantajoso ter uma massa volúmica elevada, pelo que se deve proceder à prensagem das misturas. Nesta, a massa volúmica obtida pode ser maximizada para uma dada composição, se os dois tipos de pós misturados tiverem tamanhos médios de partícula diferentes de uma ordem de grandeza. Assim as partículas mais pequenas preenchem os espaços deixados vazios no empacotamento das partículas maiores (Moore e Feng, 1995a). No entanto, existem outros efeitos a ter em conta no empacotamento de partículas. Partículas muito pequenas oferecem uma maior resistência à compactação devido à sua elevada área de superfície (e de fricção) e ao aumento do fenómeno de aglomeração (mais expressivo no processamento por via seca); partículas com formas que se afastam da esfericidade e com maior rugosidade também são mais difíceis de compactar (Moore e Feng, 1995a). Verifica-se, então, que existe uma relação estreita entre as características das partículas (tamanho, forma, superfície) de uma mistura e a massa volúmica desta após prensagem.

Além da perspectiva da maximização da energia por unidade de volume, deve considerar-se também a influência significativa da granulometria dos reagentes e da massa volúmica das misturas na iniciação, propagação e extensão da combustão, em consequência da alteração do contacto entre reagentes e da condutividade térmica. Para a generalidade dos sistemas sem intervenção apreciável de gases, como o estudado neste trabalho, verificou-se que a ignição é facilitada e obtêm-se velocidades máximas de propagação em valores intermédios da massa volúmica (Barzykin, 1992, Carrillo-Heian *et al.*, 1999, Merzhanov, 1994, 1997, Moore e Feng, 1995a, Munir, 2000a, Varma e Lebrat, 1992). Em cada sistema particular, o óptimo é determinado pelo compromisso de ter maior contacto dos reagentes para facilitar a reacção, sem que isso conduza a perdas de calor excessivas na zona de reacção por aumento da condutividade térmica. Se a massa volúmica for muito baixa pode atingir-se o limite de percolação do sistema para os mecanismos de transferência de calor, isto é, a conectividade da matriz sólida passa a ser um factor limitativo e a combustão torna-se mais ineficiente e heterogénea, para qualquer tamanho das partículas (Frolov *et al.*, 1991, Frolov e Pivkina, 1993, Mukasyan *et al.*, 1999, Varma *et al.*, 2001). Encontra-se também bem documentado que em sistemas reactivos heterogéneos, menores tamanhos de partícula dos reagentes favorecem a conversão destes em produtos, pois uma maior área superficial permite o contacto mais íntimo entre as partes, reduzindo os percursos de transferência de massa e energia (p. ex., Makino, 2001, Merzhanov, 1993a, 1994, Moore e Feng, 1995a, Tomasi e Munir, 1999, Varma e Lebrat, 1992, Wang *et al.*, 1993). Neste caso, os tempos e temperaturas de ignição são mais baixos (Barzykin, 1992, Makino, 2001, Moore e Feng, 1995a).

Se nenhum dos reagentes fundir a temperatura abaixo da temperatura de combustão, a área de contacto entre os reagentes é limitada pela área de superfície do que tiver maior tamanho médio de partícula. Mas se a temperatura de combustão excede a temperatura de fusão de um dos reagentes, o que acontece frequentemente para reagentes metálicos, ocorre o fenómeno de dispersão capilar do fundido num estágio prévio à combustão (*vd.* Sec. 1.3), sendo a nova área de contacto a da superfície do reagente que não funde. A velocidade de combustão é maior e a iniciação mais favorável em sistemas onde se dá este fenómeno, pois as resistências à transferência de calor e de massa diminuem uma vez que o meio se torna mais homogéneo; isto é, há um aumento da velocidade de difusão dos reagentes, da velocidade de condução e convecção de calor e dos fluxos de dissolução na fase líquida (Aldushin *et al.*, 1994, Luss, 1990, Makino, 2001, Merzhanov, 1993b, Moore e Feng, 1995a, Mukasyan *et al.*, 1999, Tomasi e Munir, 1999, Varma *et al.*, 1998). Este efeito é ainda mais marcado quando ambos os reagentes fundem antes de reagir. De acordo com Nekrasov e colaboradores (*vd.* p. ex. Luss, 1990, Merzhanov, 1993b, Moore e Feng, 1995a, Tomasi e Munir, 1999), quando apenas o reagente metálico funde, a combustão é controlada pela difusão, se as suas partículas forem pequenas, pela velocidade de dispersão capilar, se forem grandes, ou por ambas, se forem de tamanho intermédio. Tipicamente, a combustão é controlada pela velocidade de dispersão capilar quando as partículas do reagente metálico têm tamanho da ordem de 100 μm ou maior. Neste caso, a velocidade de propagação da combustão pode ser inferior em uma ordem de grandeza em relação à situação de controlo por difusão, sendo de evitar a utilização do tamanho referido. Merzhanov (1993a, 1997) apresenta os seguintes tamanhos de partícula típicos para sistemas sem intervenção significativa de gases: reagente não metálico (oxidante) – 0.1-10 μm ; reagente metálico (combustível) – 1-100 μm .

O tamanho das partículas dos reagentes e a massa volúmica das misturas influenciam igualmente a estabilidade da onda de combustão à escala microscópica, mesmo quando a propagação

parece estável à escala macroscópica. Aumentando o tamanho das partículas até à ordem de grandeza da espessura da zona de reacção e/ou diminuindo a massa volúmica da mistura, a estrutura do meio reaccional torna-se cada vez mais heterogénea, surgindo flutuações microscópicas (dispersão) que se manifestam na forma da frente de combustão e nos valores das velocidades de combustão instantâneas. Varma e colaboradores (Mukasyan *et al.*, 1996, Mukasyan *et al.*, 1999, Varma *et al.*, 2001) observaram este fenómeno para diversos sistemas (Ti/C, Ti/B, Ti/Si, Ti/Ni/Al, Nb/B, Ta/C), recorrendo a uma técnica de aquisição de imagens por vídeo microscópico digital de alta velocidade. Se o aumento do tamanho das partículas ou a diminuição da massa volúmica forem suficientes, em certos casos as instabilidades na onda de combustão surgem à escala macroscópica, como verificaram Tomasi e Munir (1999) para o sistema Nb₂O₅/Al₂Zr/Al₂O₃.

Do que foi referido e dado que o alumínio funde a 660.37 °C (ICT, 1994), que é uma temperatura muito abaixo das temperaturas de combustão típicas para as termites, considerou-se que o tamanho das partículas do alumínio não afectaria tão acentuadamente o desempenho de combustão das misturas como o tamanho das partículas de óxido de ferro. Definiu-se, então, para o processamento por via seca, que o tamanho das partículas de óxido de ferro deveria ser muito baixo e que o tamanho das partículas de alumínio deveria ser algo maior. Além disso, dado que o pó de alumínio forma misturas explosivas com o ar que são muito sensíveis a descargas electrostáticas (Conkling, 1985, Thorpe e Whiteley, 1966), é preferível, por razões de segurança, manusear pós de alumínio de tamanho médio superior a 5 µm. Sabe-se também que a superfície das partículas de alumínio é naturalmente oxidada pelo oxigénio do ar, formando-se um filme fino de alumina que protege o metal interior de posterior oxidação a baixa temperatura (Conkling, 1985, Kauffman e Adams, 1990, Staley e Haupin, 1992, Trunov *et al.*, 2005, Wade e Banister, 1973). Pode minimizar-se esta oxidação, revestindo as partículas na fase de produção, como se verá adiante neste capítulo. Porém, se o tamanho das partículas de alumínio for muito reduzido (abaixo de 1 µm), a percentagem de massa correspondente ao filme de alumina que se pode formar (alumínio inactivo) é significativa. Por exemplo, van der Heijden *et al.* (2006) verificaram, para a termite Fe₂O₃/Al, que as misturas com alumínio de tamanho médio igual a 40.7 nm eram menos sensíveis à iniciação por faísca do que aquelas com alumínio de 100 nm; justificaram este resultado inesperado pelo maior teor de alumina no alumínio de menor tamanho. Por fim, evitou-se ainda a selecção de reagentes cuja forma das partículas se afastasse muito da esfericidade (p. ex., alumínio em folhas), para tornar mais eficiente a compactação das misturas.

Numa segunda abordagem, foi sintetizado óxido de ferro de tamanho nanométrico e misturado com o alumínio por via húmida, usando a tecnologia sol-gel. Utilizou-se nitrato de ferro nonahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O) comercial como precursor. Procurou-se, assim, estudar o efeito da diminuição significativa do tamanho das partículas do óxido de ferro no processo de combustão. Pretendeu-se também promover o contacto íntimo entre os reagentes em meio líquido, de modo a que as partículas de alumínio ficassem recobertas com partículas nanométricas de óxido de ferro após a secagem do gel.

Dado que se utilizaram reagentes industriais para compor as misturas termite, considerou-se essencial caracterizá-los em termos de propriedades físicas e estruturais. Caracterizou-se igualmente o xerogel de óxido de ferro nanométrico. Na caracterização recorreu-se às seguintes técnicas de análise:

- microscopia óptica e microscopia electrónica de varrimento – observação do tamanho, morfologia e superfície das partículas e aglomerados;

- espectrometria de dispersão laser – obtenção da distribuição do tamanho das partículas e correspondentes valores médios;
- adsorção gasosa de azoto ou cripton – obtenção da área de superfície específica do material, da distribuição de tamanho dos poros e dos valores médios desta;
- picnometria de hélio – medida da massa volúmica do material;
- espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – avaliação da presença de grupos químicos na estrutura química do material;
- espectroscopia de Mössbauer – determinação das fases sólidas com ferro;
- difracção de raios-X – identificação das fases cristalinas presentes no material.

O conhecimento do tamanho, forma e área de superfície das partículas dos reagentes será importante para discutir e comparar, de forma fundamentada, os resultados obtidos na combustão das misturas termite com óxido de ferro micrométrico e nanométrico e à luz da literatura. Como já se explicou, estas características dos reagentes influenciam apreciavelmente o processo de combustão de sistemas sólido-sólido. As massas volúmicas dos reagentes irão ser utilizadas para a avaliação da massa volúmica teórica máxima – TMD (*Theoretical Maximum Density*) – de cada mistura termite, isto é, a massa volúmica hipotética na condição limite de não existirem vazios. As massas volúmicas efectivas das amostras ensaiadas serão dadas em percentagem de TMD, permitindo assim ter uma ideia do nível de empacotamento atingido na prensagem. Esta propriedade influencia também os resultados de combustão como foi descrito. A informação acerca das fases sólidas dos reagentes, obtida pelas técnicas de análise estrutural, será muito importante no estudo realizado no Cap. 4 das transformações químicas ocorridas na combustão e no delinear de um possível mecanismo de reacção.

A descrição sumária das técnicas e equipamentos usados na caracterização dos reagentes é apresentada na Sec. 2.1. Em referências posteriores a estes equipamentos, apenas se indicarão as eventuais alterações nas condições de operação ou procedimento e será referida a secção onde o equipamento é introduzido. De salientar que a difracção de raios-X e a espectroscopia de Mössbauer são técnicas transversais neste trabalho, dado que também são usadas na caracterização dos produtos da combustão das misturas termite. Avaliou-se ainda o comportamento térmico dos reagentes por análise térmica simultânea e por termomicroscopia, mas a introdução às técnicas usadas e os resultados obtidos só são apresentados no Cap. 3. A análise do comportamento térmico dos reagentes revelou-se crucial na interpretação dos resultados da análise térmica das misturas termite.

2.1 Técnicas/Equipamentos Utilizados para Caracterização Física e Estrutural

Nesta secção apresentam-se, sucintamente, as técnicas utilizadas na caracterização dos reagentes, com alusão aos princípios de funcionamento, características e condições de operação dos

equipamentos. Serão introduzidos conceitos e definidos parâmetros, tendo em vista a apresentação e discussão de resultados noutros subcapítulos. Apontam-se também as limitações das técnicas que se considerem pertinentes para a discussão posterior de resultados.

2.1.1 Microscopia Óptica e Microscopia Electrónica de Varrimento

O tamanho, morfologia, topografia da superfície e aspecto das partículas de um dado material podem observar-se directamente por microscopia. Para a observação de reagentes e misturas termite recorreu-se à microscopia óptica e à microscopia electrónica de varrimento.

Utilizou-se o microscópio óptico *Nikon Optiphot HFX-II*, com câmara *Nikon FX-35WA* para fotomicrografia. O equipamento permitia o uso de várias objectivas (x2.5, x5, x10, x20, x100) e tinha disponível um filtro de polarização de luz (*ND32*) para melhorar a qualidade das imagens adquiridas.

Para obter maiores ampliações e analisar a topografia da superfície dos materiais, usou-se um microscópio electrónico de varrimento de marca e modelo *JEOL JMS-5310*, com detector de feixe de electrões secundários. Neste equipamento, o material é bombardeado por um feixe de electrões, com um varrimento que abrange toda a sua superfície, analisando-se depois os electrões secundários (removidos das orbitais externas dos átomos que constituem o material) que a superfície emite (Verhoeven, 1986). A tensão de aceleração dos electrões do feixe e a distância de trabalho (distância da base do suporte da amostra à base das lentes de objectiva) podem ser ajustadas para melhorar a resolução das imagens obtidas. Para uma dada tensão de aceleração dos electrões deve ser seleccionado um nível de corrente na amostra que sature o filamento da fonte de electrões. Uma maior condutividade eléctrica do material analisado implica um nível de saturação mais alto e, conseqüentemente, uma melhor definição de imagem. Quando o material não é bom condutor, os electrões acumulam-se na sua superfície, originando um brilho intenso que impossibilita uma boa observação. Em ampliações muito elevadas a nitidez das imagens diminui, em especial quando o material tem condutividade eléctrica baixa. Existem dois efeitos importantes a considerar quando se analisam partículas por esta técnica: os contrastes de inclinação e de sombra. O primeiro traduz-se numa maior luminosidade nos bordos das partículas (contorno), que surge porque o feixe de electrões do microscópio é tangencial à superfície nestas zonas. Nestas circunstâncias o número de electrões secundários produzidos é maior. O segundo caracteriza-se pela observação de zonas do material com tonalidade mais escura. Este efeito resulta do facto de os electrões secundários gerados por partículas num plano mais baixo ou com outras sobrepostas chegarem ao detector em menor número.

2.1.2 Espectrometria de Dispersão Laser

Os materiais são geralmente constituídos por partículas irregulares. Para os caracterizar sob o ponto de vista geométrico, o tamanho das partículas define-se medindo uma propriedade da partícula dependente do seu tamanho e relacionando-a com um diâmetro esférico equivalente. Na caracterização de amostras de sólidos, dado que estas incluem diferentes tamanhos de partículas, recorre-se a distribuições do diâmetro esférico equivalente das partículas. Os parâmetros médios destas distribuições representam o

conjunto dos valores individuais e contribuem para uma melhor compreensão do comportamento global. A moda, a mediana (D_{50}) e a média ($D_{\text{médio}}$) são os parâmetros médios mais comuns em análise granulométrica (Allen, 1999a). A largura das distribuições analisa-se avaliando a diferença entre os percentis 10 e 90 (D_{10} e D_{90}) ou conhecendo o desvio padrão da distribuição (σ) (Allen, 1999a).

A distribuição do tamanho das partículas dos reagentes foi obtida por espectrometria de dispersão laser. Utilizou-se um *Coulter LS 130* da *Coulter Electronics*, que permite analisar partículas em suspensão ou pós secos com uma gama de tamanhos de 0.1 a 900 μm . Neste trabalho analisaram-se as partículas dos reagentes em suspensão aquosa, utilizando-se para isso o módulo de análise de fluidos. Este módulo inclui uma unidade de dispersão da amostra em suspensão, um sistema de ultra-sons e uma bomba de recirculação para transporte da suspensão através da célula de amostra.

Quando um raio laser atravessa uma suspensão de partículas, estas provocam a dispersão da luz. O padrão total de dispersão é a soma de três componentes: difracção, refração e reflexão interna e externa. Para uma determinada suspensão e fixando o comprimento de onda do laser, as partículas dispersam a luz segundo ângulos que dependem essencialmente do seu tamanho. A distribuição angular da energia luminosa, captada por um conjunto de detectores, pode ser integrada num intervalo de tempo adequado e relacionada com a distribuição de tamanhos das partículas através de modelos de dispersão e com recurso a uma técnica não linear de mínimos quadrados (Allen, 1999a). O modelo mais completo é o de Lorenz-Mie e baseia-se na teoria de Mie. Aplica-se quando o tamanho das partículas é próximo do valor do comprimento de onda do laser. No caso do *Coulter LS 130*, o comprimento de onda do laser é 750 nm. Outro modelo comum, o de Fraunhofer, resulta de simplificações do primeiro e é aplicado quando o tamanho das partículas é muito superior ao comprimento de onda do laser. Como referência, considera-se que esta proporcionalidade deve ser, no mínimo, de um factor de quatro.

Com o *Coulter LS 130* é possível seleccionar a opção PIDS (*Polarization Intensity Differential Scattering*), que funciona de forma cumulativa com a análise principal atrás descrita e permite fornecer informação sobre o tamanho das partículas na gama 0.1 a 0.4 μm (Coulter, 1994). Na generalidade melhora a resolução e a precisão dos resultados das distribuições entre 0.1 e 1 μm . Com o sistema PIDS, a suspensão de partículas é iluminada numa segunda célula de amostra, alternadamente com luz polarizada vertical e horizontalmente, de três comprimentos de onda diferentes, sendo os padrões de dispersão observados em detectores que captam ângulos de dispersão de aproximadamente 90°. A diferença entre a dispersão nos dois feixes de luz polarizada depende da razão entre o diâmetro da partícula e o comprimento de onda da luz, no caso de diâmetros de partícula próximos do comprimento de onda da luz. Com PIDS mede-se essa diferença para três razões diferentes, de forma a obter o tamanho das partículas.

Na espectrometria de dispersão laser obtêm-se diâmetros equivalentes baseados na área projectada média das partículas e pesados em volume (ou massa), pois a dispersão de luz depende essencialmente dos contornos das partículas, ou seja, da sua área projectada.

2.1.3 Adsorção Gasosa de Azoto ou Cripton

A área de superfície específica total de um material é a soma das áreas de superfície específicas externa e interna das partículas que o constituem. A segunda resulta da porosidade intraparticular e normalmente é muito maior que a primeira.

Para determinar a área de superfície específica total pode utilizar-se a técnica de adsorção gasosa, que também permite obter a distribuição do tamanho dos poros e a sua área de superfície e volume através de medidas de condensação capilar (Allen, 1999b). Nesta técnica o material (adsorvente) é exposto a um vapor condensável (adsorvido), inerte, ocorrendo a adsorção física do vapor na superfície do sólido. A quantidade de gás adsorvido depende da natureza do adsorvente, da temperatura e da pressão, e pode ser determinada pelos métodos gravimétrico ou volumétrico. Dado que a adsorção física resulta de interações de van der Waals (fracas) entre o adsorvente e o adsorvido, é possível reverter o processo, à mesma temperatura, por evacuação do gás – desorção. O gráfico do volume de gás adsorvido, a temperatura constante, em função da pressão de adsorção designa-se por isotérmica de adsorção. Esta é utilizada no método de BET (Brunauer, Emmet e Teller) para determinar o volume de gás correspondente à formação de uma monocamada de adsorvido, o qual está directamente relacionado com a área de adsorvente coberta (Adamson, 1990, Allen, 1999b). Durante a adsorção, a condensação do gás nas paredes dos poros vai contribuindo para o seu enchimento (com formação de menisco), dos mais pequenos para os maiores. O tamanho dos poros pode ser correlacionado com a pressão crítica de condensação pela equação de Kelvin (Allen, 1999b). Observam-se ciclos de histerese nas isotérmicas de adsorção-desorção. Utiliza-se para o cálculo do tamanho dos poros preferencialmente a isotérmica de desorção, dado ser termodinamicamente mais estável.

Recorreu-se ao equipamento *ASAP 2000 (Accelerated Surface Area and Porosimetry)*, da *Micromeritics*, que usa a adsorção gasosa, para medir a área de superfície específica e o tamanho dos poros dos reagentes deste trabalho. Este equipamento mede áreas de superfície específica a partir de $0.0005 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e quantidade de poros a partir $0.0001 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ou menor; a gama diâmetros de poros analisada é de 17 a 3000 Å, que inclui desde microporos até macroporos (de acordo com Dubinin e IUPAC (vd. Allen, 1999b): microporos – < 20 Å; mesoporos – de 20 a 500 Å; macroporos – acima de 500 Å); a pressão de operação pode variar de 0 a 950 mmHg (Micromeritics, 1992a). Em primeiro lugar, a amostra é desgaseificada por aquecimento e vácuo, na unidade de desgaseificação do equipamento. Depois, utilizando o método volumétrico, mede-se a quantidade de gás adsorvido por aquela em função da pressão, que vai variando ao longo da análise. A análise é conduzida usando N_2 como adsorvido, à temperatura de vaporização deste (77 K), desde que a área total do material seja superior a 10 m^2 . Quando a quantidade de material ou a porosidade não permitem atingir este valor, recorre-se ao uso de Kr. A 77 K, a pressão de saturação do N_2 é 759 mmHg e a do Kr é 2.5 mmHg, permitindo o último uma precisão maior na determinação da isotérmica. Com o Kr não se obtém informação acerca do tamanho dos poros. O *ASAP 2000* tem acoplado um sistema de aquisição e tratamento de dados, que utiliza os métodos de BET e do ponto único para determinar a área de superfície específica total e o algoritmo BJH (Barret, Joyner e Halenda), que utiliza as equações de Kelvin e de Halsey (para os microporos), para obter a distribuição do tamanho dos poros (Allen, 1999b, Webb e Orr, 1997). O relatório produzido contém os seguintes resultados: isotérmicas de adsorção e de desorção; área de superfície específica total pelos métodos de BET e do ponto único; distribuições do tamanho dos poros pesadas em volume, com base em adsorção e desorção, pelo método BJH; volumes específicos cumulativos e áreas de superfície específicas cumulativas dos poros pelo método BJH; volumes específicos totais dos poros pelo método do ponto único; diâmetro médio dos poros pelos métodos de BJH (com base em adsorção e desorção) e de BET.

De salientar que os resultados obtidos no *ASAP 2000* referentes aos poros devem ser tomados apenas como indicativos, pois pressupõem algumas aproximações de validade questionável,

nomeadamente no que respeita ao ângulo de contacto do menisco, à classe de poros, à forma dos poros, ao tipo de isotérmica, *etc.* (Adamson, 1990, Allen, 1999b). Por exemplo, a equação de Kelvin tem uma aplicabilidade limitada aos mesoporos, dado que o fenómeno de condensação capilar não é significativo nos macroporos (Allen, 1999b). Para os microporos, uma vez que a área de superfície é uma noção macroscópica, aplica-se apenas o conceito de volume.

2.1.4 Picnometria de Hélio

A massa volúmica verdadeira de um material é dada pela sua massa dividida pelo volume que este ocuparia se fosse comprimido de modo a eliminar todos os poros e fissuras. A massa volúmica aparente considera um volume que inclui os poros fechados mas exclui os poros abertos. A picnometria de gás, mede a massa volúmica aparente. Nesta técnica determina-se o volume de gás deslocado por uma massa conhecida de material. Os gases utilizados são geralmente o ar seco ou o hélio (Allen, 1999a). A diferença entre as massas volúmicas verdadeira e aparente é tanto menor quanto maiores forem as partículas que constituem o material e/ou quanto menor for a quantidade de poros fechados (difícil de avaliar).

Na medida da massa volúmica dos reagentes utilizou-se o picnómetro de gás *Accupyc 1330*, da *Micromeritics*. Este usa o hélio como gás de análise, tem uma exactidão de 0.03 % da leitura mais 0.03 % do volume da amostra, e uma precisão garantida de 0.02 % (Micromeritics, 1992b).

2.1.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada pontualmente neste trabalho, mas revelou-se essencial para a identificação de grupos químicos no xerogel de óxido de ferro obtido pela tecnologia sol-gel.

Quando uma molécula absorve radiação com comprimento de onda na região do infravermelho, os seus estados de vibração e de rotação alteram-se. No presente trabalho as análises restringiram-se ao intervalo de números de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , correspondente ao domínio do infravermelho médio. Neste domínio ocorrem principalmente alterações na energia vibracional das moléculas, do estado vibracional fundamental para o primeiro estado de vibração – vibrações fundamentais (Becker *et al.*, 1997). A frequência de absorção, produto do número de onda pela velocidade do som, depende da frequência de vibração das moléculas, enquanto que a intensidade de absorção depende da eficiência de transmissão da energia do fóton infravermelho para a molécula. Esta eficiência é tanto maior quanto maior for a mudança de momento dipolar que ocorre como resultado da vibração molecular. Assim, os grupos fortemente polares originam absorções particularmente intensas.

As vibrações fundamentais classificam-se em vibrações de valência, quando os átomos numa ligação se movem na direcção desta alterando a distância interatómica, e vibrações de deformação, se aqueles têm um movimento que altera os ângulos entre ligações mas não a distância interatómica na ligação. Tipicamente as vibrações de deformação aparecem em frequências mais baixas do que as de valência. A frequência das últimas aumenta com a força da ligação e a diminuição da massa dos átomos. É então possível relacionar as frequências de absorção de um material com a sua estrutura

química, pois cada grupo estrutural tem gamas de frequência de absorção características e documentadas na literatura. Este procedimento designa-se de análise qualitativa e foi aplicado neste trabalho.

Utilizou-se um espectrómetro *Magna-IRTM System 750*, da *Nicolet*, nas análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. O componente chave deste tipo de espectrómetro é um interferómetro de Michelson (Nicolet, 1992), que modula cada comprimento de onda de luz infravermelha produzida pela fonte policromática a uma frequência diferente. O raio modulado incide na amostra, é absorvido selectivamente e atravessa-a, sendo por fim captado num detector – geometria de transmissão – na forma de um interferograma. Este é a soma, para todas as frequências, das intensidades da luz infravermelha que não foi absorvida pela amostra em função da posição do espelho móvel do interferómetro (Åmand e Tullin, 1999). Para a conversão do interferograma no espectro de infravermelho final (absorvância em função do número de onda), recorre-se à transformada de Fourier. O espectrómetro usado tem uma resolução de 0.125 cm^{-1} . O seu funcionamento é automático e controlado através do software *OMNIC* (Nicolet, 1993).

As amostras para análise podem ser colocadas no equipamento anterior em dois acessórios distintos: i) porta amostras para pastilhas da *Spectra-Tech*; ii) dispositivo para pós *MK II Golden GateTM (Single Reflection ATR System)*, da *Specac*. No primeiro caso, as pastilhas, de 7 mm de diâmetro, devem ser finas e transparentes para que a luz as atravesse facilmente. Para isso, o material a analisar é moído num almofariz de ágata até ter uma granulometria fina e depois é misturado com KBr (não absorvente) num moinho, numa proporção de 0.8 mg de material para 80 mg de KBr. Segue-se a prensagem da pastilha numa prensa manual *Qwik Handy-Press*, da *Spectra-Tech*. O segundo dispositivo permite a colocação do material em pó, mas, neste caso, a luz medida é a luz reflectida pela amostra, que é encaminhada por espelhos para o detector. Apesar de ser mais rápida e fácil a preparação de amostras para análise neste dispositivo, a utilização do mesmo restringe a gama de análise na região dos números de onda mais baixos, podendo apenas obter-se resultados fiáveis a partir de aproximadamente 600 cm^{-1} .

As amostras devem ser secas antes de serem analisadas, pois assim minimiza-se a interferência nos resultados causada pela água que estas possam conter. A água absorve na gama $1615\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$, por vibrações de deformação, e na gama $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, por vibrações de valência na presença de pontes de hidrogénio (Heinz *et al.*, 1997). O dióxido de carbono também pode causar interferência, sendo a sua banda de absorção mais forte na gama $2200\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ (Åmand e Tullin, 1999). Antes de analisar qualquer amostra, deve proceder-se à recolha de um branco, que será subtraído ao espectro da amostra, reduzindo assim o efeito de eventuais alterações nas propriedades do ar ambiente.

2.1.6 Espectroscopia de Mössbauer para o Isótopo ^{57}Fe

Recorreu-se à espectroscopia de Mössbauer para determinar as fases sólidas com ferro em reagentes e produtos da combustão. A espectroscopia de Mössbauer baseia-se no efeito de Mössbauer, que se descreve a seguir. Quando o núcleo de um átomo é irradiado por um feixe de fótons γ , a sua energia varia ligeiramente e este passa a um estado excitado. O regresso ao estado fundamental é acompanhado da emissão de um fóton γ . Pelo princípio de conservação da quantidade de movimento, a emissão deste fóton

obriga a que o núcleo recue, daí resultando uma energia de recuo. Em consequência, as curvas de absorção e de emissão encontram-se separadas e centradas nas posições de energia: {energia da transição nuclear} \pm {energia de recuo}. Existe uma probabilidade de a sobreposição das curvas ocorrer – absorção ressonante – para uma dada fracção de átomos numa rede cristalina (não livres, portanto), se a energia de recuo destes for transmitida ao sólido como um todo, não se modificando o seu estado de vibração. Rudolf Mössbauer descreveu este efeito em 1958 como a “emissão ressonante dos raios γ sem recuo dos núcleos”, que é hoje conhecido como efeito de Mössbauer (Mössbauer, 2000, *vd.* Costa, 1989, 1998).

A fracção de núcleos numa dada amostra em que se observa o efeito de Mössbauer (factor de emissão sem recuo) decresce com o aumento da energia de transição nuclear. Portanto, a espectroscopia de Mössbauer só pode ser utilizada à temperatura ambiente para isótopos que apresentem transições nucleares de baixa energia, como é o caso do ^{57}Fe . Para este isótopo: factor de emissão sem recuo = 0.8 (à temperatura ambiente); energia de transição de Mössbauer = 14.4 keV; largura natural (largura do pico de emissão a meia altura) = 4.6×10^{-9} eV; tempo de vida do estado excitado = 1.45×10^{-7} s (Costa, 1989). Dado que a largura indicada é muito menor que os valores típicos para as energias das interacções electromagnéticas do núcleo com os electrões que o rodeiam – interacções hiperfinas, estas podem ser observadas com grande precisão pelo efeito de Mössbauer. Experimentalmente, para obter um espectro destas energias, é necessário uma fonte de energia variável. Para o ^{57}Fe usa-se uma fonte radioactiva de ^{57}Co (que decai para ^{57}Fe). Consegue-se variar a sua energia, fazendo-a deslocar-se em relação à amostra a uma velocidade variável – efeito de Döppler – da ordem de $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Numa geometria de transmissão, o espectro que se obtém representa a percentagem de transmissão (fotões), detectada a partir da parte posterior da amostra, em função da velocidade da fonte (convertível em energia de ressonância). As posições dos picos são dadas em função de uma origem arbitrária, correspondente a uma amostra de ferro metálico à temperatura ambiente – referência.

Das interacções hiperfinas observadas no espectro de Mössbauer pode retirar-se informação acerca do estado de valência dos átomos, das suas posições na rede cristalina e das ligações que estabelecem com os átomos vizinhos; logo, acerca do seu estado de oxidação e das fases em que se encontram. Para isso é feita a comparação dos parâmetros resultantes das interacções hiperfinas observadas com dados da literatura. A obtenção destes parâmetros só é possível após o tratamento do espectro, onde se ajusta um conjunto de Lorentzianas aos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados. Na Fig. 2.1 apresentam-se as interacções hiperfinas observáveis pela espectroscopia de Mössbauer (Costa, 1989, McCammon, 1995, Schröder *et al.*, 2004). A interacção monopolar eléctrica é a interacção entre a distribuição de carga nuclear (esférica) e a densidade de carga electrónica contida no volume nuclear (electrões-s); origina apenas uma risca (pico). O desvio isomérico dá então a diferença de energia entre os núcleos emissor (da fonte) e absorvente (da amostra), resultante de diferenças de densidade de electrões-s no núcleo. Estas podem ser originadas por diferenças no estado de valência, estado de spin e coordenação. O desvio isomérico é expresso em relação ao centro do espectro, isto é, ao desvio isomérico do material de referência. A interacção quadrupolar eléctrica ocorre entre o momento quadrupolar nuclear, originado pela assimetria da carga nuclear, e o gradiente de campo eléctrico, originado pela assimetria da distribuição das cargas em torno do núcleo. A degenerescência dos níveis de spin é parcialmente levantada no estado excitado e o espectro apresenta um dubleto. A separação de energia entre os níveis é dada pela separação quadrupolar e depende novamente do estado de valência, estado de spin e coordenação dos átomos absorventes, e ainda do grau de distorção dos sítios

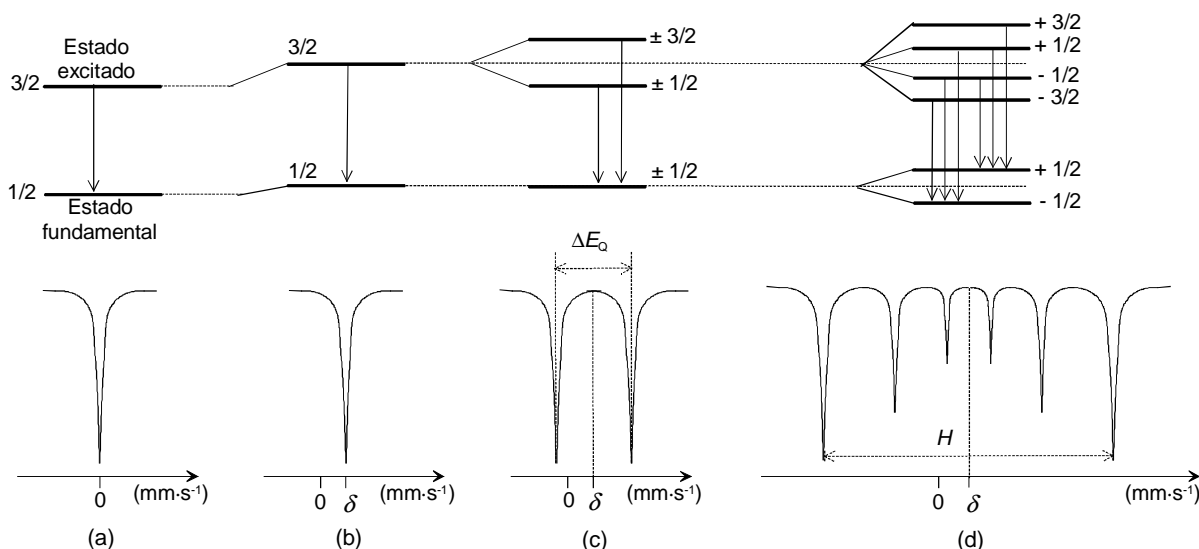


Figura 2.1 Ilustração das interações hiperfinas para um núcleo de ^{57}Fe . Diagramas de níveis de energia e transições e espectros de Mössbauer resultantes para: (a) núcleo com ambiente igual ao do núcleo fonte (sem interações), (b) interação monopolar eléctrica, com desvio isomérico δ , (c) combinação de interações monopolar e quadrupolar eléctricas, com desvio isomérico δ e separação quadrupolar ΔE_Q , e (d) combinação de interações monopolar eléctrica e dipolar magnética, com desvio isomérico δ e campo magnético hiperfino H (adaptada de Costa, 1989, e de McCammon, 1995).

cristalográficos. A interação dipolar magnética é a interação do momento magnético nuclear com a indução magnética efectiva criada no núcleo pelo ambiente electrónico que o rodeia. Esta interação levanta completamente a degenerescência, resultando em seis transições possíveis (vd. Fig. 2.1). Se não houver outra interação presente, a razão de intensidades das riscas do sexteto formado é 3:2:1:1:2:3. A separação dos picos 1 e 6 é proporcional à magnitude do campo magnético hiperfino. A relação obtém-se a partir dos dados do ferro metálico (referência), para o qual a diferença entre os picos 1 e 6 do sexteto que o caracteriza é de $10.624 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, correspondente a um campo magnético hiperfino de 33 T. Resulta, então, para o ^{57}Fe , $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1} = 3.106 \text{ T}$. A largura das riscas, Γ , nos espectros de Mössbauer é dada pela largura a meia altura dos picos. O alargamento das riscas, para além da sua largura natural, é inevitável e resulta de efeitos inerentes ao equipamento, fonte e amostra (McCammon, 1995). Um núcleo absorvente pode estar sujeito a todos os tipos de interações em simultâneo e numa dada amostra podem existir núcleos absorventes sujeitos a diferentes interações. Neste caso, o tratamento numérico dos espectros é mais complexo, pois têm que ser decompostos em subespectros para a definição dos parâmetros. A proporção relativa das áreas dos subespectros dá a abundância relativa de cada posição cristalográfica do Fe com ambiente distinto.

Neste trabalho utilizou-se um espectrómetro de geometria de transmissão, com uma fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$ de radioactividade 35 mCi, modulação da energia da radiação γ por movimento da fonte em onda de velocidade triangular e aceleração constante, e detecção da radiação γ por um detector proporcional. O absorvente usado como referência foi uma folha de ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$) com $25 \mu\text{m}$ de espessura. Todos os espectros foram adquiridos à temperatura ambiente. Dado que o sistema de aquisição e tratamento de dados não permite obter ficheiros com os dados numéricos, os espectros apresentados neste trabalho resultam da digitalização dos gráficos criados pelo sistema.

2.1.7 Difracção de Raios-X

A difracção de raios-X é uma técnica versátil e não destrutiva que permite a identificação das fases cristalinas presentes num material. Foi usada na caracterização dos reagentes e dos produtos da combustão das misturas termite.

Um cristal é definido como um corpo homogéneo e anisotrópico, no qual as unidades repetitivas de conjuntos de átomos mais pequenas – células unitárias – definem um poliedro. São apenas necessários sete tipos de células unitárias para classificar todas as formas cristalinas: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, hexagonal, romboédrico, monoclinico e triclinico (Jenkins e Vries, 1971, Smith, 1998). As distâncias interatómicas medidas, no sistema de eixos coordenados x , y e z , segundo três arestas definidoras da célula determinam os parâmetros de rede cristalina a , b e c . Os átomos da rede distribuem-se regularmente no espaço, formando séries de planos paralelos separados entre si por uma distância d . Estas séries existem em diferentes orientações e com espaçamento d próprio, o qual varia com a natureza do material. O espaçamento d relaciona-se facilmente com os parâmetros de rede.

Quando um feixe de raios-X monocromático, com comprimento de onda λ , incide num sólido cristalino com um ângulo θ , os planos da rede cristalina difractam a radiação. Se a distância percorrida pelos raios-X difractados por planos paralelos sucessivos for um múltiplo inteiro de λ , os raios serão difractados em fase – interferência construtiva, produzindo um feixe de difracção reforçado. Esta condição é traduzida pela lei de Bragg (Smith, 1998):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.1)$$

Variando o ângulo θ , a lei de Bragg é satisfeita para os diferentes espaçamentos d de um material policristalino orientado aleatoriamente. Num difractómetro de raios-X, um contador de radiação move-se num goniómetro circular que está sincronizado com a amostra, e detecta a intensidade do feixe difractado numa gama de valores 2θ . O difractograma assim obtido é o padrão de difracção desse material e é constituído por vários picos, um para cada série de planos paralelos que difractou satisfazendo a Eq. 2.1. No caso de o material em análise possuir diferentes fases, o difractograma é composto pela soma dos padrões de difracção das diferentes fases. A identificação das fases é feita por comparação das posições dos diversos picos do difractograma com os padrões de difracção compilados na base de dados *PDF2* do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*; ICDD, 2000) – análise qualitativa. A orientação aleatória dos pós que constituem a amostra é muito importante, para expor à radiação um número estatisticamente representativo de cada série de planos paralelos que satisfazem a lei de Bragg; só nestas condições o difractograma não apresentará desvios nos ângulos ou nas intensidades relativamente aos padrões de difracção da base de dados.

Quando os cristais do material em estudo são muito pequenos ($< 1 \mu\text{m}$), os picos de difracção alargam. A magnitude do alargamento está relacionada com o tamanho médio dos cristais (no domínio de difracção) através da equação de Scherrer (*vd. Jenkins e Vries, 1971*) – Eq. 2.2.

$$\text{Dimensão média dos cristais} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.2)$$

A constante K é o factor de forma e geralmente toma o valor 0.9; θ é o ângulo de Bragg em que se posiciona o pico considerado para a medida e β é o alargamento desse pico a meia altura (em radianos). β é dado pela diferença entre a largura do pico a meia altura e o alargamento devido ao equipamento. Muito abaixo de 1 μm , o primeiro valor é significativamente maior do que o alargamento inerente ao equipamento, podendo desprezar-se este último no cálculo de uma estimativa aproximada da dimensão dos cristais.

O difractor utilizado neste trabalho foi um *Phillips PW 1710*, da *Philips*, com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ *Philips PW 2773 (C-Tech Long Fine Focus Cu)*, uma fenda de dispersão automática e um monocromador de grafite. Encontrava-se acoplado a um sistema de aquisição e tratamento de dados, que permitiu o controlo automático do difractor, através da utilização do programa *PC-APD* (Philips, 1994). As características da fonte de raios-X e os parâmetros de operação para todas as análises efectuadas encontram-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Características da fonte de raios-X e parâmetros de operação na difracção de raios-X.

Características da fonte de raios-X:		Parâmetros de operação:	
Ânodo da fonte de raios-X	Cu	Tensão do gerador para a fonte de raios-X (kV)	40
Comprimento de onda $\text{K}\alpha_1$ (Å)	1.54056	Corrente do gerador para a fonte de raios-X (mA)	30
Comprimento de onda $\text{K}\alpha_2$ (Å)	1.54439	Comprimento de irradiação (mm)	12
Razão de intensidade $\text{K}\alpha_2/\text{K}\alpha_1$	0.5	Intervalo de ângulos analisado (2θ)	10.01°-99.97°
Comprimento de onda médio $\text{K}\alpha$ (Å)	1.5418	Passo do ângulo (2θ)/Tempo por passo (s)	0.02°/1

A obtenção de um feixe de raios-X monocromático puro só pode ser alcançada com considerável perda de intensidade. O monocromador do equipamento utilizado não permite a separação da radiação $\text{K}\alpha_1$ (transição de electrões da orbital 2p(3/2) para a 1s(1/2)) da $\text{K}\alpha_2$ (transição de electrões da orbital 2p(1/2) para a 1s(1/2)), o que é aceitável para fins práticos. Contudo, para ângulos de difracção altos, os picos surgem com ombros à direita ou desdobrados em dois devido à radiação $\text{K}\alpha_2$. Para eliminar este efeito, filtraram-se os resultados em relação à radiação $\text{K}\alpha_2$, usando o programa de tratamento de dados. Na Fig. 2.2 encontra-se um difractograma deste trabalho que ilustra o efeito referido. Pode ver-se que os picos na região dos ângulos maiores ficam melhor definidos, facilitando a indexação das fases. A intensidade dos picos diminui como seria de esperar. Caso nada for dito em contrário, os difractogramas apresentados neste trabalho têm por base resultados filtrados.

Na caracterização do xerogel de óxido de ferro obtido por sol-gel foi ainda utilizada a técnica de difracção de raios-X em geometria de transmissão. Nesta geometria a amostra encontra-se dentro de um capilar; os raios difractados são detectados pela parte posterior da amostra e não do mesmo lado que incide o feixe de raios-X como acontece na geometria convencional. Usou-se um difractor *Enraf Nonius FR590 (3kW)*, com fonte de radiação de Cu (*Long Fine Focus*), monocromador de quartzo e detector *Inel CPS 120°*. As condições de operação foram: i) tensão do gerador para a fonte de raios-X – 50 kV; ii) corrente do gerador para a fonte de raios-X – 40 mA; iii) tempos de análise do capilar vazio (branco) e com material – ambos 24 h. A geometria de transmissão permite minimizar o efeito de orientações preferenciais, melhorar a forma dos picos nos baixos ângulos de difracção e minimizar o efeito de fluorescência da amostra.

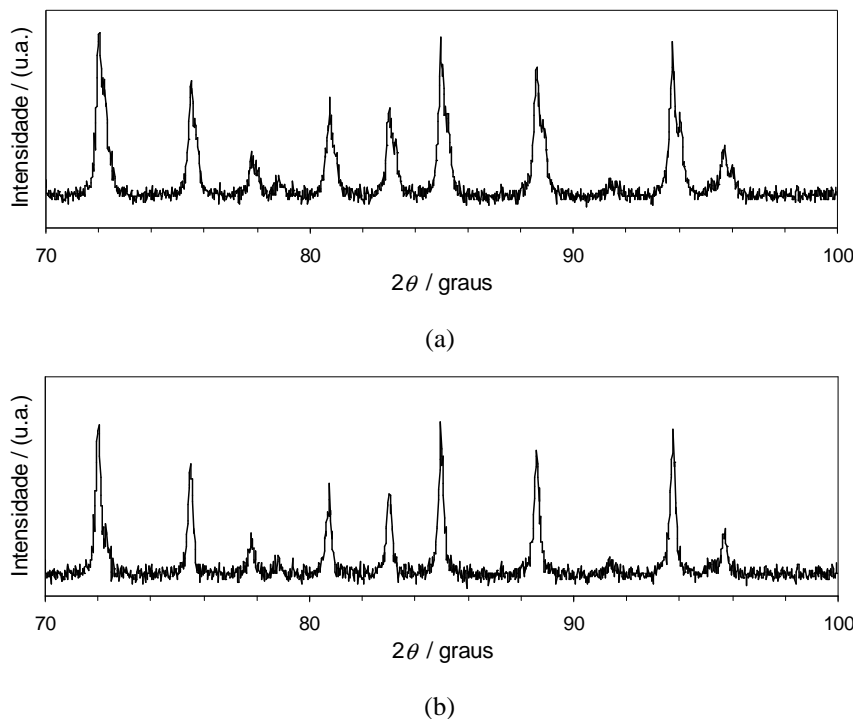


Figura 2.2 Ilustração do efeito da filtragem dos resultados em relação à radiação $K\alpha_2$, para ângulos de difracção elevados: (a) sem filtragem, (b) com filtragem.

2.2 Óxido de Ferro(III) Industrial

O óxido de ferro(III) industrial usado neste trabalho tem nome comercial Fe_2O_3 *Bayferrox 180* e foi produzido pela *Bayer*. O fabricante indica 96 % em massa como o teor mínimo em Fe_2O_3 . Devido à sua fina granulometria, as suas partículas formam facilmente agregados.

2.2.1 Topografia da Superfície e Morfologia das Partículas

As partículas de óxido de ferro foram observadas recorrendo ao microscópio óptico *Nikon Optiphot HFX-II* e ao microscópio electrónico de varrimento *JEOL JMS-5310* (vd. Sec. 2.1.1).

A Fig. 2.3 apresenta duas imagens do material obtidas no microscópio óptico: a seco e em meio aquoso. Utilizou-se o filtro de luz em ambas. Na Fig. 2.3(a) verifica-se que o material a seco forma grandes aglomerados de partículas com aspecto argiloso. Em fundo surgem nuvens que poderão corresponder às partículas individualizadas. Após dispersão em água, o material desagrega significativamente mas permanecem agregados mais pequenos (vd. Fig. 2.3(b)). As partículas individuais aparentam ter tamanho da ordem das unidades de micrómetro. A olho nu o material é vermelho escuro, resultando o tom laranja acastanhado quando iluminado no microscópio.

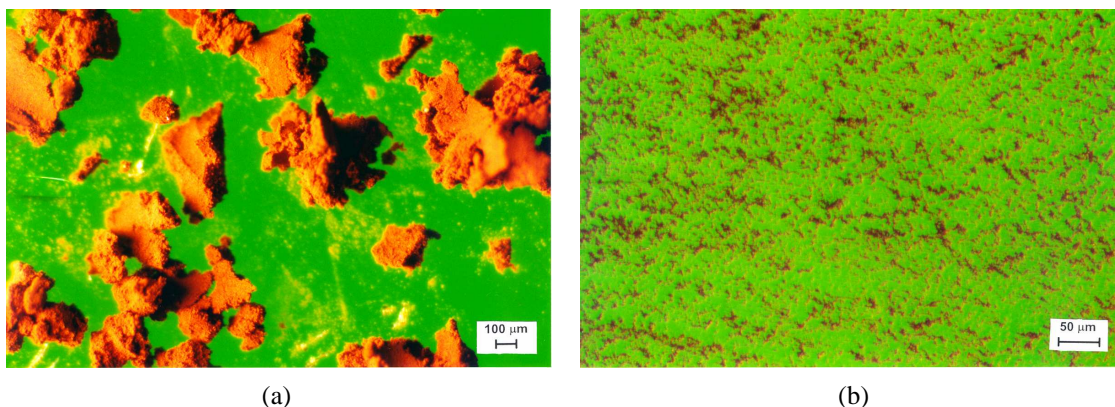


Figura 2.3 Fotomicrografias do Fe_2O_3 Bayferrox 180 obtidas por microscopia óptica: (a) a seco, com a objectiva x2.5, e (b) disperso em água, com a objectiva x10.

Na Fig. 2.4 apresenta-se o resultado da análise do óxido de ferro com o microscópio electrónico de varrimento com diferentes ampliações. Utilizaram-se tensões de aceleração dos electrões de 20 e 30 kV, níveis de corrente de 52 e 79 μA e distâncias de trabalho de 17 e 14 mm, no caso das Figs. 2.4(a) e 2.4(b), respectivamente. A amostra de partículas de óxido de ferro foi dispersa numa fita adesiva de carbono de dupla face que se colou ao suporte de amostras do microscópio. Dado que o material não é bom condutor, revestiram-se as partículas com um filme fino de cobre, por deposição física em fase de vapor. Optou-se pela aplicação deste revestimento depois de se observar uma nitidez baixa, especialmente nas grandes ampliações, em análises a amostras não revestidas.

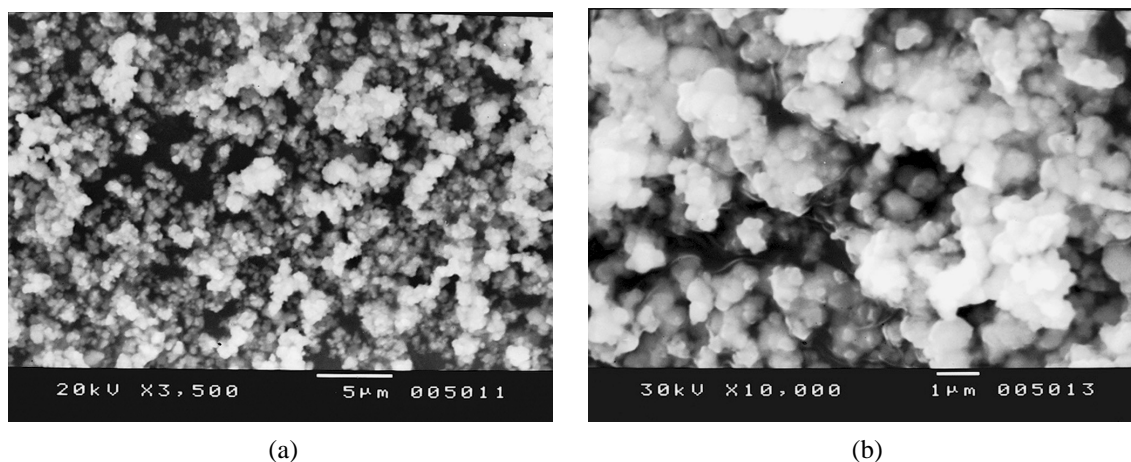


Figura 2.4 Imagens do Fe_2O_3 Bayferrox 180 obtidas no microscópio electrónico de varrimento com ampliações de (a) x3500 e (b) x10000.

Pode concluir-se que as partículas são aproximadamente esféricas, com diâmetro da ordem de um micrómetro. Constituem aglomerados de dimensões diversas, visíveis mesmo na maior ampliação. A topografia superficial das partículas é difícil de observar com partículas tão pequenas. Todavia, embora a imagem da Fig. 2.4(b) não se apresente muito nítida, a topografia parece regular. Nota-se um efeito ligeiro de maior luminosidade nos bordos das partículas causado pelo contraste de inclinação. A tonalidade mais escura de parte das partículas resulta do contraste de sombra.

2.2.2 Tamanho das Partículas

A análise granulométrica do óxido de ferro foi realizada no *Coulter LS 130*, utilizando o módulo de análise de fluidos e a água como meio suspensor (vd. Sec. 2.1.2). Efectuaram-se três amostragens a partir de um copo com a suspensão aquosa de partículas sob agitação magnética. Previamente, adicionaram-se à suspensão algumas gotas de dispersante da *Coulter* e submeteu-se esta a um minuto de ultra-sons, de modo a desaglomerar o material. Em cada amostragem realizaram-se três análises consecutivas, perfazendo um total de nove resultados de análise. Foram também utilizados ultra-sons durante a análise. Dado que seria de esperar tamanhos de partícula da ordem de 1 μm , foi utilizada a opção PIDS e foi seleccionado o modelo de Lorenz-Mie. Introduziu-se o índice de refacção correspondente à fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite), pois era a única com fórmula Fe_2O_3 existente na base de dados da *Coulter*. Mais adiante confirmar-se-á que a fase constituinte do reagente é efectivamente a fase α . O valor do índice de refacção é 2.9-3.2 para a parte real e 0.01 i para a parte imaginária; usou-se a média do intervalo para a parte real. A Fig. 2.5 apresenta as curvas médias das distribuições granulométricas fraccional e cumulativa *undersize* resultantes da análise. A Tabela 2.2 compila os parâmetros médios correspondentes e os indicadores da largura da distribuição.

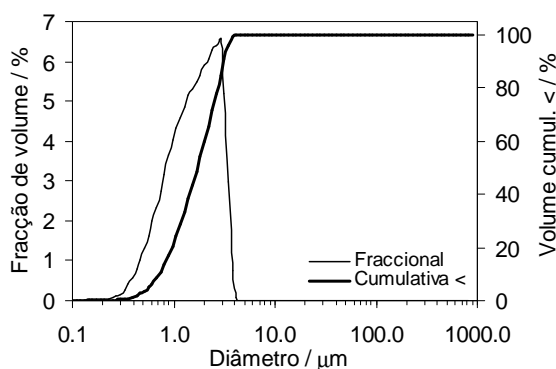


Figura 2.5 Curvas das distribuições granulométricas fraccional e cumulativa *undersize* (<) do Fe_2O_3 Bayferrox 180.

Tabela 2.2 Parâmetros médios e largura da distribuição granulométrica do Fe_2O_3 Bayferrox 180.

Moda (μm)	D_{50} (μm)	$D_{\text{médio}}$ (μm)	$D_{90} - D_{10}$ (μm)	σ (μm)
3.039	1.715 ± 0.161	1.837 ± 0.108	$3.131 \pm 0.053 - 0.745 \pm 0.082$	0.901

Com base na diferença entre o D_{10} e o D_{90} ou no valor do desvio padrão, pode concluir-se que a distribuição de tamanhos das partículas de óxido de ferro é apertada. A curva de distribuição fraccional é unimodal e assimétrica, com uma ligeira cauda para o lado dos finos. Este facto conduz a que o valor da moda seja superior ao da mediana e da média. Interessando quantificar o grosso da distribuição, o valor da mediana é um bom indicador do diâmetro esférico equivalente das partículas de óxido de ferro.

2.2.3 Área de Superfície Específica e Tamanho dos Poros

Analisaram-se 7.142 g do reagente Fe_2O_3 Bayferrox 180 no ASAP 2000, utilizando o N_2 com gás adsorvido (vd. Sec. 2.1.3). Na Tabela 2.3 apresentam-se os resultados da análise que se consideraram mais importantes no âmbito deste trabalho. Para a selecção também se consideraram os erros/aproximações inerentes a cada método/tratamento.

Tabela 2.3 Área de superfície específica total e tamanho, volume e área dos poros do Fe_2O_3 Bayferrox 180.

Área de superfície específica de BET ($m^2 \cdot kg^{-1}$)	Coef. de correlação do ajuste de BET	Diâmetro médio dos poros, por BET e BJH-desorção (Å)	Área de superfície específica dos poros ^(b) , por BJH-desorção ($m^2 \cdot kg^{-1}$)	Volume específico dos poros ^(b) , por BJH-desorção ($m^3 \cdot kg^{-1}$)
3149.7 ± 38.7 ^(a)	0.9997	148 ; 126	3636.6	11.5×10^{-6}

(a) A incerteza deste valor médio foi definida pelo desvio padrão; (b) Poros com diâmetro entre 17 e 3000 Å .

Conclui-se que o valor da área de superfície específica total dado pelo método de BET é confiável, pois está associado a um bom coeficiente de correlação do ajuste e, assim sendo, o ponto em que se completa uma monocamada de adsorvido estará bem avaliado. Apesar da área de superfície externa de materiais porosos ser apenas uma pequena parte da sua área de superfície total, a área de superfície para os poros não poderá obviamente ultrapassar a última, por razões de coerência física e matemática. Contudo, o valor da área de superfície específica dos poros encontrado excedeu o valor da área de superfície específica total do material. Esta inconsistência prende-se com o facto de se terem utilizado métodos diferentes para a estimativa. Pelas razões já apontadas na Sec. 2.1.3, o valor da área dos poros é apenas indicativo da sua ordem de grandeza, que neste caso é a mesma da área total.

2.2.4 Massa Volúmica

A massa volúmica do Fe_2O_3 Bayferrox 180 foi medida com o picnómetro de hélio Accupyc 1330 (vd. Sec. 2.1.4). Depois de introduzida a amostra no equipamento, repetiram-se as análises até se obter, pelo menos, dois resultados consecutivos em que o desvio padrão para o resultado do volume da amostra fosse residual (até ~ 0.1 %). Calculou-se depois o valor médio da massa volúmica, e correspondente incerteza para um nível de confiança de 95 %, considerando os resultados das três últimas análises: 5062.3 ± 10.7 $kg \cdot m^{-3}$. A temperatura média de análise foi 26.7 °C.

2.2.5 Fases Sólidas com Ferro Presentes

Analisaram-se as fases sólidas de ferro constituintes do Fe_2O_3 Bayferrox 180 por espectroscopia de Mössbauer (vd. Sec. 2.1.6). Colocou-se a amostra do reagente numa caixa de PMMA, de 2 cm de diâmetro, e aglutinou-se com uma cola de base epóxico. A amostra foi então analisada, resultando o espectro apresentado na Fig. 2.6.

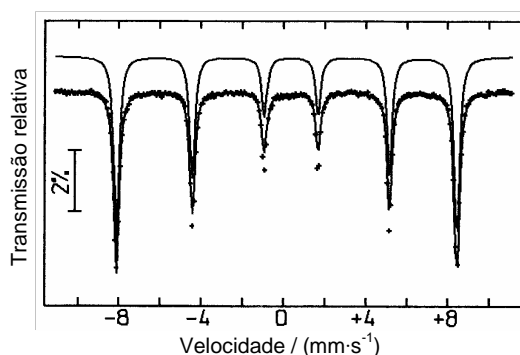


Figura 2.6 Espectro de Mössbauer, obtido à temperatura ambiente, para o Fe_2O_3 Bayferrox 180. A linha sólida (deslocada) representa o ajuste do conjunto de Lorentzianas aos pontos experimentais.

Os parâmetros obtidos para a linha de ajuste das Lorentzianas aos pontos experimentais foram: $H = 51.658 \pm 0.004$ T, $\delta = 0.3413 \pm 0.0006$ mm·s⁻¹ e $\Delta E_Q = -0.210 \pm 0.001$ mm·s⁻¹. As incertezas apresentadas foram definidas pelo desvio padrão. O sexteto e os parâmetros de Mössbauer anteriores são característicos da fase α - Fe_2O_3 , isto é, hematite (Greenwood e Gibb, 1971, McCammon, 1995), a qual apresenta um magnetismo fraco. Nesta fase os átomos de ferro têm estado de oxidação 3+ e ocupam apenas um tipo de posição cristalográfica – octaédrica (cada átomo de ferro está rodeado octaedricamente por seis átomos de oxigénio) (Nicholls, 1973, Stolzenberg, 1995). O valor de desvio isomérico encontrado é típico deste estado de oxidação e vizinhança do ferro (McCammon, 1995, Silva e Costa, 2001). A linha de ajuste obtida permite descrever bem, por si só, todos os pontos experimentais. Conclui-se portanto que a fase α - Fe_2O_3 é a única fase de ferro presente, dentro dos limites de detecção do equipamento (3-4 % em massa).

2.2.6 Fases Cristalinas Presentes

Analisou-se o Fe_2O_3 Bayferrox 180 por difracção de raios-X, com o difractómetro Philips PW 1710 (vd. Sec. 2.1.7) e condições de operação indicadas na Tabela 2.1. Na preparação da amostra, aplicou-se um filme de silicone numa lâmina de vidro e dispersou-se o pó do reagente sobre este, preenchendo uma área de análise. Na Fig. 2.7 apresenta-se o difractograma obtido.

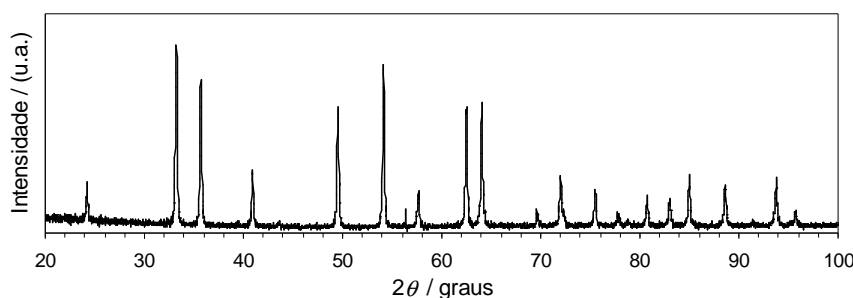


Figura 2.7 Difractograma de raios-X obtido para o Fe_2O_3 Bayferrox 180.

O padrão de difracção observado corresponde à fase α - Fe_2O_3 , indexada com o número 33-0664 na base de dados PDF2 (ICDD, 2000) e designada como hematite. Esta fase cristaliza no sistema

romboédrico, com parâmetros de rede $a = b = 5.0356 \text{ \AA}$ e $c = 13.7489 \text{ \AA}$. Os átomos de oxigénio formam camadas hexagonais compactas e os átomos de ferro ocupam dois terços dos interstícios octaédricos da rede do oxigénio (Stolzenberg, 1995). Não foram detectadas outras fases cristalinas.

2.3 Alumínio Industrial

Neste trabalho, optou-se pela selecção de um alumínio que permitisse obter o maior rendimento energético das misturas termite. Nas áreas de pirotecnia e detónica utilizam-se alúminios produzidos com características específicas para atingir esse fim. A escolha recaiu sobre este tipo de materiais.

2.3.1 Selecção do Lote de Alumínio por Caracterização Física

Excluindo os alúminios com formas de partículas muito afastadas da forma esférica, encontravam-se em stock no LEDAP quatro lotes de alumínio em pó para aplicações em materiais energéticos: *Al Claro 999* (Índia), *Al Black 000* (Índia), *Al TH Dark* (Alemanha) e *Al 80 Black Finest* (Alemanha). Entre parêntesis são dados os locais de produção. Os dois primeiros lotes foram fornecidos pela *Carob* (Barcelona) e os dois últimos pela *Simão & Simão* (Cantanhede). Fez-se uma análise comparativa das características físicas e pureza dos vários alúminios e seleccionou-se um para a composição das misturas termite. Esta análise é apresentada nesta secção.

As purezas do *Al Black 000*, do *Al TH Dark* e do *Al 80 Black Finest* foram fornecidas pelos fabricantes: 89.3 %, 90 % e 80 % em massa, respectivamente.

Em termos genéricos, o *Al Claro 999* é um alumínio de cor cinzenta clara, enquanto os restantes são alúminios escuros ou negros. Todos são revestidos de matérias gordas para dessensibilização e para maior estabilidade durante o armazenamento (vd. Sec. 2.3.4). A diferença de cor resulta das diferenças no processo de produção de cada tipo de alumínio (CCOHS, 2005, Hahma *et al.*, 1996, Sparker, 1994, Mantell, 1958, Thorpe e Whiteley, 1966). Os alúminios claros com partículas de forma esférica são obtidos por pulverização de alumínio fundido numa câmara com gás inerte e consequente condensação de gotas de alumínio. Outras formas de partículas de alúminios claros, como flocos ou grânulos, já envolvem processos mecânicos de moagem (moinhos de martelos ou de bolas) e/ou abrasão. As partículas dos alúminios negros têm geralmente a forma de flocos. São produzidas por moagem ou abrasão de folhas de alumínio revestidas com uma fonte de carbono (papel, resina, hidrocarboneto, *etc.*) e posterior queima do revestimento numa atmosfera normalmente muito pobre em oxigénio. Esta queima designa-se por processo carbotérmico. O alumínio produzido tem a superfície coberta com partículas de carbono, para além do revestimento à base de matérias gordas que lhe é aplicado na fase final da produção. Devido a esta diferença na superfície das partículas, os alúminios negros, quando comparados com os alúminios claros, têm melhor desempenho energético e são mais fáceis de misturar com outros compostos (Hahma *et al.*, 1996, Melo Rodrigues, 2005). A adesão do carbono na superfície das partículas limita a formação do filme de alumina e,

consequentemente, o material apresenta uma maior reactividade no processo de combustão, uma maior condutividade térmica e emissividade, e um menor atrito no processo de mistura.

Numa primeira fase, observaram-se os diversos alumínios com o microscópio óptico *Nikon Optiphot HFX-II* e com o microscópio electrónico de varrimento *JEOL JMS-5310* (vd. Sec. 2.1.1). As imagens seleccionadas resultantes destas observações apresentam-se nas Figs. 2.8 e 2.9.

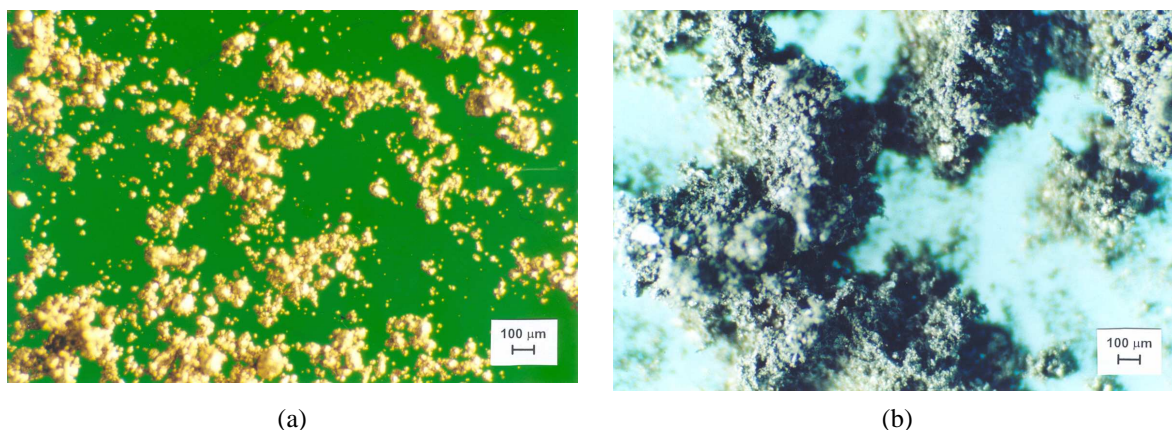


Figura 2.8 Fotomicrografias do (a) *Al Claro 999* e do (b) *Al Black 000*, a seco, obtidas por microscopia óptica com a objectiva x2.5.

As imagens da Fig. 2.8 correspondem à análise do *Al Claro 999* e do *Al Black 000*, a seco, utilizando o filtro de luz. Não se apresentam imagens para o *Al TH Dark* e *Al 80 Black Finest* porque estes alumínios têm aspecto semelhante ao *Al Black 000*. Pode concluir-se que o *Al Claro 999* tem partículas significativamente maiores que os alumínios negros analisados. Estas têm forma aproximadamente esférica, não aglomeram e apresentam um brilho metálico à luz. A cor amarelada observada na imagem resulta das condições de luz e não reproduz a sua cor real a olho nu. Os alumínios negros têm granulometria alargada, isto é, possuem partículas muito pequenas e algumas grandes, cor quase preta e aglomeram com facilidade. Devido à sua baixa granulometria e à presença do revestimento de matérias gordas, as partículas não se dispersam facilmente em água, e as análises que se efectuaram neste meio não resultaram em imagens com conteúdo útil. De referir ainda que os alumínios negros apresentam pontos dispersos de brilho, geralmente localizados nas partículas maiores. A sua origem pode estar relacionada com um cobrimento incompleto da superfície das partículas de alumínio por carbono. Nestes pontos o alumínio fica mais susceptível à oxidação pelo ar.

Para obter as imagens da Fig. 2.9(a)-(d), os materiais foram dispersos numa fita adesiva de carbono de dupla face, que se colou no suporte de amostras, e foram analisados nas seguintes condições: tensão de aceleração dos electrões – 20 kV; nível de corrente – 56 μ A; distância de trabalho – 25 mm. A ampliação utilizada para a amostra do *Al Claro 999* teve que ser muito inferior à das outras amostras, dadas as diferenças de tamanho das partículas. Apesar de ser ter observado durante a análise que as partículas dos alumínios não tinham boa condutividade eléctrica, provavelmente devido ao seu revestimento, não se considerou essencial, nesta fase comparativa, revestir as amostras com um filme condutor para melhorar a definição das imagens. As partículas do *Al Claro 999* têm tamanhos da ordem de 100 μ m, forma quase esférica e não possuem irregularidades acentuadas na sua superfície. Os restantes alumínios têm partículas de tamanho muito diverso (sendo

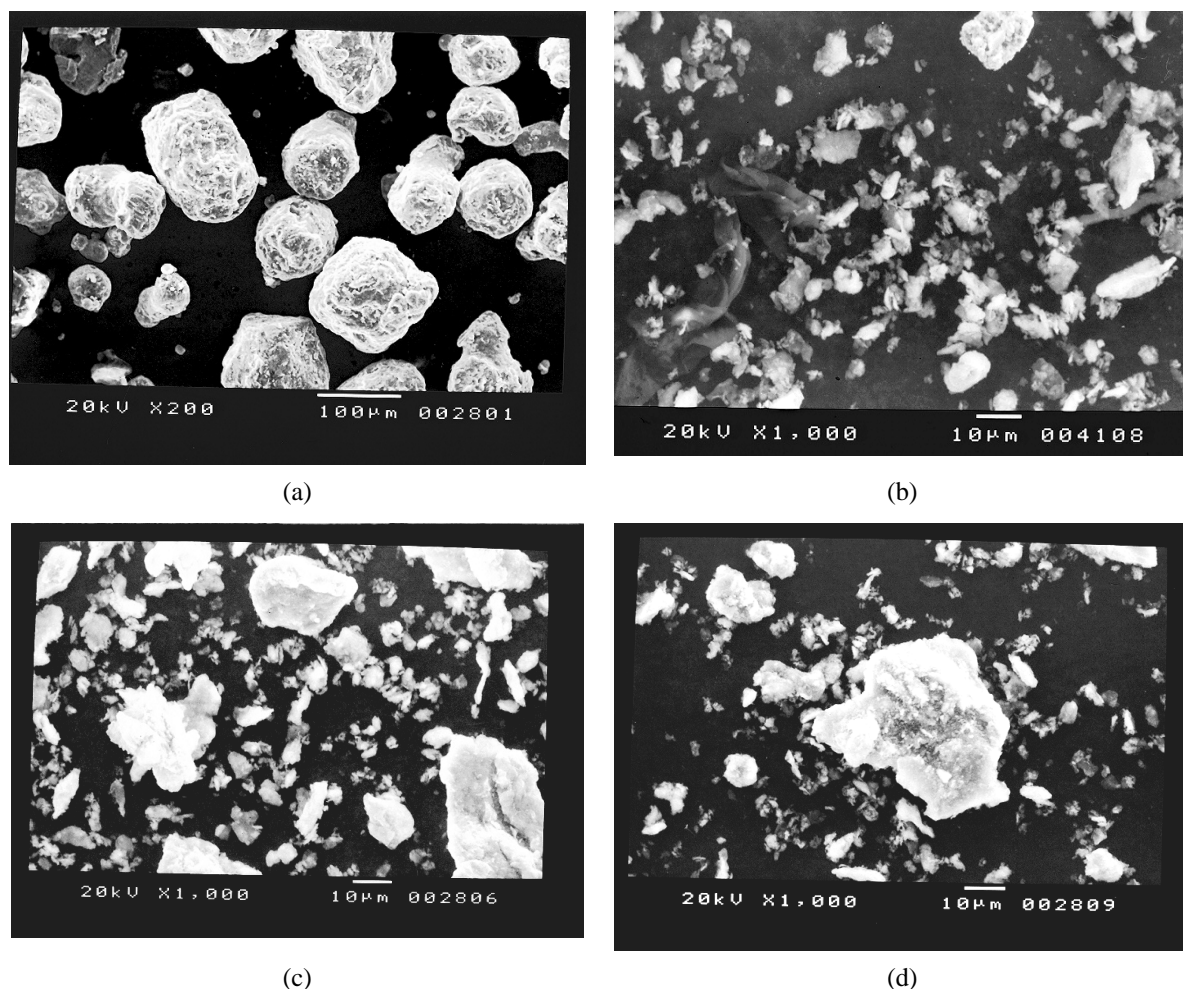


Figura 2.9 Imagens dos alumínios dos lotes obtidas no microscópio electrónico de varrimento: (a) *Al Claro 999* (x200), (b) *Al Black 000* (x1000), (c) *Al TH Dark* (x1000) e (d) *Al 80 Black Finest* (x1000).

as maiores da ordem de dezenas de micrómetros), com a forma de flocos e superfícies muito irregulares. As diferenças na forma das partículas e na topografia das superfícies entre o *Al Claro 999* e os alumínios escuros indicam claramente que estes materiais tiveram diferentes processos de produção, de acordo com o que foi referido no início desta secção.

Numa segunda fase, avaliaram-se a granulometria, a área de superfície específica total e a massa volúmica dos alumínios dos lotes, utilizando o *Coulter LS 130*, o *ASAP 2000* e o *Accupic 1330* (vd. Secs. 2.1.2-4), respectivamente. Para a análise granulométrica, as amostras dos alumínios foram retiradas de uma suspensão aquosa do material, sob agitação magnética e sem dispersante, e colocadas no módulo de análise de fluidos do *Coulter LS 130*. Os alumínios negros foram submetidos a agitação por ultra-sons, antes da análise (1 min) e durante a análise (em concordância com as melhores condições para desaglomerar o *Al Black 000* em água – vd. Apêndice A). Tendo em consideração o tamanho das partículas dos alumínios, utilizou-se sempre o modelo de Fraunhofer no tratamento dos resultados (vd. Sec. 2.1.2). O número de resultados de análise foi 4-6. No estudo da área de superfície, usou-se N_2 como adsorvido e utilizaram-se amostras com 12.154 g, 4.666 g, 5.620 g e 5.373 g de *Al Claro 999*, *Al Black 000*, *Al TH Dark* e *Al 80 Black Finest*, respectivamente. O procedimento de medida da massa volúmica foi análogo ao descrito para o óxido de ferro (vd. Sec. 2.2.4), mas para o

Al TH Dark e *Al 80 Black Finest* consideraram-se apenas dois resultados de análise. A Tabela 2.4 apresenta os resultados obtidos pelas análises descritas.

Tabela 2.4 Propriedades físicas dos alumínios dos vários lotes.

Lotes de alumínio	D_{50} (μm)	$D_{90} - D_{10}$ (μm)	Área de superfície específica de BET ^(a) ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	Massa volúmica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
<i>Al Claro 999</i>	93.45 ± 4.32	$188.7 \pm 8.3 - 24.20 \pm 1.00$	110.8 ± 2.5	2690.6 ± 4.2 (26.0 °C)
<i>Al Black 000</i>	11.82 ± 0.32	$47.70 \pm 1.62 - 1.593 \pm 0.103$	4475.2 ± 29.9	2700.0 ± 7.1 (26.4 °C)
<i>Al TH Dark</i>	13.01 ± 0.88	$50.90 \pm 3.60 - 1.187 \pm 0.283$	5367.0 ± 49.2	2724.2 ± 29.2 (28.1 °C)
<i>Al 80 B. Finest</i>	12.09 ± 0.42	$48.61 \pm 1.65 - 1.305 \pm 0.180$	5948.9 ± 57.7	2713.8 ± 12.7 (27.5 °C)

(a) As incertezas dos valores médios das áreas de superfície específica foram definidas pelo desvio padrão.

Relativamente à massa volúmica dos alumínios estudados, não existem diferenças apreciáveis.

Como esperado, o *Al Claro 999* tem partículas muito grandes, e em grande parte acima de 100 μm . Tem uma área de superfície específica muito baixa, comparativamente com os restantes alumínios. Este facto deve-se à regularidade da sua superfície e também à baixa porosidade intraparticular (conforme relatório de porosidade também obtido no *ASAP 2000* para este material). Decidiu-se, então, não escolher este alumínio para a composição das misturas, uma vez que: i) partículas do metal com tamanho da ordem de 100 μm ou maior podem conduzir a que o processo de combustão seja controlado pela velocidade de dispersão capilar (*vd.* início deste capítulo); ii) áreas de superfície pequenas não proporcionam um bom contacto entre reagentes. Balakir e colaboradores (*vd.* Wang *et al.*, 1993) observaram, para os sistemas $\text{Al-Co}_3\text{O}_4$ e Al-NiO , que partículas de alumínio com tamanho superior a 100 μm dificultavam a iniciação. Além destes aspectos, o facto de este alumínio não ter carbono na sua superfície constitui uma desvantagem a nível energético, como já foi mencionado.

Os alumínios negros têm granulometria muito semelhante. As suas áreas de superfície específica são algo diferentes, mas dentro da mesma ordem de grandeza. Atentando aos valores numéricos destas duas propriedades, a escolha mais coerente seria o *Al 80 Black Finest*. Porém, este alumínio tem uma pureza significativamente inferior à do *Al Black 000* e do *Al TH Dark*. Não havendo diferença significativa na pureza destes dois últimos, seleccionou-se o lote do *Al Black 000* para a composição das misturas termite, por ter menor tamanho médio de partícula, uma menor quantidade de partículas com tamanho da ordem de 100 μm , e especificações mais completas fornecidas pelo fabricante. Além do já citado efeito de abrandamento que as partículas muito grandes poderão ter na velocidade de combustão, no caso em que a distribuição granulométrica é muito alargada, há ainda a acrescentar que uma maior fracção de partículas muito grandes conduz a maior heterogeneidade na concentração do alumínio nas misturas termite e, conseqüentemente, a uma combustão menos uniforme. A percentagem em volume de partículas com diâmetro acima de 80 μm é 0.05 % e 0.62 % para o *Al Black 000* e para o *Al TH Dark*, respectivamente. O diâmetro máximo medido para cada caso é 84.36 μm e 101.2 μm , pela mesma ordem.

Para finalizar, pode ainda acrescentar-se que as partículas de alumínio em forma de flocos são mais reactivas no processo de combustão do que as partículas esféricas (Hahma *et al.*, 1996). Os vértices das partículas são os locais mais favoráveis para aquecimentos rápidos e iniciação.

2.3.2 Complemento das Propriedades Físicas do Alumínio Seleccionado

Foram já apresentadas algumas propriedades físicas do *Al Black 000* na secção anterior. Nesta secção complementa-se a caracterização física do reagente seleccionado.

No que respeita ao estudo das partículas por microscopia electrónica de varrimento, o alumínio foi observado (*vd.* Fig. 2.10): i) com maior ampliação do que na Fig. 2.9(b); ii) com a mesma ampliação da Fig. 2.9(b) mas com revestimento condutor de cobre. Este revestimento foi aplicado como descrito para o óxido de ferro (*vd.* Sec. 2.2.1). As condições de operação para obtenção da Fig. 2.10(a) foram idênticas às descritas na Sec. 2.3.1, e no caso da Fig. 2.10(b) foram: tensão de aceleração dos electrões – 30 kV; nível de corrente – 79 μ A; distância de trabalho – 14 mm. Analisando a Fig. 2.10(a), conclui-se que a superfície das partículas do *Al Black 000* é muito irregular, apresentando concavidades acentuadas que são evidenciadas pelo contraste de sombra. A Fig. 2.10(b) permite observar melhor que na Fig. 2.9(b) a forma irregular das partículas – flocos – e a larga distribuição de tamanhos. Confirma-se também que as partículas maiores observadas não são tão grandes como as observadas nas Figs. 2.10(c) e 2.10(d) correspondentes aos outros alúminios negros.

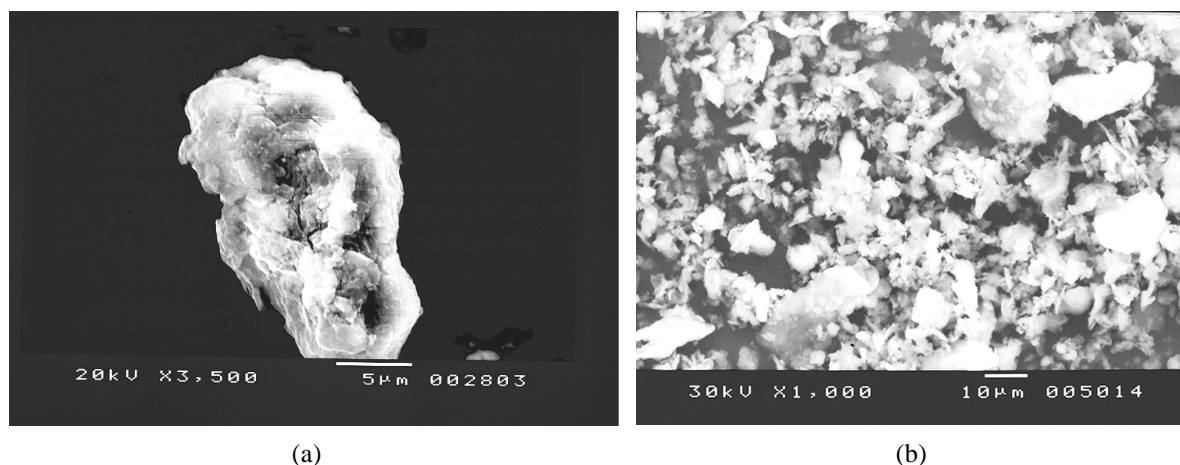


Figura 2.10 Imagens do *Al Black 000* obtidas no microscópio electrónico de varrimento com ampliações de (a) x3500 e de (b) x1000 e com revestimento condutor de cobre.

Na Fig. 2.11 apresentam-se as curvas médias das distribuições granulométricas fraccional e cumulativa *undersize* resultantes da análise granulométrica ao *Al Black 000* nas condições de amostragem e dispersão indicadas na Sec. 2.3.1. A Tabela 2.5 complementa a Tabela 2.4, relativamente às propriedades e parâmetros obtidos para o *Al Black 000* na análise granulométrica, na análise de área de superfície e porosimetria. De referir que o coeficiente de correlação do ajuste para o cálculo da área de superfície específica apresentada na Tabela 2.4 é 0.9999, indicando uma boa avaliação do ponto em que se completa uma monocamada de adsorvido na superfície deste reagente.

Analisando as Tabelas 2.4 e 2.5 e a Fig. 2.11, conclui-se que a distribuição granulométrica do *Al Black 000* é relativamente larga e possui uma cauda apreciável do lado dos finos (D_{50} , $D_{\text{médio}} < \text{moda}$). A curva de distribuição fraccional não se pode considerar unimodal. O patamar no seu topo está relacionado com a existência de tamanhos de partícula muito distintos no material e não com a presença de aglomerados (*vd.* Apêndice A). A inexistência de cauda do lado dos grossos confirma que a permanência de aglomerados é pouco provável, demonstrando que os tratamentos de ultra-sons foram

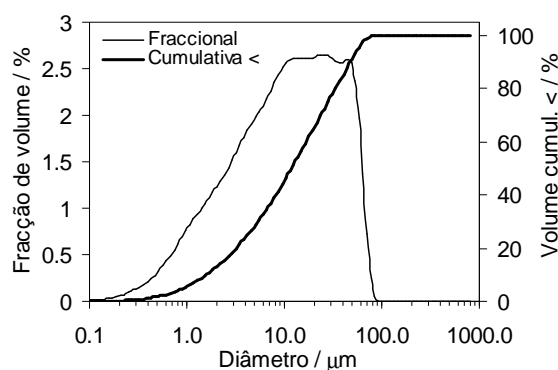


Figura 2.11 Curvas das distribuições granulométricas fraccional e cumulativa *undersize* (<) do *Al Black 000*.

Tabela 2.5 Propriedades/parâmetros obtidos na análise granulométrica, na análise de área de superfície e porosimetria do *Al Black 000*. (Complemento da Tabela 2.4.)

Moda	$D_{\text{médio}}$	σ	Diâmetro médio dos	Área de superfície	Volume específico
(μm)	(μm)	(μm)	poros, por BET e	específica dos poros ^(a) ,	dos poros ^(a) ,
			BJH-desorção	por BJH-desorção	por BJH-desorção
			(Å)	($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)
27.03	18.57 ± 0.62	18.16	238 ; 191	5510.1	26.8×10^{-6}

(a) Poros com diâmetro entre 17 e 3000 Å .

eficazes. Comparando os resultados de granulometria com os da Tabela 2.2, conclui-se que o alumínio escolhido tem tamanho médio das partículas uma ordem de grandeza acima do observado para o óxido de ferro, o que favorece um empacotamento mais eficiente nas misturas termite.

Uma vez que o *Al Black 000* tem partículas e poros intraparticulares com maior diâmetro do que o Fe_2O_3 *Bayferrox 180* (vd. Tabelas 2.3 e 2.5), seria de esperar que o primeiro apresentasse menor área de superfície específica do que o segundo. Isso não acontece, o que se poderá justificar pelas maiores irregularidades da superfície das partículas e maior número de poros no caso do *Al Black 000*. No entanto, a área de superfície das partículas de alumínio não tem um papel crucial no processo reaccional se este fundir antes de reagir.

2.3.3 Fases Cristalinas Presentes

Analisou-se o *Al Black 000* com o difractómetro de raios-X *Philips PW 1710* (vd. Sec. 2.1.7), utilizando as condições de operação indicadas na Tabela 2.1. A amostra preparou-se como descrito na Sec. 2.2.6 para o óxido de ferro. O difractograma encontra-se na Fig. 2.12.

O padrão de difracção do *Al Black 000* é descrito, em exclusivo, pela fase Al correspondente ao número 04-0787 da base de dados *PDF2* (ICDD, 2000). A fase indexada tem sistema cristalino cúbico e parâmetros de rede $a = b = c = 4.0494 \text{ Å}$. Mais especificamente, as células unitárias dos cristais de alumínio apresentam uma estrutura cúbica de faces centradas (ICDD, 2000, Staley e Haupin, 1992, Thorpe e Whiteley, 1966).

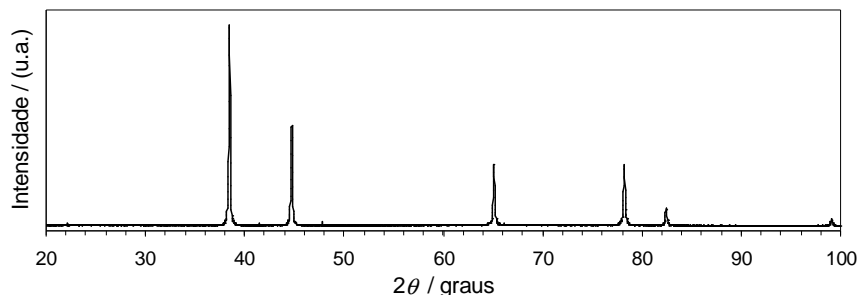


Figura 2.12 Diffractograma de raios-X obtido para o Al Black 000.

2.3.4 Revestimento das Partículas

A oxidação pronta (em ~ 1 hora) e espontânea da superfície das partículas de alumínio durante o processo de produção conduz a filmes finos de alumina que podem ir de 1-2 nm até 10 nm, dependendo da temperatura e das condições de exposição (Aumann *et al.*, 1995, Gromov *et al.*, 2005, Jones *et al.*, 2003, Ramaswamy e Kaste, 2003, Sandén, 1998, Staley e Haupin, 1992, Tepper *et al.*, 1998, Trunov *et al.*, 2005, Wade e Banister, 1973); 5 nm pode ser considerada uma espessura típica. Os filmes são amorfos até uma dada espessura crítica, que depende da orientação cristalográfica do alumínio e da temperatura; depois desta espessura ser excedida, a fase de alumina identificada é $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, estável para pequenos tamanhos de cristal (Al-Abadleh e Grassian, 2003, Kauffman e Adams, 1990, Mantell, 1958, Tepper *et al.*, 1998, Trunov *et al.*, 2005, Wade e Banister, 1973). Esta classifica-se como alumina activada, por ser mais reactiva em relação à fase anidra e inerte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou alumina calcinada (MacZura, 1992, Pearson, 1992, Thorpe e Whiteley, 1966, van Oss, 1968, Wade e Banister, 1973). As aluminas activadas, também denominadas de transição, são higroscópicas e, na presença de humidade, a sua superfície é uma mistura complexa de alumínio, oxigénio e iões hidróxido que se combinam de forma específica criando sítios ácidos e básicos (*vd.* descrição química em Al-Abadleh e Grassian, 2003, e Morterra e Magnacca, 1996). Este aspecto torna-as facilmente solúveis em meios ácidos ou básicos. Os filmes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são, portanto, susceptíveis de serem destruídos pelo ataque da água. Após a destruição deste filme, o alumínio interior fica exposto à oxidação pelo oxigénio do ar ou pela água. Confirma-se experimentalmente que ocorre uma extensa ou completa oxidação do alumínio quando este é exposto a atmosferas húmidas (de ar ou argon) ou a água líquida (Brousseau *et al.*, 2005, Jones *et al.*, 2003, Laritchev *et al.*, 2005, Sandén 1998, Sedoi, 2005). Este fenómeno ocorre em poucas horas e a temperaturas da envolvente relativamente baixas (< 100 °C). É particularmente intenso se as partículas tiverem tamanho muito pequeno, como no caso do alumínio nanométrico. A oxidação do alumínio pela água é uma reacção muito exotérmica, que forma alumina, hidróxido de alumínio e hidrogénio e pode criar condições propícias à ocorrência de explosões hidrogénio-ar (Brousseau *et al.*, 2005, Taylor e Jackson, 1987, Tepper *et al.*, 1998).

Para manter a reactividade do alumínio nas aplicações a que se destina e para garantir a segurança no manuseio e processamento deste material, é importante que este não se degrade durante o armazenamento. É, por isso, comum na área dos materiais energéticos revesti-lo na fase de produção com substâncias que o protejam do ataque da água e do oxigénio do ar. Com o crescente interesse que tem surgido em torno da utilização de alumínio nanométrico em materiais energéticos, e dado que,

neste caso, a percentagem da massa de material correspondente ao filme de alumina na superfície é significativa, têm emergido recentemente estudos que propõem ou testam substâncias para o revestimento do alumínio. Por exemplo, ácido propanóico e ácido pentafluoropropanóico (Bellitto e Russell, 2005), ácido esteárico, ácido oleico, *teflon*, etanol, nitrocelulose, níquel e boro (Gromov *et al.*, 2005), à base de carbono, com formação de carboneto de alumínio (Larichev *et al.*, 2005, Sedoi *et al.*, 2005), e polietileno (Brousseau *et al.*, 2005). Os revestimentos mais utilizados industrialmente têm por base matérias gordas, como o caso do ácido esteárico, o ácido oleico e a estearina (Thorpe e Whiteley, 1966). O mais referido na literatura é o ácido esteárico (Jones *et al.*, 2000, Mantell, 1958, Sparker, 1994, Thorpe e Whiteley, 1966) e é aquele que é usado tradicionalmente na indústria de produção de alumínio para formulações energéticas (Freitas, 2003, Melo Rodrigues, 2005).

O revestimento das partículas de alumínio à base de matérias gordas tem vários objectivos (Conkling, 1996, Gromov *et al.*, 2005, Hahma *et al.*, 1996, Jones *et al.*, 2000, Larichev *et al.*, 2005, Melo Rodrigues, 2005, Taylor e Jackson, 1987). O primeiro e já referido é minimizar a oxidação da superfície do alumínio pelo oxigénio do ar. Deste modo, a camada de alumina que se forma é muito fina ou quase inexistente, garantindo que a massa de alumínio activo para as reacções energéticas não se altera muito no período de armazenamento. O segundo objectivo, mas não menos importante, é a protecção do alumínio do ataque da humidade, minimizando igualmente a sua oxidação e evitando os problemas de segurança já mencionados. Um outro objectivo é tornar o alumínio menos sensível em três vertentes: i) o revestimento cria uma barreira não reactiva entre o alumínio e os oxidantes, quando aquele se encontra incorporado em misturas energéticas; ii) o revestimento, quando as partículas são muito pequenas, propicia um certo grau de agregação destas, reduzindo o risco de explosão de poeiras; iii) o revestimento permite algum isolamento das partículas de alumínio em relação a descargas electrostáticas. Adicionalmente, na mistura e compactação de reagentes, o revestimento reduz o atrito, como um lubrificante (Sutcliffe *et al.*, 2004), permitindo atingir maior eficiência. Por fim, o revestimento, à semelhança dum fuel, permite acrescentar alguma energia no processo de combustão.

O carbono aderente na superfície das partículas de alumínio negro pode limitar a oxidação do alumínio pelo ar, mas não o protege eficazmente do ataque da água. Estudos com aluminios revestidos à base de carbono demonstram isso (Sedoi *et al.*, 2005, Larichev *et al.*, 2005). Nestes revestimentos é comum encontrar carboneto de alumínio (Al_4C), resultante do aquecimento do alumínio com carbono em atmosferas pobres em ar (tal como na produção de alumínio negro) (Staley e Haupin, 1992, Wade e Banister, 1973). O carboneto de alumínio presente nas superfícies carbonadas do alumínio pode reagir exotermicamente com a água, formando hidróxido de alumínio e metano. Sendo assim, é crucial o revestimento das partículas de alumínio negro com matérias gordas.

Os ácidos carboxílicos de cadeias longas (ácidos gordos), como o ácido esteárico ($C_{17}H_{35}COOH$), têm a particularidade de concentrar na mesma molécula uma parte hidrofóbica, que é a cadeia de hidrocarboneto, e uma parte hidrofílica, constituída pelo grupo ácido (Holler, 1996). Na presença de água, os grupos ácidos interagem com esta, ficando a parte hidrofóbica da molécula entre estes e a superfície do alumínio. Como as cadeias são longas e lineares, este fenómeno garante um certo distanciamento entre as moléculas de água e a superfície do alumínio.

Na ficha de controlo de qualidade do *Al Black 000* vêm indicados valores para as percentagens mássicas de Fe, Cu, Si, Mn, Mg, Zn e Ca. Estes variam entre 0.001 % e 0.004 %, com excepção do ferro que corresponde a 0.24 %. A contaminação do alumínio por estes elementos resulta do facto de

este ser produzido a partir de alumina de qualidade metalúrgica, que contém percentagens residuais de óxidos destes elementos (Staley e Haupin, 1992). É dado também na mesma ficha um teor de humidade menor que 0.01 % e uma percentagem de matérias gordas de 0.18 %. A soma de todos os valores é pouco inferior a 0.5 %. Como a pureza indicada para este reagente é 89.3 %, o restante para os 100 % é atribuído à presença de alumina e carbono no material.

Utilizou-se o microscópio electrónico de varrimento (*vd.* Sec. 2.1.1) na tentativa de observar o revestimento de matérias gordas nas partículas de alumínio. Considerou-se que, sendo o alumínio bom condutor ao contrário do revestimento, o último poderia observar-se, desde que tivesse espessura apreciável, como uma auréola de tonalidade mais clara no perímetro das partículas seccionadas, pois na zona do revestimento haveria maior concentração de electrões. Para isso envolveram-se partículas de *Al Black 000* numa cola de base epóxido (*Nural 23*), a frio, e deixou-se polimerizar este preparado durante alguns dias. Poliu-se depois o mesmo, utilizando lixas de carboneto de silício sucessivamente mais finas (até granulometria 2500). A preparação foi colocada no suporte do microscópio, revestida com um filme de cobre (como descrito para o óxido de ferro – Sec. 2.2.1) e analisada com os seguintes parâmetros de operação: tensão de aceleração dos electrões – 5 kV; nível de corrente – 12 μ A; distância de trabalho – 19 mm. A Fig. 2.13 apresenta uma das melhores imagens obtidas.

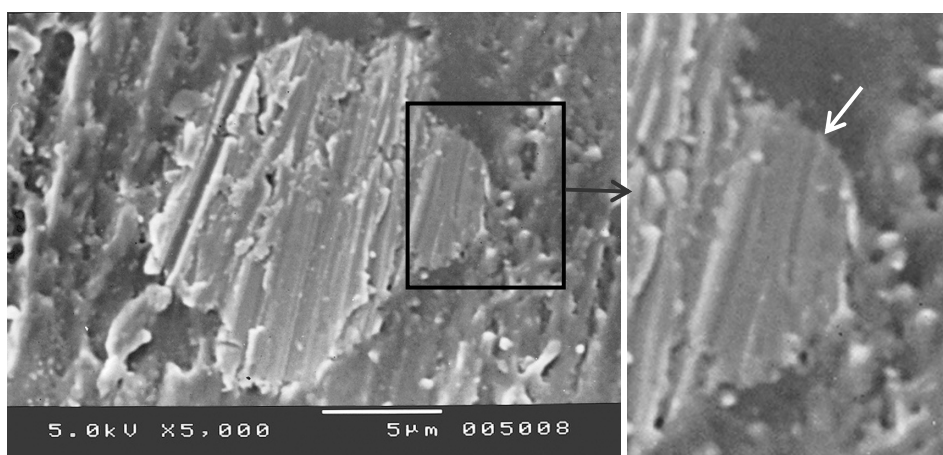


Figura 2.13 Imagem de partícula de *Al Black 000* seccionada, obtida no microscópio electrónico de varrimento, com ampliação de x5000. Vista de pormenor à direita.

Verifica-se que o polimento foi insuficiente, pois notam-se os riscos na superfície do metal. No entanto, a decisão de não realizar um polimento mais fino, com pasta de diamante, foi tomada tendo em consideração que seria necessário juntar um lubrificante à base de hidrocarbonetos durante o polimento que, provavelmente, dissolveria o revestimento. Os sulcos que se observam na superfície da cola circundante da partícula foram aparecendo no decorrer da análise, por efeito do bombardeamento de electrões. Os contornos dos riscos e dos sulcos são mais claros devido ao contraste de inclinação. Nos bordos da partícula, em locais mais nítidos (*vd.* seta a branco), nota-se um ligeiro contorno mais claro. Este parece ser realmente originado pelo revestimento de matérias gordas, mas poderá eventualmente ter a contribuição do filme de alumina, uma vez que esta também não é condutora. Não é possível resolver a espessura do revestimento nem indicar se este está presente em toda a superfície da partícula. Gromov *et al.* (2005) observaram, por microscopia electrónica de transmissão, partículas

de alumínio com revestimentos orgânicos (ácidos esteárico e oleico, nitrocelulose, etanol e *teflon*) e verificaram que as espessuras destes variavam muito de partícula para partícula e até na superfície de cada partícula. Concluíram que, geralmente, os revestimentos não eram muito espessos, mas o filme de alumina em partículas revestidas era mais fino, por vezes até não visível.

Utilizou-se a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para obter mais informação acerca do revestimento das partículas. O espectrómetro usado foi o descrito na Sec. 2.1.5. Analisaram-se as partículas do *Al Black 000* no dispositivo *MK II Golden Gate™*, após secagem em estufa de vácuo (*WTB Binder VD 23/53/115*), a 70 °C e a 1 Pa, durante três dias. Para obter uma maior concentração de revestimento, realizaram-se lavagens sucessivas do alumínio negro com metanol e depois secou-se o resíduo do líquido de lavagem. Este resíduo foi também analisado por espectroscopia de infravermelho e no mesmo dispositivo de amostras. Antes de apresentar e discutir os resultados destas análises interessa detalhar um pouco o procedimento de lavagem do alumínio.

Selecionou-se o metanol para solubilizar o revestimento depois de testar também outros solventes, nomeadamente tolueno, acetona e éter dietílico. O metanol foi o único solvente dos testados que apresentava vestígios de gordura, mesmo após centrifugação. Como estes vestígios se concentravam na superfície e na interface vidro-solvente, desde logo se pensou que o revestimento seria um ácido carboxílico. Tomando o ácido esteárico como referência (por ser o mais usado), procuraram-se dados de solubilidade para este. De facto, este ácido é razoavelmente solúvel em metanol (Mirmehrabi, 2003) e a solubilidade aumenta muito com a temperatura a partir dos 20 °C. No processo de solubilização, o grupo ácido estabelece pontes de hidrogénio com o metanol e a parte apolar da molécula é repelida do seio do solvente. Deste modo, as moléculas do ácido concentram-se na superfície, formando ilhas de soluto de tom cinzento escuro azulado.

As lavagens do alumínio foram efectuadas em 5 balões de diluição, cada um com ~ 0.5 g de alumínio e 10 cm³ de metanol (99 % puro), imersos num banho a 30 °C. Em cada balão realizaram-se seis lavagens sucessivas (ponto em que o solvente já não escurecia), espaçadas de ~ 24 horas. Os balões com o alumínio lavado e o recipiente com o solvente extraído dos balões foram colocados na estufa a 50 °C até se obter peso constante. Foi utilizada uma balança *Scaltec SBC 31*, com precisão de 0.0001 g. O alumínio, após a lavagem e secagem, tinha uma cor ligeiramente mais clara, mas conservava o seu aspecto negro. A diferença de peso média registada para o alumínio foi de 0.70 %, mas a variação entre balões foi larga – de 0.33 % a 1.49%. O valor obtido está acima do indicado na ficha técnica para as matérias gordas. A remoção de partículas de alumínio muito pequenas durante a extracção do solvente contribuiu certamente para esta diferença e para a larga variação de valores.

A Fig. 2.14 apresenta os espectros de infravermelho registados nas análises às partículas de *Al Black 000* e ao resíduo obtido por secagem do solvente extraído nas lavagens descritas acima. Conclui-se que os espectros são muito semelhantes e não possuem bandas de vibração bem definidas. Isto pode explicar-se pela pequena massa de revestimento no alumínio e também no resíduo analisado. Porém, uma análise minuciosa dos dois espectros pode dar alguma informação sobre o revestimento.

Nos espectros da Fig. 2.14 existem duas bandas de vibração largas localizadas em 600-800 cm⁻¹ e 800-1000 cm⁻¹. A primeira é mais atenuada no espectro (b) e tem um pico definido no espectro (a) em 670 cm⁻¹. O centro da segunda surge algo desviado para a direita no espectro (b) (~ 950 cm⁻¹) em relação ao espectro (a) (~ 870 cm⁻¹). As gamas 500-750 cm⁻¹ e 750-900 cm⁻¹ são características de vibrações da ligação Al-O em compostos que têm simultaneamente ligações com átomos de alumínio

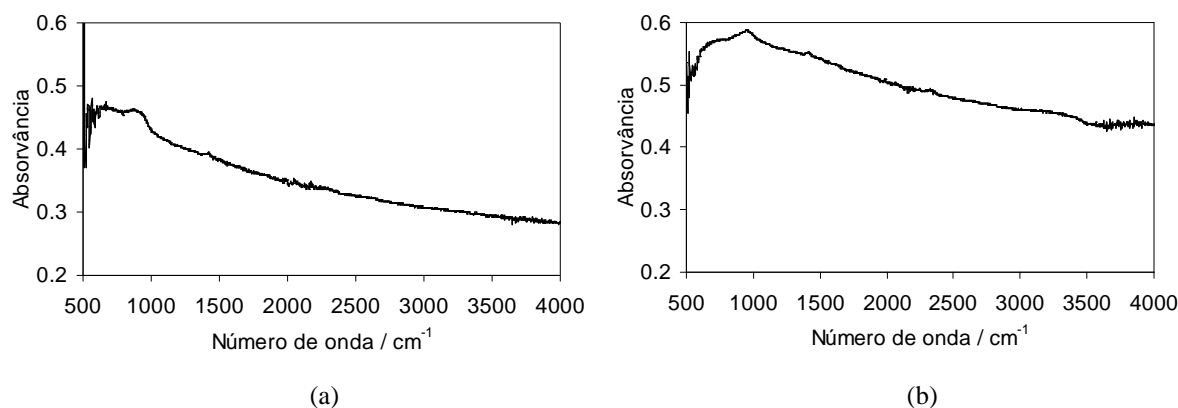


Figura 2.14 Espectros de infravermelho com transformada de Fourier obtidos na análise de (a) partículas de *Al Black 000* e de (b) resíduo da secagem do solvente extraído na lavagem do *Al Black 000*.

em posições octaédricas e tetraédricas, como nas aluminas de transição (Morterra e Magnacca, 1996, Pecharromás *et al.*, 1999, Voll *et al.*, 2002). A γ - Al_2O_3 tem um padrão de absorção entre 600 e 1000 cm^{-1} parecido com o observado no espectro (a), mas a banda de maior número de onda é geralmente menos intensa que a de menor número de onda (Morterra e Magnacca, 1996, Pecharromás *et al.*, 1999). Pode concluir-se, por um lado, que as partículas de alumínio têm um filme de alumina na sua superfície, apesar do revestimento e, por outro, que a banda de maior número de onda tem a acumulação de outra absorção. Esta última conclusão é corroborada pelo deslocamento e pela maior intensidade da banda em maior número de onda em (b), que corresponde à amostra onde o revestimento se encontra em maior concentração. A hipótese de esta absorção adicional pertencer a ligações Al-C do composto Al_4C é improvável, tendo em consideração o espectro de infravermelho obtido por Nandy *et al.* (2006) para amostras com este composto. A absorção adicional pode corresponder à presença de um ácido carboxílico, pois a 920 cm^{-1} ocorre a vibração de deformação do grupo $-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ em dímeros de ácidos carboxílicos (Becker *et al.*, 1997).

Observa-se um pequeno pico evidente em $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$. Este encontra-se na gama característica da vibração de deformação (1400-1470 cm^{-1}) dos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$ de hidrocarbonetos saturados ou fragmentos de hidrocarbonetos (Becker *et al.*, 1997). Depois surgem alterações muito ténues nas curvas entre 1500 e 1650 cm^{-1} , que se devem certamente a alguma humidade residual nas amostras (*vd.* Sec.2.1.5). Esta deve ser desprezável em (a), dado que não se observa a outra banda correspondente à vibração de valência da ligação O-H da água (na presença de pontes de hidrogénio) entre 3200 e 3600 cm^{-1} . Em (b) existe uma bossa ligeira entre 3300 e 3500 cm^{-1} que pode explicar-se por uma presença de humidade na amostra de resíduo maior relativamente à amostra do alumínio, por a primeira ter sido seca apenas na estufa sem vácuo. No entanto pode também ter sido originada pela presença residual de metanol, que apresenta vibrações semelhantes à água nesta região se se estabelecerem pontes de hidrogénio entre as moléculas do álcool (Becker *et al.*, 1997). Aparecem ainda outras alterações ligeiras entre 1650 e 1800 cm^{-1} . Estas podem corresponder à vibração de valência da ligação C=O entre 1700 e 1760 cm^{-1} , típica em ácidos carboxílicos saturados (Becker *et al.*, 1997). Dentro do contexto dos ácidos carboxílicos, a única explicação que se encontra para as oscilações nas curvas entre 1980 e 2200 cm^{-1} é a vibração de valência do grupo $-\text{C}=\text{C}=\text{O}$, que ocorre entre 2000 e 2270 cm^{-1} ; este grupo pode ter estado presente se o ácido carboxílico perdeu moléculas de

água (Becker *et al.*, 1997). Nesse caso, deveriam observar-se outras bandas características entre 1720 e 1780 cm^{-1} e entre 1780 e 1840 cm^{-1} , típicas de anidridos de ácidos carboxílicos. A existência destas nos espectros não se pode rejeitar, uma vez que existe absorção nesta região, como referido atrás. O pequeno pico que aparece no espectro (b) na gama 2330-2360 cm^{-1} é resultante da interferência do CO_2 (*vd.* Sec. 2.1.5). Finalmente, as variações presentes em ambas as curvas a partir de 3600 cm^{-1} são características de vibrações de valência do grupo –O-H, não ligado por pontes de hidrogénio, por exemplo em ácidos, álcoois, *etc.* (Becker *et al.*, 1997). Podem atribuir-se estas variações à presença de um ácido carboxílico, no caso do espectro (a), e, cumulativamente, de metanol, no caso do espectro (b). É possível que também correspondam a vibrações de grupos –O-H adsorvidos no filme de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Morterra e Magnacca, 1996).

Tendo em consideração a baixa definição das bandas nos espectros analisados, é difícil afirmar peremptoriamente que o revestimento de matérias gordas do *Al Black 000* é um ácido carboxílico. No entanto, pela análise feita, é possível dizer que os espectros apresentam sinais coerentes da presença deste tipo de compostos. Bellito e Russell (2005) concluíram que a interacção de ácidos carboxílicos com a superfície do alumínio resultavam na perda do hidrogénio do grupo ácido e formação de carboxilatos. As bandas características das vibrações de valência da ligação CO em grupos -COO^- ocorrem em 1300-1400 cm^{-1} e 1560-1610 cm^{-1} (Becker *et al.*, 1997). Da observação da Fig. 2.14, pode dizer-se que é possível a existência da segunda banda nos espectros, mas é improvável a existência da primeira se esta não apresentar deslocamento. De acrescentar ainda que a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ detectada não foi observada na difracção de raios-X, certamente pelo seu carácter pouco cristalino, o qual é resultante da espessura muito reduzida do filme de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na superfície do alumínio.

2.4 Misturas Termite Constituídas por Via Seca

Sendo um dos objectivos deste trabalho o estudo da influência da proporção dos reagentes na combustão das misturas termite (*vd.* Sec. 1.5), planearam-se cinco misturas termite por via seca. Uma, considerada estequiométrica, obedeceu à proporção de reagentes definida na reacção 1.2. As restantes foram calculadas para terem excesso de alumínio, com incrementos sucessivos de 2.5 % em massa da quantidade de alumínio relativamente à mistura estequiométrica, até um acréscimo máximo de 10 %. Este planeamento baseou-se nas seguintes considerações: i) com base na termodinâmica, a maior eficiência em termos de libertação de calor (maior temperatura adiabática) corresponde à mistura estequiométrica, pois o calor libertado pela reacção não é disperso no aquecimento de reagentes em excesso ou subprodutos; ii) o reagente alumínio é o menos estável no armazenamento, sendo provável que tenha uma menor pureza que a indicada pelo fabricante; iii) todas as reacções, e em especial as mais rápidas, têm sempre uma fracção de reagentes não convertida, mesmo que pequena; assim, experimentalmente, a maior eficiência de libertação de calor ocorrerá em misturas termite com algum excesso de alumínio, sendo de esperar que estas tenham também uma maior velocidade de combustão.

Em teoria prevêem-se máxima libertação de energia, velocidade de combustão máxima e maior facilidade de ignição para misturas estequiométricas de sistemas heterogéneos condensados, o que se

verifica também a nível experimental (Conkling, 1996, Makino, 2001, Moore e Feng, 1995a). Contudo, foram reportadas experiências em que este comportamento não se observou (Bowen e Derby, 1995, *vd.* Takacs, 2002). No caso da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, Plantier *et al.* (2005) obtiveram, com reagentes nanométricos, velocidades de combustão máximas para misturas com excesso de alumínio (normalmente 1 Fe_2O_3 : ~ 3 Al, e até 1 Fe_2O_3 : 6.8 Al). Sarangi *et al.* (1996) também concluíram que a reacção termite ocorria de forma mais completa em misturas com largo excesso de alumínio (1 Fe_2O_3 : 8 Al), com base no calor libertado em ensaios de análise térmica. Em ambos os casos, a quantidade de alumínio dada pode não ser apenas a consumida na reacção de termite. No primeiro caso, o óxido de ferro das misturas em que não fizeram pré-tratamento térmico era na realidade um óxido/hidróxido de ferro. Além disso, a baixa granulometria do alumínio e a baixa densidade e o não confinamento das amostras usadas podem ter conduzido à oxidação de parte do alumínio pelo oxigénio do ar. No segundo caso, os autores verificaram que uma grande fracção do alumínio era oxidada pelo oxigénio da atmosfera da análise térmica. De facto, como é referido em Conkling (1996), a velocidade de combustão nem sempre é máxima para as misturas estequiométricas porque é uma função complexa de outros factores, nomeadamente a granulometria dos reagentes, o grau de mistura e de compactação e a condutividade térmica das misturas. Em misturas com metais, como no presente caso, um excesso do metal em relação à estequiometria pode melhorar a transferência de calor por condução no seio da mistura e aumentar até certa medida a velocidade de combustão.

A Tabela 2.6 apresenta a designação e composição das misturas termite planeadas e efectivamente constituídas. A riqueza é definida pela razão molar entre o “oxigénio necessário para a oxidação do alumínio existente a Al_2O_3 ” e o “oxigénio presente no Fe_2O_3 da mistura”. Permite ter uma medida adimensional do excesso de alumínio em termos molares, tendo como referência a reacção 1.2. A denominação das misturas teve por base o seu tipo e a sua riqueza (omitindo o separador decimal para simplificar). Por exemplo, T127 é a mistura Termite com riqueza 1.27. A massa volúmica teórica máxima foi calculada pelo inverso do somatório das razões das fracções mássicas dos constituintes da mistura pelas suas massas volúmicas, considerando a condição limite de ausência de vazios, conforme descrito em Dobratz (1981).

Tabela 2.6 Composição e massa volúmica teórica máxima das misturas termite preparadas por via seca.

Mistura	Fe_2O_3 <i>Bayferrox 180</i> Pureza = 96 % (% em massa)	Al <i>Black 000</i> Pureza = 89.3 % (% em massa)	Composição efectiva Fe_2O_3 : Al ^(a) (% em massa)	Composição efectiva Fe_2O_3 : Al ^(a) (mol)	Riqueza	Massa volúmica teórica máxima, TMD ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
T100	73.35	26.65	74.74 : 25.26	1 : 2.00	1.00	4105
T112	71.03	28.97	72.50 : 27.50	1 : 2.24	1.12	4039
T127	68.46	31.54	70.00 : 30.00	1 : 2.54	1.27	3967
T142	65.89	34.11	67.50 : 32.50	1 : 2.85	1.42	3899
T159	63.34	36.66	65.00 : 35.00	1 : 3.19	1.59	3833

(a) Com dedução das impurezas.

Após pesagem e adição dos reagentes para cada mistura (usando uma balança *Mettler PM 30-K*; precisão de 0.001 kg), o processo de mistura decorreu durante 24 horas num misturador de tambor

cilíndrico, com rotação de topo a topo e inclinação do tambor em relação à vertical. Esta inclinação permite melhorar o grau de mistura dos sólidos (Clump, 1967). Findo o tempo de mistura, e com o intuito de desfazer os aglomerados formados, colocou-se a mistura numa batedeira industrial *Kenwood*, a baixa velocidade de rotação, durante 30 minutos. Cada mistura foi preparada numa quantidade considerada suficiente (≥ 250 g) para as necessidades de todas as experiências a realizar neste trabalho, para eliminar eventuais efeitos provocados por diferenças no processo de mistura.

Nas misturas constituídas por via seca podem surgir heterogeneidades na distribuição dos componentes da mistura (grau de mistura pobre) devidas a fenómenos de segregação e aglomeração (Clump, 1967, Moore e Feng, 1995a). Estas conduzem, geralmente, a limitações na extensão da reacção que originam variações na propagação da frente de combustão e nos produtos resultantes. Um elevado grau de mistura é, portanto, sempre desejável nos sistemas heterogêneos condensados.

Observou-se o grau de mistura das misturas termite, em várias localizações dos recipientes que as continham, utilizando o microscópio óptico *Nikon Optiphot HFX-II* (vd. Sec. 2.1.1). Na Fig. 2.15(a) apresenta-se uma fotomicrografia ilustrativa destas observações, após conversão para tons de cinzento. Nesta usou-se a mistura T159, com o material a seco, e utilizou-se o filtro de luz. A Fig. 2.15(b) resulta de um ajuste do contraste da Fig.2.15(a), para evidenciar os pontos mais claros. Estes correspondem a pontos de brilho das partículas de alumínio. O fundo cinzento é composto pelo óxido de ferro e por partículas de alumínio nele envolvidas ou que não apresentavam brilho significativo.

Em todas as observações realizadas não se notaram diferenças significativas no grau de mistura das diversas misturas, nem para amostras retiradas em diferentes locais dos recipientes. Em geral, verificou-se boa distribuição do alumínio na matriz de óxido de ferro.

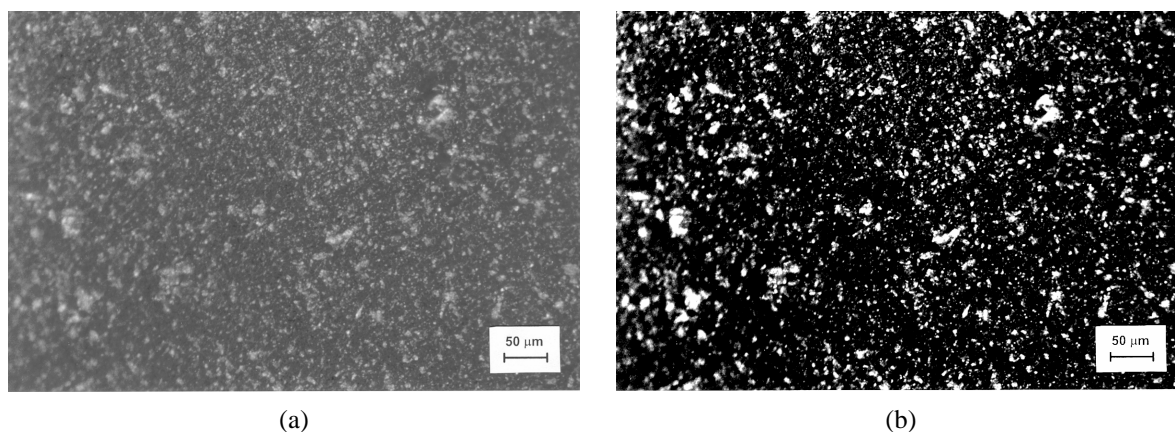


Figura 2.15 Fotomicrografia típica obtida na observação do grau de mistura das misturas termite: (a) após conversão para tons de cinzento e (b) após tratamento de imagem para evidenciar a distribuição de pontos claros.

Caso da mistura T159 com ampliação de x10.

Frolov *et al.* (1991) e Frolov e Pivkina (1993) concluíram que a combustão de misturas binárias (Ni/Al, Zr/Al e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$) em sistemas desordenados de três dimensões é otimizada quando o componente em menor quantidade se encontra numa percentagem volumétrica maior que 16 ± 3 %. Abaixo deste limite a continuidade da frente de reacção fica comprometida e podem surgir regiões da mistura em que o componente minoritário fique isolado do processo de combustão. É essencial ter em atenção este limite no caso em que o componente minoritário é o combustível, pois é deste que

depende a libertação de calor. O alumínio, além de ser o combustível das misturas termite, é também o composto com maior condutividade térmica, tendo grande relevância para a transferência de calor por mecanismos de contacto a conectividade da sua matriz. O limite acima pode tomar valores menores quando o componente minoritário funde abaixo da temperatura de combustão, como se espera para o alumínio. Para verificação, calculou-se a percentagem volumétrica do alumínio para a mistura termite mais pobre em alumínio, obtendo-se 40.5 %, valor muito superior aos 16 % indicados na literatura.

2.5 Xerogel de Óxido/Hidróxido de Ferro(III) Obtido por Tecnologia Sol-Gel

Com o objectivo de compor misturas termite com óxido de ferro nanométrico, estudou-se em primeiro lugar a síntese de óxido de ferro por tecnologia sol-gel sem a presença de alumínio. Este estudo deu origem a uma publicação de Durães *et al.* (2005a). No entanto, após a elaboração deste artigo, teve-se acesso a um número significativo de trabalhos de outros autores, pois verifica-se actualmente um forte interesse por este assunto na literatura. Assim, a descrição/discussão que se faz nesta secção é complementar do artigo referido. Dado que nele se demonstrou que o composto de ferro formado continha também grupos OH na sua constituição (*vd.* Sec. 2.5.4), adoptou-se a designação de “óxido/hidróxido de ferro” para este composto.

O processo sol-gel é uma via simples e demonstrada na literatura para a síntese de óxidos metálicos nanoestruturados. Conforme ilustrado na Fig. 2.16 e descrito, por exemplo, por Gash *et al.* (2000), Livage *et al.* (1988) e Plantier *et al.* (2005), em termos gerais, o processo baseia-se na hidrólise e condensação de precursores moleculares em solução, originando um “sol” estável de partículas nanométricas (1-100 nm); por condensação adicional e polimerização inorgânica forma-se uma rede tridimensional sólida do óxido de metal com o líquido remanescente da solução nos interstícios, o que se designa por gel (ou *wet-gel*). A secagem evaporativa do gel ao ar ambiente ou em estufa, à pressão atmosférica ou em vácuo, conduz à formação de um xerogel. Este é um material poroso, de densidade moderada e com área de superfície específica elevada (50-500 m²·g⁻¹). A extracção do líquido do gel por fluidos supercríticos dá origem a um sólido de porosidade muito elevada apelidado de aerogel. Este é mais poroso que o xerogel, dado que na extracção por fluidos supercríticos não estão presentes as tensões superficiais da interface líquido-vapor que provocam a contracção dos poros do material na secagem evaporativa. Consequentemente, os aerogéis apresentam uma elevada área de superfície específica (100-1000 m²·g⁻¹) e uma densidade muito baixa.

Gash, Hrubesh, Simpson, Tillotson e colaboradores (Clapsaddle *et al.*, 2003, 2005, Gash *et al.*, 2000, 2001, 2003, Plantier *et al.*, 2005, Tillotson *et al.*, 2001, 2002) propuseram, patentearam e têm investigado uma química sol-gel promissora para a obtenção de óxido de ferro nanométrico e também de nanocompósitos energéticos de óxido de ferro/alumínio. Um dos seus procedimentos experimentais foi adoptado neste trabalho. Basicamente, dissolve-se o precursor Fe(NO₃)₃·9H₂O em etanol e depois adiciona-se óxido de propileno para promover a formação do gel de óxido de ferro. Alguns instantes antes da formação do gel, o alumínio pode ser adicionado de modo a ficar retido na estrutura do gel.

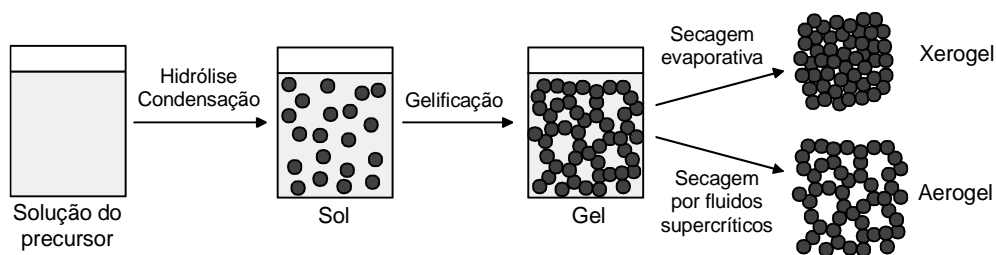


Figura 2.16 Esquema do processo sol-gel e formação de xerogéis e aerogéis (adaptado de Plantier *et al.*, 2005).

Na seleção do sistema químico anterior teve-se em atenção o tempo de formação do gel, designado por tempo de gelificação. Este define-se como o intervalo entre a adição do agente promotor da gelificação (neste caso, óxido de propileno) e o momento em que a solução deixa de fluir – ponto de gel. O tempo de gelificação depende das condições de operação, nomeadamente do tipo e quantidades de precursor, solvente e agente de gelificação, da temperatura e nível de agitação da solução e da geometria do recipiente que a contém. O efeito do tipo e quantidade dos intervenientes químicos no tempo de gelificação encontra-se bem documentado em Gash *et al.* (2000, 2001, 2003), Talantsev *et al.* (2005) e Tillotson *et al.* (2002). Clapsaddle *et al.* (2003) concluíram, a partir dos seus resultados de formação de nanocompósitos de óxido de ferro(III)/silica por sol-gel, com óxido de ferro como fase maioritária, que menores tempos de gelificação conduzem a menores tamanhos médios de partícula. No presente trabalho considerou-se que um tempo de gelificação de cerca de um minuto seria um bom compromisso para promover a formação de partículas de óxido de ferro tão pequenas quanto possível e acautelar eventuais dificuldades experimentais na mistura do alumínio. O tempo de gelificação para o sistema químico adoptado é 1.2-1.5 min, quando a razão molar óxido de propileno/Fe é 11. A diminuição desta razão leva a um aumento do tempo de gelificação, não se formando o gel quando é inferior a 6. Selecionou-se, então, uma razão de 11. O papel dos intervenientes químicos no processo de gelificação será descrito em detalhe na Sec. 2.5.1.

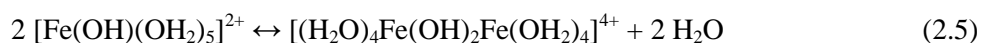
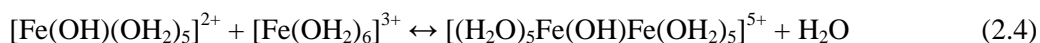
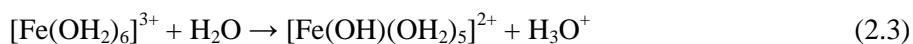
Apesar de os xerogéis de óxido de ferro/alumínio (com base no mesmo sistema químico aqui adoptado e com alumínio de tamanho médio 6 μm ou ~ 30 nm) se terem revelado menos sensíveis à ignição térmica e por impacto do que os aerogéis equivalentes (Tillotson *et al.*, 2001), neste trabalho apenas se apresentam resultados relativos à síntese e teste de xerogéis. A razão para esta escolha teve apenas a ver com a maior simplicidade e disponibilidade do equipamento necessário para secagem dos xerogéis. Entretanto encontra-se em estudo a formação e teste de aerogéis, com o sistema $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ /etanol/óxido de propileno, numa instalação de extracção por fluidos supercríticos, utilizando CO_2 como solvente de extracção. Embora já se conheçam alguns resultados deste estudo, optou-se por não os incluir neste documento e os mesmos serão publicados num futuro próximo.

O conteúdo das secções seguintes refere-se à síntese de géis e xerogéis de óxido/hidróxido de ferro sem a presença de alumínio.

2.5.1 Química da Síntese do Gel de Óxido/Hidróxido de Ferro

No processo de gelificação com o sistema $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ /etanol/óxido de propileno o pH da solução varia na região ácida (Gash *et al.*, 2001, 2003).

A hidrólise do íon Fe(III) em soluções aquosas de baixo pH, com posterior precipitação ou polimerização inorgânica, encontra-se bem documentada na literatura (p. ex. em Dousma e Bruyn, 1976, Flynn, 1984, Knight e Sylva, 1974, e particularmente em Livage *et al.*, 1988). O mecanismo geralmente aceite é (Gash *et al.*, 2001, Livage *et al.*, 1988):



A formação de íões hidroxó-aquo de Fe(III), pela reacção 2.3, pode ser induzida por termohidrólise do íon hexa-aquo de Fe(III) ou por adição de um aceitador de protões, nomeadamente uma base ou um oxidante. A necessidade de íões hexa-aquo de Fe(III) para se dar o processo químico descrito, justifica a existência de um número mínimo de equivalentes de água na solução para que ocorra a gelificação. No caso estudado este número é 6, isto é, $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe} \geq 6$ (Gash *et al.*, 2001).

Após a formação de íões hidroxó-aquo de Fe(III), podem ocorrer dois mecanismos subsequentes de condensação: i) *olation*, envolvendo a formação de pontes hidróxido entre átomos de ferro – reacções 2.4 e 2.5; ii) *oxolation*, envolvendo a formação de pontes óxido entre átomos de ferro – reacção 2.6. Aumentando progressivamente o pH ou a temperatura do sistema, ocorrem hidrólises e condensações dos dímeros e assim sucessivamente, formando-se rapidamente oligómeros gelatinosos por polimerização inorgânica. Se este mecanismo se der extensamente produzem-se géis monolíticos, nos quais não é conhecida a proporção relativa de ligações hidróxido e óxido.

Os géis de óxidos de metais de transição são na realidade materiais difásicos, formados por uma fase sólida que tem no seu interior uma mistura líquida de solvente, anião do sal, agente de gelificação e os possíveis produtos de combinação destes. A fase constituinte da rede sólida depende das condições de operação. Os factores que têm maior efeito no tipo de fases formadas, além do tipo de compostos utilizados, são o pH, a sua velocidade de variação e a temperatura. O tempo de gelificação está relacionado com a velocidade de aumento do pH, sendo tanto menor quanto maior for esta. A velocidade de aumento do pH depende essencialmente da reactividade do agente que promove a gelificação e da sua quantidade.

Foi referido por Flynn (1984) que o Fe(III) em condições ácidas tem coordenação octaédrica, ou seja, pode representar-se a vizinhança do ferro na rede sólida de forma simplificada como $\text{Fe}(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$. Estas unidades do gel contactam entre si através dos vértices e arestas do octaedro, formando uma estrutura tridimensional, normalmente amorfa. Outros autores argumentaram que parte dos átomos de ferro pode ter coordenação tetraédrica (Janney *et al.*, 2000, *vd.* Livage *et al.*, 1988).

À temperatura ambiente, Livage *et al.* (1988) descreveram a formação de um policatión com composição média $[\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_4]_n^{2n+}$ ($n \approx 25$), partículas esféricas de 2-4 nm e cor vermelha acastanhada. Diversos autores apontaram fases designadas por ferrihidrite, como constituintes dos géis obtidos a partir de soluções de nitrato ou cloreto de ferro na região ácida (Cornell e Schwertmann (*vd.* Loan *et al.*, 2006), Fuertes, 2005, Gash *et al.*, 2003, Nègre *et al.*, 2004, Schwertmann *et al.*, 1999). Estas fases são pouco cristalinas, metastáveis e muito hidratadas. Existem muitas similares, sendo as

mais comuns a ferrihidrite de duas linhas e a ferrihidrite de seis linhas; esta designação é estabelecida de acordo com o número de picos observados por difração de raios-X (Loan *et al.*, 2006, Janney *et al.*, 2000, Murad, 1998, Schwertmann *et al.*, 1999). Só a ferrihidrite de seis linhas se encontra indexada na base de dados *PDF2* (ICDD, 2000), sob a fórmula $\text{Fe}_3\text{O}_7(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Outras fórmulas equivalentes aparecem na literatura, como $5\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}_{10}\text{O}_6(\text{OH})_{18}$, revelando um conhecimento pobre acerca da estrutura química do composto. A ferrihidrite é constituída por nanopartículas esféricas (1-7 nm), fortemente ligadas, constituindo agregados de tamanho micrométrico. Cornell e Schwertmann (*vd.* Gash *et al.*, 2003, *vd.* Loan *et al.*, 2006, Schwertmann *et al.*, 1999) concluíram que existe um pH crítico a partir do qual a formação de óxido/hidróxido de ferro amorfo, na forma de ferrihidrite, é favorecida em vez de fases cristalinas de menor peso molecular. Além disso, se o aumento de pH for rápido, que é o caso deste trabalho, forma-se preferencialmente a ferrihidrite de duas linhas; se for lento forma-se a de seis linhas. As diferenças estruturais entre as duas fases não se encontram bem estabelecidas (*vd.* Janney *et al.*, 2000, *vd.* Murad, 1998, *vd.* Schwertmann *et al.*, 1999); foi sugerido por alguns autores que a principal diferença seria o tamanho do domínio de difração coerente, sendo de 2-4 nm e de 5-6 nm para as fases de duas e de seis linhas, respectivamente; outros defendem que existem diferenças mais significativas. A ferrihidrite de duas linhas tem uma estrutura bidimensional bem definida e uma estrutura tridimensional com pouca periodicidade; a sua estrutura cristalina pode descrever-se pela co-existência dos modelos cúbico e hexagonal no material (Janney *et al.*, 2000). A desidratação da ferrihidrite pode originar $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite) (Fuentes, 2005) ou $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ (goetite) seguida de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Loan *et al.*, 2006, Schwertmann *et al.*, 1999, Wolf *et al.*, 2002), por aumento de temperatura ou variações de pH.

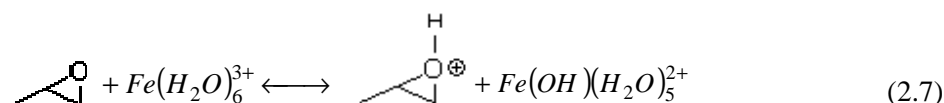
Alguns autores identificaram oxihidróxidos de ferro nos géis ou precipitados gelatinosos obtidos, geralmente após secagem (ou envelhecimento) destes a temperaturas inferiores a 100 °C e por períodos diversos de tempo. Nomeadamente, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ (Dousma e Bruyn, 1976, Flynn, 1984, Knight e Sylva, 1974, *vd.* Livage *et al.*, 1988, Liu *et al.*, 1997, Santilli *et al.*, 1990), $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ (lepidocrocite) (Flynn, 1984, Knight e Sylva, 1974) e $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$ (acaganeíte) (Cornell e Giovanoli, 1990, Gash *et al.*, 2003, Knight e Sylva, 1974, *vd.* Livage *et al.*, 1988). Enquanto as duas primeiras fases foram encontradas em sistemas cujo sal de ferro utilizado era nitrato, perclorato ou cloreto de ferro, a última foi encontrada apenas em sistemas em que o sal de ferro era cloreto ou perclorato de ferro. Além disso, a formação da fase $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ parece ser favorecida quando a velocidade de aumento de pH é elevada, sendo a formação das outras duas fases propiciada por velocidades menores (Gash *et al.*, 2003, Knight e Sylva, 1974). Em todos os casos, observou-se uma cristalinidade baixa destas fases. A fase $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (bernalite) foi sugerida como constituinte dos produtos sólidos amorfos obtidos em alguns trabalhos (Ayyub *et al.*, 1988, Livage *et al.*, 1988, Santilli *et al.*, 1990). Esta e a fase $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$ são fases pouco estáveis e, portanto, muito raras (Murad, 1998, Stolzenberg, 1995).

A fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ também foi detectada como produto em sínteses a partir de soluções de nitrato ou cloreto de ferro, tendo-se apresentado amorfa (Takahashi *et al.*, 1991) ou com baixa cristalinidade após tratamentos térmicos até cerca de 300 °C (Ayyub *et al.*, 1988, Bersani *et al.*, 1999, Ichianagi e Kimishima, 2002, Kojima *et al.*, 1997). No entanto, a formação desta fase está mais associada a sistemas que incluem iões Fe^{2+} e está intimamente ligada com a presença de Fe_3O_4 (magnetite) (*vd.* Livage *et al.*, 1988). Ainda com base em soluções de nitrato ou cloreto de ferro, observou-se a formação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em alguns estudos, mas em todos se recorreu a tratamentos térmicos dos géis e

precipitados a temperaturas de 100 a 300 °C (Ayyub *et al.*, 1988, Dousma e Bruyn, 1976, Flynn, 1984, *vd. Livage et al.*, 1988, Raming *et al.*, 2002, Santilli *et al.*, 1990). De acordo com Ayyub *et al.* (1988), a formação de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ numa determinada síntese pode estar relacionada com o tamanho dos cristais, sendo mais estável a fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para tamanhos de cristal menores que 30 nm. Por aquecimento e dependendo das condições experimentais particulares, a transformação de fase (lenta) de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foi observada numa gama alargada de temperaturas, tipicamente entre 250 e 700 °C (Ayyub *et al.*, 1988, Bersani *et al.*, 1999, Ichiyangi e Kimishima, 2002, Kojima *et al.*, 1997, Liu *et al.*, 1997, Musić *et al.*, 1994, Shimanke e Martin, 2000, Takahashi *et al.*, 1991, Zhong *et al.*, 1999). É possível também obter $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a partir da desidratação das fases com grupos hidróxido contidas nos géis (Gash *et al.*, 2003, Liu *et al.*, 1997, Santilli *et al.*, 1990), mesmo a temperaturas entre 100 e 200 °C. Uma maior temperatura nos tratamentos térmicos e/ou um maior período de tratamento conduzem a cristais com maior tamanho (Ichiyangi e Kimishima, 2002, Musić *et al.*, 1994).

O papel dos aniões do sal de ferro na química da síntese encontra-se bem documentado em Livage *et al.* (1988) para diferentes sistemas. O tipo de anião pode condicionar a forma dos cristais formados. O anião pode também ficar retido no composto de óxido/hidróxido de ferro, formando complexos (Livage *et al.*, 1988, Schwertmann *et al.*, 1999).

No caso do sistema químico seleccionado neste trabalho, isto é, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ /etanol/óxido de propileno, o mecanismo de consumo de protões originados na reacção 2.3 ocorre por intervenção do óxido de propileno, de acordo com a reacção 2.7 (Gash *et al.*, 2001):



O óxido de propileno actua como uma base fraca, aceitando os protões formados na hidrólise, o que induz uma subida do pH e promove posteriores hidrólises e condensações até à formação de um gel monolítico. Uma vez que o sistema é caracterizado por um conteúdo mínimo de água e carácter nucleófilo pobre do solvente, os aniões nucleófilos NO_3^- promovem a abertura do anel do óxido de propileno protonado, formando 1- e 2-nitrooxi-2-propanol. A água pode ser um melhor nucleófilo que o ião nitrato e, quando presente em quantidade significativa, compete com este na abertura do anel do óxido de propileno protonado. Esta reacção produz 1,2-propanodiol e é indesejada porque regenera o protão, evitando a subida do pH. Recentemente, Walker e Tannenbaum (2006) reviram e investigaram este mecanismo, de modo a generalizá-lo para o caso de adição de bases fracas como agentes de gelificação. Testaram três agentes, nomeadamente óxido de propileno, piridina e tetrahidrofurano, e revalidaram o mecanismo de consumo de protões proposto por Gash *et al.* (2001). Observaram ainda que a abertura do anel do agente de gelificação protonado e a formação de álcoois não ocorrem no caso da piridina por este ião aromático ser muito estável.

A escolha do solvente é também importante. O solvente é o meio que proporciona a síntese e que possibilita o controlo da concentração dos intervenientes. As suas propriedades influenciam o tempo de gelificação, a estrutura do gel e o comportamento deste na secagem (Gash *et al.*, 2001, Tillotson *et al.*, 2002). Gash *et al.* (2001) sugeriram que o mecanismo de estabelecimento de pontes de hidrogénio, característico de solventes polares com átomos de hidrogénio, como os álcoois, promove o crescimento da rede sólida do óxido/hidróxido de ferro, que também contém grupos -OH. Isto pode

justificar a maior adequação deste tipo de solventes para estas sínteses em comparação com solventes polares sem átomos de hidrogênio, razoavelmente adequados, e com solventes apolares, inadequados.

Para o sistema químico selecionado há muita incerteza sobre a fase sólida constituinte dos géis, reconhecendo-se apenas que se trata de um óxido/hidróxido de ferro (Gash *et al.*, 2001). Gash *et al.* (2003) referiram, com base num trabalho de licenciatura de Eggen, que a ferrihidrite de duas linhas descreve bem o produto formado quando se usa óxido de propileno como aceitador de prótons e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor. Neste caso, verifica-se uma subida rápida de pH. Talantsev *et al.* (2005) realizou um estudo da aparência dos géis em função das quantidades de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, etanol e óxido de propileno, e traçou um diagrama ternário com as cores das fases obtidas. Nesse trabalho tomaram como adquirido que se tratavam de fases de ferrihidrite. Concluíram que existia uma região pequena do diagrama onde ocorria a formação do gel. Essa região era constituída por três sub-regiões, correspondentes a diferentes ordens de grandeza do tempo de gelificação e onde o gel formado tinha diferentes cores: “fase negra” – tempo da ordem de dias; “fase mista” – tempo menor que 300 s; “fase castanha chocolate” – tempo entre 25 min e 3 h. Na “fase mista” observaram-se, para além da “fase negra” maioritária, pequenos precipitados de cor branca resultantes da destruição da estrutura do gel devida à libertação rápida de calor. Na “fase castanha chocolate” apareceram precipitados amarelos e a porosidade era mais baixa que a observada nas outras duas. O tratamento térmico destas fases a temperaturas acima de 300 °C conduziu à formação da fase $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, de acordo com resultados de espectroscopia de infravermelho. A partir de 700 °C detectou-se a fase cristalina $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ainda para o mesmo sistema químico e com a mesma razão óxido propileno/Fe do presente trabalho, Walker e Tannenbaum (2006) indicaram uma fase genérica $\text{Fe}(\text{III})_x\text{O}_y\text{H}_z$ amorfa como constituinte dos xerogéis secos ao ar ambiente. Com base em resultados de espectroscopia de fotoemissão, acrescentaram ainda que as energias obtidas correspondiam a átomos de um material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}(\text{OH})$ com quantidade não desprezável de compostos orgânicos.

Tendo por base o estado do conhecimento aqui descrito sobre a química da síntese de géis de óxido/hidróxido de ferro, na Sec. 2.5.4 apresentar-se-á um estudo das fases constituintes dos xerogéis sintetizados no presente trabalho.

2.5.2 Procedimento Experimental de Síntese do Xerogel de Óxido/Hidróxido de Ferro

O nitrato de ferro nonahidratado (98 % puro, *Riedel-de Haën*), o etanol (99.8 % puro, 790 kg·m³, *Merck*) e o óxido de propileno (99 % puro, 830 kg·m³, *Sigma-Aldrich*) foram usados tal como recebidos. As sínteses dos géis de óxido/hidróxido de ferro decorreram à temperatura ambiente. Numa síntese típica, seguindo o método descrito em Gash *et al.* (2000), dissolveram-se 2.6 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 10 cm³ de etanol, num copo de 50 cm³ e com 40 mm de diâmetro, recorrendo a agitação magnética. Obteve-se assim uma solução vermelha clara. De seguida, adicionaram-se 4.8 cm³ (~ 4 g) de óxido de propileno à solução anterior, correspondendo a uma razão molar óxido de propileno/Fe ≈ 11 , e, após o escurecimento rápido da solução acompanhado de libertação de calor, formou-se um gel monolítico. O tempo de gelificação foi de 50 a 90 s em todas as experiências. Os géis tinham cor castanha avermelhada muito escura e, devido à evaporação do solvente, surgiram algumas fissuras nestes logo após a sua síntese.

Os xerogéis foram obtidos a partir dos géis anteriores com o seguinte processo de secagem: colocaram-se numa estufa ventilada durante dois dias, a 60 °C, e depois numa estufa de vácuo (*WTB Binder VD 23/53/115*) durante três dias, a 70 °C e 1 Pa. Após este tempo, verificou-se que a variação de peso das amostras era desprezável (com balança *Scaltec SCB 31*). A etapa de secagem na estufa ventilada revelou-se necessária, pois os géis continham grandes quantidades de etanol, óxido de propileno e outros subprodutos passíveis de provocar corrosão nos materiais da estufa de vácuo. Os xerogéis apresentaram-se fragmentados e tinham cor quase preta (vd. Fig. 2.17).



Figura 2.17 Aspecto dos xerogéis de óxido/hidróxido de ferro.

A preparação das amostras para posterior análise física e estrutural consistiu na moagem dos xerogéis num moinho de ágata (tipo almofariz), marca *Retsch*. A moagem decorreu durante quinze minutos, em três sessões de cinco minutos, para evitar o aquecimento excessivo do material. O pó resultante exibia cor vermelha acastanhada.

Foram testadas outras condições na síntese e secagem dos géis, nomeadamente uma menor pureza do etanol (96 %), o *scale-up* do processo para um copo com 100 cm³, e a secagem em cinco dias na estufa com ventilação (Vasques, 2004). Esta variação de condições não originou uma alteração notória na estrutura dos xerogéis formados. Verificaram-se algumas diferenças nas propriedades físicas, mas concluiu-se que estas eram causadas sobretudo pelo processo de moagem. Neste trabalho utilizou-se o álcool de maior pureza, para ter condições mais semelhantes às usadas por Gash *et al.* (2000). A pureza do álcool é importante em termos de presença de equivalentes de água no processo. Seleccionaram-se também os copos de 50 cm³ (menor quantidade de gel por síntese) e o recurso à estufa de vácuo, por se considerar que a secagem do gel era mais eficiente nestas condições.

Para além da secagem descrita anteriormente, não se efectuaram outros tratamentos térmicos dos xerogéis obtidos. Assim sendo, a caracterização física e estrutural apresentada nas secções seguintes corresponde aos xerogéis tal como preparados. Justifica-se esta opção, dado que se pretende que as características obtidas para estes xerogéis sejam as mais aproximadas possíveis às dos xerogéis com alumínio introduzido no processo de síntese (vd. Sec. 2.6). Para os xerogéis com alumínio decidiu-se pela não realização de tratamentos térmicos, uma vez que existe a hipótese de ignição dos mesmos durante o tratamento. A sensibilidade destas misturas prevê-se superior à daquelas com constituintes micrométricos. Por um lado, existe a redução dos percursos de transferência de massa e calor, como referido no início deste capítulo. Por outro lado, as superfícies de nanopartículas de óxidos de metal são mais reactivas, por terem, tipicamente, maior densidade de terminações de oxigénio

(vd. Al-Abadleh e Grassian, 2003) em relação às partículas micrométricas. Esta maior densidade ocorre por razões de estequiometria e de energia das nanopartículas.

2.5.3 Caracterização Física do Xerogel de Óxido/Hidróxido de Ferro

A caracterização física dos xerogéis obtidos com o procedimento descrito na Sec. 2.5.2 incluiu: i) avaliação da área de superfície específica e tamanho dos poros do material após moagem com o *ASAP 2000*, por adsorção de azoto (vd. Sec. 2.1.3); ii) análise granulométrica do material após moagem com o espectrómetro *Coulter LS130* (vd. Sec. 2.1.2); iii) avaliação da massa específica do material após moagem com o picnómetro *Accupic 1330* (vd. Sec. 2.1.4); iv) observação das partículas do material obtidas após moagem com o microscópio electrónico de varrimento *JEOL JMS-5310* (vd. Sec. 2.1.1).

A Tabela 2.7 compila os resultados obtidos de i) a iii). Para medir a área de superfície utilizaram-se 0.698 g de amostra do xerogel. Na análise com o *Coulter LS 130* usou-se o módulo de fluidos e condições de amostragem semelhantes às aplicadas para o óxido de ferro (vd. Sec. 2.2.2). Neste caso não se utilizaram ultra-sons durante a análise e reuniram-se sete resultados de análise. Tendo em consideração o tamanho das partículas, seleccionou-se o modelo de Fraunhofer. Na picnometria, a temperatura média de análise foi 26.9 °C e fez-se a média de dois resultados cujo desvio padrão para o volume era de ~ 0.5 %.

Tabela 2.7 Características físicas do xerogel de óxido/hidróxido de ferro moído.

<i>Análise granulométrica</i>				
Moda (μm)	D_{50} (μm)	$D_{\text{médio}}$ (μm)	$D_{90} - D_{10}$ (μm)	σ (μm)
88.29	45.45 \pm 1.68	86.60 \pm 5.45	232.5 \pm 10.8 – 2.358 \pm 0.572	110.0

Tabela 2.7 (Cont.)

<i>Análise da área de superfície</i>				<i>Picnometria</i>
Área de superfície específica de BET ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	Coef. de correlação do ajuste de BET	Diâmetro médio dos poros, por BET (Å)	Volume específico dos poros ^(b) , por ponto único ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	Massa volúmica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
27 220.1 \pm 422.9 ^(a)	0.9995	50.6	34.4 \times 10 ⁻⁶	2188.6 \pm 39.4

(a) A incerteza deste valor médio foi definida pelo desvio padrão; (b) Poros com diâmetro menor que 6015 Å.

O xerogel moído tem uma gama larga de tamanhos de partícula, conforme se pode observar pelos valores de $D_{90} - D_{10}$ e σ e pela Fig. 2.18. O D_{50} e $D_{\text{médio}}$ são menores que a moda, o que indica que a curva de distribuição granulométrica fraccional tem uma cauda do lado dos finos (vd. Fig. 2.18). Esta é multimodal, característica de materiais com granulometria algo heterogénea, o que é comum em processos de esmigalhamento curtos. As partículas obtidas não são nanométricas, mas, pela fraca resistência à fragmentação que apresentaram na moagem, poderão ser constituídas por agregados de partículas menores fortemente ligadas. Se assim for, os tamanhos aqui apresentados foram determinados apenas pelas condições no processo de moagem. Gash *et al.* (2000) e Tillotson *et al.* (2002) observaram, por microscopia electrónica de transmissão de elevada resolução, aerogéis obtidos nas mesmas condições de síntese. Estes apresentavam-se como um conjunto de agregados,

constituídos por partículas aproximadamente esféricas e de diâmetro na gama 5-10 nm. Apesar de influenciar a forma e tamanho dos agregados, não é de esperar que o processo de secagem altere significativamente o tamanho das partículas constituintes destes, as quais deverão corresponder às partículas que formam o *wet-gel*. Por isso, o tamanho encontrado por estes autores pode ser uma boa indicação da ordem de grandeza do tamanho das partículas constituintes do xerogel no presente trabalho. Gash *et al.* (2000) referiram ainda que 1-3 nm é o tamanho previsível para os “sol” de óxido/hidróxido de ferro. Voltar-se-á a este assunto mais adiante.

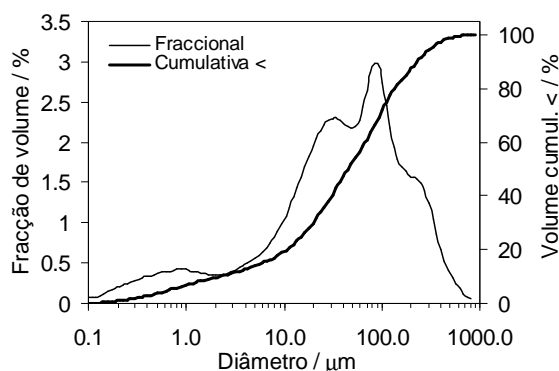


Figura 2.18 Curvas das distribuições granulométricas fraccional e cumulativa *undersize* (<) do xerogel de óxido/hidróxido de ferro moído.

Verifica-se que a área de superfície específica do xerogel é muito maior (10 vezes) que a do Fe_2O_3 Bayferrox 180, como seria de esperar. As partículas ou agregados do primeiro são maiores, o que conduziria a uma área superficial menor se os materiais fossem idênticos. O contrário justifica-se por uma maior porosidade e menor diâmetro médio dos poros do xerogel em comparação com o óxido de ferro industrial. Mesmo assim, a área de superfície específica do xerogel é baixa quando comparada com a gama típica para os xerogéis apresentada no início da Sec. 2.5, não atingindo tão-pouco o valor mínimo dessa gama – $50 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Fez-se, então, a análise de um xerogel não moído, sintetizado do mesmo modo que o anterior. Esta incluiu o produto de cinco sínteses (3.595 g), para maior representatividade. Os resultados apresentam-se na Tabela 2.8. A área de superfície específica resultante já se situa na gama referida. O diâmetro médio dos poros é menor mas da mesma ordem de grandeza que o obtido anteriormente, e ambos na gama de tamanho dos mesoporos (*vd.* Sec. 2.1.3). Gash *et al.* (2000) e Tillotson *et al.* (2002) apresentaram as seguintes características para um xerogel obtido nas mesmas condições de síntese que os deste trabalho e aquecido em vácuo até 200 °C antes da caracterização: área de superfície específica = $300 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$; diâmetro médio dos poros = 26 Å; volume específico dos poros = $220 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. O diâmetro médio dos poros é muito próximo do obtido neste trabalho com o xerogel não moído; a área de superfície específica do material e o volume específico dos poros são aproximadamente o dobro dos apresentados na Tabela 2.8. Estas diferenças devem-se às diferentes condições de secagem usadas. Em Gash *et al.* (2000) o xerogel foi aquecido até 200 °C em vácuo dinâmico. De acordo com resultados dos mesmos autores, para uma maior temperatura atingida no aquecimento em vácuo dinâmico de aerogéis, tem-se uma menor área de superfície específica do material, um menor volume específico de poros e um maior diâmetro médio dos poros. A razão prende-se com a condensação de grupos hidroxilo ligados à superfície das

partículas, o que induz a união das partículas pequenas que constituem o material. Estas observações ajudam a explicar a diferença significativa verificada, neste trabalho, entre as áreas de superfície específica e entre os diâmetros médios dos poros para os xerogéis não moído e moído. No processo de moagem observou-se um aquecimento apreciável do material, resultante da fricção entre este e as paredes do moinho. Este aquecimento pode então ter induzido a diminuição da área de superfície específica, a diminuição do volume específico dos poros e o aumento do diâmetro dos poros. É importante lembrar que a medida de porosidade pelo *ASAP 2000* deve ser tomada apenas como indicativa, pelas razões apontadas na Sec. 2.1.3.

Tabela 2.8 Área de superfície específica total e tamanho e volume dos poros do xerogel de óxido/hidróxido de ferro não moído.

Área de superfície específica de BET ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	Coef. de correlação do ajuste de BET	Diâmetro médio dos poros, por BET (Å)	Volume específico dos poros ^(b) , por ponto único ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)
$167\,267.9 \pm 4585.9$ ^(a)	0.9985	21.6	90.5×10^{-6}

(a) A incerteza deste valor médio foi definida pelo desvio padrão; (b) Poros com diâmetro menor que 6334 Å .

A massa volúmica do xerogel (vd. Tabela 2.7) é menos de metade da obtida para o Fe_2O_3 *Bayferrox 180*, o que poderá dever-se a: i) os cristais do óxido/hidróxido de ferro serem menos densos que os do óxido de ferro industrial, por a fase ser diferente e/ou por serem mais porosos; ii) o material possuir uma quantidade não desprezável de compostos orgânicos não extraídos na secagem. Na secção seguinte mostra-se que ambos os factores poderão ter contribuído para a baixa densidade do material.

Na Fig. 2.19 encontram-se duas imagens do xerogel moído, obtidas com a microscopia electrónica de varrimento e nas seguintes condições: tensão de aceleração dos electrões – 20 kV; nível de corrente – 78 μA ; distância de trabalho – 8 mm. Confirma-se a existência de partículas com tamanhos muito diversos (vd. Fig. 2.19(a)). A superfície destas apresenta-se lisa e, mesmo com uma ampliação maior, não é possível observar se o material é poroso (vd. Fig. 2.19(b)). Em várias partículas notou-se, em algumas regiões da sua superfície, um padrão com estrias paralelas, típico de deformação plástica do material. Estas devem ter surgido durante a moagem devido às tensões

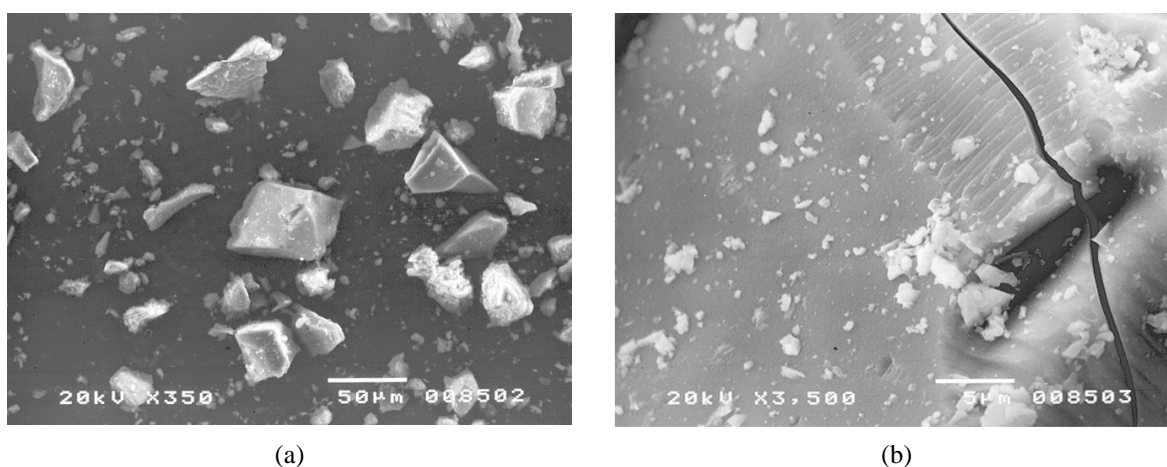


Figura 2.19 Imagens das partículas do xerogel moído, obtidas no microscópio electrónico de varrimento, com ampliações de (a) x350 e de (b) x3500.

presentes. Na Fig. 2.19(b) podem observar-se estas estrias e uma fractura ao longo das mesmas. Esta fractura surgiu apenas na análise ao microscópio, o que significa que o material fragmenta com facilidade, bastando para isso o bombardeamento de electrões do microscópio. Esta observação vem corroborar o que foi anteriormente dito acerca de estas partículas serem constituídas por agregados de outras menores. As partículas constituintes dos agregados são seguramente muito pequenas e bem ligadas entre si e, por isso, ocorre a formação de superfícies tão lisas no processo de moagem.

2.5.4 Estudo das Fases Constituintes do Xerogel de Óxido/Hidróxido de Ferro

A fase mais adequada para a formação das misturas termite com nanopartículas de óxido de ferro seria a α -Fe₂O₃, por uma questão de mecanismo reaccional e para melhor comparar os resultados obtidos com os correspondentes às misturas produzidas com óxido de ferro industrial. No entanto, torna-se claro na literatura que as propriedades e composição dos xerogéis ou aerogéis são dependentes das condições de secagem e da estrutura química criada durante a fase de formação do “sol” no processo sol-gel. Várias fases de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro foram identificadas, conforme documentado na Sec. 2.5.1. Por isso, neste trabalho, procurou-se identificar as fases de óxido/hidróxido de ferro presentes na nanoestrutura do xerogel obtido pelo procedimento descrito na Sec. 2.5.2. As técnicas utilizadas com este fim foram a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, a difracção de raios-X e a espectroscopia de Mössbauer. A espectroscopia de Mössbauer não tinha sido ainda utilizada para identificar as fases presentes nos géis formados com o procedimento de síntese usado. A difracção de raios-X foi utilizada recentemente para esse efeito por Walker e Tannenbaum (2006; posteriormente a Durães *et al.*, 2005a), mas estes autores não concluíram nada sobre a composição destes materiais com base nos resultados desta.

As quantidades seleccionadas no presente trabalho para o precursor, agente de gelificação e solvente, isto é, 17.8 % de Fe(NO₃)₃·9H₂O, 27.4 % de óxido de propileno e 54.8 % de etanol, em massa, definem um ponto no diagrama de fases de Talantsev *et al.* (2005) que corresponde à “fase mista” dos géis. De facto, os géis preparados neste trabalho têm características coincidentes com esta “fase mista” em termos de tempo de gelificação e de aparência (*vd.* Sec. 2.5.1). De lembrar, que a “fase mista” descrita era amorfa e formava α -FeO(OH) e, depois, α -Fe₂O₃ por tratamento térmico. Esta informação e o material amorfo do tipo Fe₂O₃/FeO(OH) indicado no trabalho de Walker e Tannenbaum (*vd.* Sec. 4.5.1) são os únicos dados encontrados na literatura sobre as fases constituintes dos géis com o sistema químico seleccionado, relevando a importância da caracterização que se segue.

Espectroscopia de Infravermelho

Utilizou-se o espectrómetro apresentado na Sec. 2.1.5 para obter o espectros de infravermelho dos xerogéis moídos. Preparam-se pastilhas finas de KBr misturado com o xerogel (*vd.* procedimento na Sec. 2.1.5), e analisaram-se estas no porta amostras para pastilhas da *Spectra-Tech*. A Fig. 2.20 apresenta um espectro de infravermelho característico dos xerogéis estudados. Este é muito semelhante ao obtido por Gash *et al.* (2000) e Tillotson *et al.* (2002) para aerogéis com as mesmas condições de síntese. Isto significa que os grupos químicos que originaram as principais bandas de absorção da Fig. 2.20 estão também presentes quando se utiliza um processo de secagem diferente.

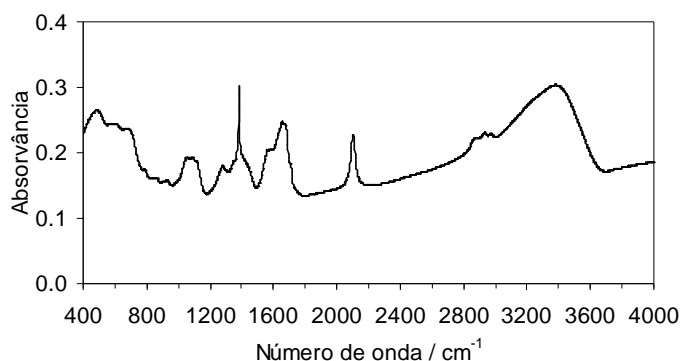


Figura 2.20 Espectro de infravermelho com transformada de Fourier típico para o xerogel moído.

Tipicamente, as bandas de absorção entre 400 e 700 cm^{-1} são características de ligações Fe-O de óxidos e oxihidróxidos de ferro, como se pode concluir dos trabalhos descritos a seguir. Santilli *et al.* (1990) atribuíram uma banda larga em 575 cm^{-1} ao ambiente hexagonal característico da hematite e da fase $\alpha\text{-FeO(OH)}$, e dois picos acentuados em ~ 800 e ~ 900 cm^{-1} às vibrações de deformação do grupo -O-H...O na fase $\alpha\text{-FeO(OH)}$. Xu e Axe (2005) apresentaram um espectro de infravermelho da fase $\alpha\text{-FeO(OH)}$ e identificaram as bandas de absorção características em 455, 640, 795 e 892 cm^{-1} . Zhong *et al.* (1999) justificaram uma banda na gama 450-480 cm^{-1} por ligações Fe-O. Talantsev *et al.* (2005) atribuíram bandas de absorção em 426 e 518 cm^{-1} a ligações $\alpha\text{-Fe-O}$ de fases amorfas, e uma banda localizada em 1078 cm^{-1} a fases Fe_xO_y cristalinas; referiram que bandas de absorção a 560 e 640 cm^{-1} são características da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Musić *et al.* (1994) encontraram três picos de absorção principais em amostras de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e/ou $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: ~ 450 , ~ 580 e ~ 700 cm^{-1} . No espectro da Fig. 2.20, na gama 400-1000 cm^{-1} , surgem bandas largas de absorção mais acentuadas em 482, ~ 600 e 665 cm^{-1} e mais ligeiras em 785, 862 e 928 cm^{-1} . Tendo em consideração a literatura, as primeiras três bandas podem ser atribuídas à presença de um número considerável de ligações Fe-O. A sobreposição destas, a sua largura e o carácter amorfo do material podem contribuir para desvios nos seus máximos. No entanto, parece haver contribuição de ligações Fe-O de óxidos e de oxihidróxidos. As bandas mais pequenas, que se observam de 700 a 1000 cm^{-1} , apontam para a existência de vibrações de deformação do grupo -O-H...O de oxihidróxidos, conforme literatura citada e Becker *et al.* (1997).

A estrutura fina dos picos acima de 3200 cm^{-1} não se encontra bem resolvida. O pico largo existente nesta região, entre 3200 e 3600 cm^{-1} (máximo em 3381 cm^{-1}), é típico das vibrações de valência de grupos -OH ligados por pontes de hidrogénio, uma vez que os grupos -OH isolados absorvem acima de 3600 cm^{-1} (Becker *et al.*, 1997, Zhong *et al.*, 1999). Este pico resulta das contribuições combinadas de hidróxidos e/ou oxihidróxidos de ferro, de água adsorvida e de álcoois na amostra (etanol, 1- e 2-nitrooxi-2-propanol e, eventualmente, 1,2-propanodiol). A água absorve igualmente na gama 1615-1630 cm^{-1} por vibrações de deformação (*vd.* Sec. 2.1.5), onde o espectro apresenta também várias bandas sobrepostas.

A absorção observada entre 2800 e 3000 cm^{-1} (máximos em 2875, 2931 e 2971 cm^{-1}) é justificada pela existência de vibrações de valência da ligação C-H nos grupos -CH (2800-3000 cm^{-1}), -CH_2 (2850-2925 cm^{-1}) e -CH_3 (2870-2960 cm^{-1}) dos álcoois referidos acima e do óxido de propileno não reagido (Becker *et al.*, 1997).

A Fig. 2.20 apresenta outras bandas de absorção nos intervalos 1000-1200 cm^{-1} (máximos em 1053 e 1086 cm^{-1}), 1200-1500 cm^{-1} (máximos em 1279 e 1385 cm^{-1}) e 1500-1750 cm^{-1} (máximos em 1576 e 1653 cm^{-1}). As bandas sobrepostas no primeiro intervalo podem ser atribuídas a vibrações de valência do grupo -C-O-C do óxido de propileno (1020-1150 cm^{-1}) e da ligação C-O em álcoois primários (1010-1050 cm^{-1}), secundários (1100-1150 cm^{-1}) e terciários (1150-1200 cm^{-1}), como o etanol, o 1- e 2-nitrooxi-2-propanol e o 1,2-propanodiol; as absorções no segundo intervalo podem ser devidas a vibrações de deformação das ligações C-H nos grupos -CH₂ e -CH₃ (1370-1470 cm^{-1}) dos álcoois e do óxido de propileno e a vibrações de valência no grupo -NO₂ (1240-1350 cm^{-1}) do 1- e 2-nitrooxi-2-propanol; as absorções sobrepostas presentes no terceiro intervalo justificam-se pelas vibrações de valência no grupo -NO₂ do 1- e 2-nitrooxi-2-propanol (1515-1560 cm^{-1}) e pela presença de água adsorvida (Becker *et al.*, 1997).

Existe ainda um pico localizado em 2102 cm^{-1} , possivelmente originado pela presença de produtos secundários da abertura do anel de óxido de propileno protonado pelo ião nitrato. Estes produtos podem conter grupos como -N=C=O, -N₃, -C=C=O, com vibrações de valência na gama 2000-2270 cm^{-1} (Becker *et al.*, 1997). Nos espectros de infravermelho obtidos para xerogéis sintetizados com um álcool de menor pureza (96 %) este pico não aparece (Vasques, 2004); nestas circunstâncias a água está em maior quantidade e compete com o ião nitrato na abertura do anel do óxido de propileno protonado, conduzindo a uma menor quantidade destes produtos secundários. De referir que não se verificou qualquer outra diferença de salientar entre as bandas de absorção presentes nos espectros dos xerogéis sintetizados com recurso aos álcoois com 99.8 % e 96 % de pureza.

Da análise feita anteriormente, conclui-se que a fase ou fases de ferro constituintes das amostras dos xerogéis moídos continham ligações Fe-O e grupos OH. Os xerogéis retinham ainda uma quantidade significativa de compostos orgânicos (principalmente álcoois).

Difracção de Raios-X

Os xerogéis moídos analisaram-se no difractor *Phillips PW 1710*, com os parâmetros de operação indicados na Tabela 2.1 (*vd.* Sec. 2.1.7). As amostras foram dispersas sobre uma lâmina de vidro com filme de silicone. A Fig. 2.21 apresenta um resultado característico obtido na análise. O difractograma tem apenas picos muito largos (bossas), evidenciando o carácter amorfo do material. Notam-se duas bossas maiores, centradas em 34.8° e 61.3° (2θ), e uma mais pequena em 19.8° (2θ).

Utilizou-se a equação de Scherrer (*vd.* Eq. 2.2 na Sec. 2.1.7) para avaliar, com base no difractograma anterior, a dimensão média dos cristais do xerogel (no domínio de difracção). Considerou-se que a primeira bossa maior (em 34.8° (2θ)) correspondia ao plano do cristal com difracção mais intensa. Desprezou-se o alargamento do pico inerente ao equipamento, por se estimar que a dimensão média dos cristais seria muito inferior a 1 μm . Com o *software Origin 6.1* (OriginLab, 2000) definiu-se a linha de base do difractograma e ajustou-se uma função Voigt ao pico, para obter a altura deste a sua largura a meia altura. A função Voigt corresponde a uma combinação das funções de Gauss e de Lorentz e é usualmente utilizada para descrever picos de difracção de raios-X. Devido ao perfil achatado do pico em estudo e à baixa razão sinal/ruído, o coeficiente de correlação do ajuste teve um valor baixo, concretamente 0.689. A dimensão média dos cristais obtida foi de 1.1 nm. Este valor confirma que as partículas micrométricas do xerogel moído são constituídas por grandes agregados de partículas nanométricas. O valor encontrado enquadra-se na gama de tamanhos indicada

por Gash *et al.* (2000) para os “sol” que formam o gel. É também próximo do observado por Walker e Tannenbaum (2006) por microscopia electrónica de transmissão – 2 a 5 nm – para xerogéis idênticos.

Na tentativa de discernir qual a fase constituinte do xerogel, comparou-se o difractograma da Fig. 2.21 com os padrões de difracção de diversos óxidos/hidróxidos de ferro. As fases escolhidas para comparação basearam-se nas referidas na literatura (*vd.* Sec. 2.5.1) e englobaram-se ainda outras de óxidos de ferro. Foram: α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, β -Fe₂O₃, η -Fe₂O₃, ϵ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe(OH)₃, α -FeO(OH), γ -FeO(OH), β -FeO(OH), FeO (vustite) e Fe₅O₇(OH)·4H₂O (ferrihidrite de 6 linhas). Dada a fraca cristalinidade do material analisado, só foi possível efectuar uma comparação de natureza qualitativa muito limitada. Por essa razão não se referem aqui os números de registo das fases anteriores na base de dados *PDF2* (ICDD, 2000); para algumas delas existem muitos registos, mas as diferenças entre eles são normalmente pequenas para se optar por um ou outro com base no presente difractograma. De todas as fases comparadas seleccionaram-se aquelas que melhor justificavam os picos do difractograma. Incluíram-se os seus padrões de difracção na Fig. 2.21 (foram omitidos todos os picos com intensidade inferior a 10 %), para apoiar a discussão que se segue. As fases Fe₃O₄ e γ -Fe₂O₃ têm padrões de difracção muito semelhantes, não sendo fácil distingui-las com base nesta técnica.

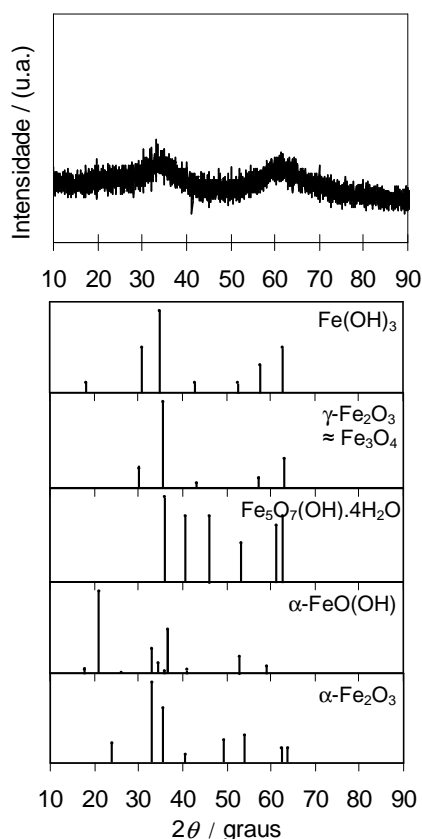


Figura 2.21 Difractograma de raios-X característico do xerogel moído e padrões de difracção de algumas fases seleccionadas para comparação.

Os dois picos de difracção maiores do difractograma do xerogel podem ser explicados pela presença de Fe(OH)₃, γ -Fe₂O₃ e/ou Fe₃O₄. A existência de α -Fe₂O₃ não pode ser descartada só com base neste resultado. Apesar de esta fase, por si só, não explicar a intensidade do segundo maior pico,

esta poderá estar misturada com outra. A fase β - Fe_2O_3 (não incluída na figura) tem um padrão de difracção próximo do da fase α - Fe_2O_3 , mas esta última descreve melhor a posição do pico maior do difractograma. A linha de difracção mais intensa da fase α - $\text{FeO}(\text{OH})$ pode explicar o pequeno pico do difractograma junto aos 20° (2θ), mas este pode ter contribuição do padrão de difracção do suporte da amostra, de acordo com o resultado da análise feita a este em separado. Finalmente, o padrão da ferrihidrite de 6 linhas foi também incluído porque os picos extremos podem descrever os dois picos maiores do difractograma. No entanto, os picos da ferrihidrite de seis linhas localizados entre estes também têm intensidade significativa e não aparecem no difractograma do xerogel. A *ferryhydrite* de duas linhas não se encontra indexada na base de dados *PDF2* (ICDD, 2000), mas encontra-se descrita na literatura (Janney *et al.*, 2000, Schwertmann *et al.*, 1999) como tendo picos de difracção largos em $d \approx 0.15$ nm e 0.25 - 0.26 nm, que correspondem a 61.8° (2θ) e 34.5° - 35.9° (2θ) (pela lei de Bragg (Eq. 2.1), com radiação $K\alpha_1$ do Cu). Além disso, o pico a 34.5° - 35.9° (2θ) é assimétrico, com intensidade maior do lado dos menores ângulos. O padrão descrito coincide com o observado no difractograma do xerogel. O tamanho de cristal encontrado pela equação de Scherrer é muito próximo do tamanho do domínio de difracção coerente indicado para a ferrihidrite de duas linhas (*vd.* Sec. 2.5.1).

De todas as fases comparadas, a ferrihidrite de duas linhas é aquela que descreve melhor o difractograma obtido para o xerogel. No entanto, não se pode rejeitar, por enquanto, a hipótese do xerogel ser contituído pelas fases $\text{Fe}(\text{OH})_3$, γ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , α - Fe_2O_3 e/ou α - $\text{FeO}(\text{OH})$.

Tendo em consideração as vantagens da difracção de raios-X em geometria de transmissão em relação à difracção de raios-X convencional, analisou-se também o xerogel moído no difractómetro *Enraf Nonius FR590* descrito na Sec. 2.1.7 e com as condições de operação aí indicadas. O difractograma obtido encontra-se na Fig. 2.22. Este não permite tirar conclusões relevantes, pois o perfil obtido é típico de um material amorfo. A bossa maior da curva deve-se ao efeito da fluorescência do óxido/hidróxido de ferro. A pequena bossa junto a 60° (2θ) teve origem numa anomalia do equipamento. Conclui-se, portanto, que este equipamento tem menor sensibilidade que o usado anteriormente.

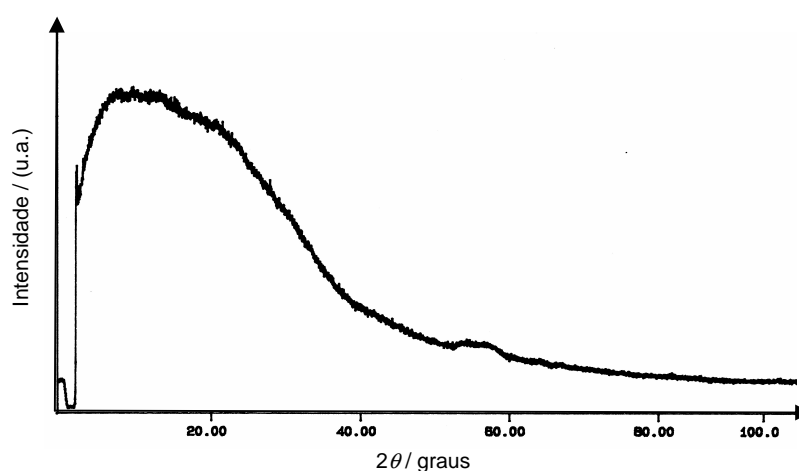


Figura 2.22 Difractograma de raios-X do xerogel moído, adquirido num difractómetro com geometria de transmissão.

Espectroscopia de Mössbauer

Investigaram-se as fases de ferro existentes no xerogel moído recorrendo à espectroscopia de Mössbauer (vd. Sec. 2.1.6). A preparação da amostra seguiu o procedimento descrito na Sec. 2.2.5 para o Fe_2O_3 Bayferrox 180. O resultado da análise apresenta-se na Fig. 2.23.

A linha sólida que se observa na figura constitui um dubleto e é resultante do ajuste de um conjunto de Lorentzianas aos pontos experimentais. Os parâmetros de Mössbauer obtidos para esta linha foram: $\Gamma = 0.407 \pm 0.002 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\delta = 0.375 \pm 0.001 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e $\Delta E_Q = 0.731 \pm 0.002 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. As incertezas apresentadas basearam-se no desvio padrão. A forma de dubleto define que o material é paramagnético, isto é, não exhibe magnetismo.

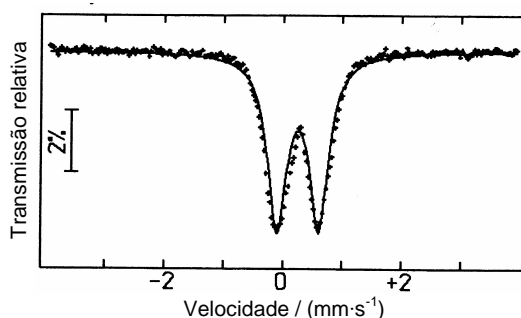


Figura 2.23 Espectro de Mössbauer, obtido à temperatura ambiente, para o xerogel moído.

A linha sólida representa o ajuste do conjunto de Lorentzianas aos pontos experimentais.

A espectroscopia de Mössbauer é muito sensível a relaxação superparamagnética ou superparamagnetismo. Este fenómeno magnético ocorre quando o tamanho das partículas do material é inferior a um dado tamanho crítico, dado que a anisotropia magnética é proporcional ao volume da partícula. O padrão gráfico de superparamagnetismo não difere do de paramagnetismo, isto é, é um dubleto. Pode também originar um só pico (singleto), se a separação quadrupolar for próxima de zero.

O valor do desvio isomérico obtido encontra-se na gama característica de compostos de Fe(III) com os átomos de ferro em posição octaédrica – $0.3\text{-}0.4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (McCammon, 1995, Silva e Costa, 2001, vd. Williams e Scherer, 2004). Logo, das fases dadas como possíveis em difracção de raios-X, exclui-se a hipótese da presença de Fe_3O_4 tendo em consideração que também possui átomos de ferro com estado de oxidação 2+. A fase $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ apresenta magnetismo à temperatura ambiente e é descrita por dois sextetos, um com desvio isomérico $0.22 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ correspondente aos átomos de Fe(III) em posição tetraédrica, e outro com desvio isomérico $0.37 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ atribuído aos átomos de Fe(III) em posição octaédrica (McCammon, 1995, Murad, 1998). Mesmo que exibisse superparamagnetismo, esta fase originaria um espectro com um desvio isomérico intermédio dos dois anteriores, devido à contribuição dos átomos de ferro em posição tetraédrica. Exclui-se, portanto, também esta fase.

As fases $Fe(OH)_3$, $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ e $\alpha\text{-}FeO(OH)$ só têm átomos de Fe(III) em posição octaédrica e têm desvios isoméricos 0.38 , 0.38 e $0.35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente (Greenwood e Gibb, 1971, McCammon, 1995, Murad, 1998). Apesar de apresentarem magnetismo à temperatura ambiente (os seus espectros são sextetos) para tamanhos de partícula vulgares, podem perder esta característica se as suas partículas forem de tamanho nanométrico e ocorrer superparamagnetismo. Por exemplo, Raming *et al.* (2002) observaram que a hematite exibia superparamagnetismo para tamanhos de partícula inferiores a

40 nm. No caso de ocorrer superparamagnetismo, as três fases anteriores darão origem a dubletos ou a singletos com os desvios isoméricos próximos dos anteriores e, portanto, se forem dubletos assemelhar-se-ão ao espectro da Fig. 2.23. Logo, qualquer delas pode explicar o espectro obtido, desde que o tamanho das suas partículas seja nanométrico, o que se verifica neste trabalho atendendo ao valor calculado para a dimensão média dos cristais do xerogel. Relativamente à ferrihidrite, esta tem também os átomos de Fe(III) em posição octaédrica, tem desvio isomérico $0.35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (McCammon, 1995, Murad, 1998), e é normalmente superparamagnética porque as suas partículas têm tamanho típico abaixo de 10 nm. Esta fase pode, então, igualmente descrever o espectro obtido. Schwertmann *et al.* (1999) referiram que a ferrihidrite de duas linhas tem um espectro de Mössbauer à temperatura ambiente que se pode ajustar com dois dubletos com ΔE_Q de 0.5 e $0.9 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Em Murad (1998), a ferrihidrite de duas linhas é descrita como apresentando um dubleto largo com $\Delta E_Q = 0.78 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e $\Gamma = 0.86 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. O valor da separação quadrupolar obtido no actual trabalho é a média dos valores encontrados por Schwertmann *et al.* (1999) e é muito próximo do indicado por Murad (1998), o que reforça a hipótese de a ferrihidrite de duas linhas ser a fase maioritária constituinte do xerogel.

Na literatura encontram-se alguns espectros de Mössbauer parecidos com o deste trabalho e com desvios isoméricos e separações quadrupolares semelhantes; são atribuídos a Fe_2O_3 amorfo (5 nm) (Ayyub *et al.*, 1988), a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ superparamagnética (Schröder *et al.*, 2004) e a ferrihidrite (Schneider *et al.*, 2000, Williams e Scherer, 2004). De facto, os óxidos/hidróxidos de Fe(III), com o ferro em posição octaédrica, no estado paramagnético têm espectros de Mössbauer que diferem apenas moderadamente no parâmetro de separação quadrupolar (ΔE_Q) (Murad, 1998). Estas diferenças são causadas por distorções nos sítios do ferro, mas como estas aumentam com a diminuição do tamanho das partículas, não são específicas da fase do material. À temperatura ambiente, as fases $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ têm ΔE_Q iguais a $\leq |0.01|$, -0.21 e $-0.3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, mas estes valores são para tamanhos de partícula em que não se observa superparamagnetismo. Não podem, por isso, ser comparados com a separação quadrupolar obtida neste trabalho. Os valores de ΔE_Q apresentados na literatura para a ferrihidrite já podem ser comparados com os deste trabalho com maior confiança, dado que o tamanho das partículas é da mesma ordem de grandeza.

Em síntese, os resultados da espectroscopia de Mössbauer permitem afirmar que os átomos de ferro presentes na fase ou fases constituintes do xerogel têm estado de oxidação 3+ e ocupam apenas posições octaédricas. Pela combinação dos resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, difracção de raios-X e espectroscopia de Mössbauer, conclui-se que o xerogel é constituído por uma ou uma combinação das seguintes fases: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ e ferrihidrite de duas linhas. Considerando o padrão de raios-X obtido, se a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ estiver presente no xerogel terá que estar em simultâneo com uma outra que permita descrever o pico a 61.3° (2θ), por exemplo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e/ou ferrihidrite de duas linhas. Esta técnica e a espectroscopia de infravermelho dão indícios fortes da presença da fase $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, ainda que minoritária.

2.6 Misturas Termite Constituídas por Via Húmida Usando a Tecnologia Sol-Gel

Numa fase posterior à caracterização do óxido/hidróxido de ferro(III) descrito na secção anterior, foram constituídas misturas termite por via húmida, misturando o alumínio industrial *Al Black 000* no processo de síntese do óxido/hidróxido de ferro pela tecnologia sol-gel. O alumínio vai ocupar os espaços intersticiais na matriz sólida do gel de óxido/hidróxido de ferro e fica aí preso. Esta via oferece vantagens em relação à constituição das misturas por via seca, nomeadamente pelo maior controlo da homogeneidade da distribuição espacial dos reagentes na mistura, pelo contacto mais íntimo entre estes e numa escala de tamanhos de partícula menor (Livage *et al.*, 1988). Além disso, não é possível o processamento de misturas por via seca com partículas de óxido/hidróxido de ferro de tamanho da mesma ordem de grandeza dos obtidos por sol-gel. Mesmo com tamanhos um pouco maiores, existe o perigo de iniciação inadvertida (Tillotson *et al.*, 2001).

Apesar de se encontrar patenteado o método de mistura de alumínio durante o processo de síntese do gel de óxido/hidróxido de ferro (Tillotson *et al.*, 2002), as misturas termite resultantes foram apenas testadas de forma preliminar e em testes de segurança (Gash *et al.*, 2000, Tillotson *et al.*, 2001). Barbee *et al.* (2003) experimentaram-nas como revestimento intensificador de um iniciador de *Monel400/Al*. Em outros trabalhos mais aprofundados sobre o desempenho de combustão destes nanocompósitos energéticos, o alumínio foi misturado com o xerogel ou aerogel de óxido/hidróxido de ferro por um processo de mistura com ultra-sons, isto é, posteriormente à síntese do gel (Clapsaddle *et al.*, 2005, Plantier *et al.*, 2005). Os resultados obtidos nestes trabalhos serão relatados no Cap. 4.

Como já referido, o objectivo da formação de misturas termite por via húmida usando a tecnologia sol-gel é a análise do efeito da diminuição significativa do tamanho das partículas do óxido de ferro no desempenho de combustão destas misturas, comparativamente com as correspondentes obtidas por via seca. Planearam-se, então, duas misturas, uma estimada como estequiométrica, correspondente à mistura T100 obtida por via seca, e outra com excesso de alumínio e correspondente à mistura T159 obtida por via seca. A Tabela 2.9 apresenta a denominação e composição das misturas termite compostas por via húmida. A riqueza e a massa volúmica teórica máxima definem-se do modo indicado na Sec. 2.4. Para cálculo da riqueza admitiu-se que todo o ferro presente no xerogel se encontrava na forma de Fe_2O_3 . Como se conclui do conteúdo da Sec. 2.5.4, esta suposição não é inteiramente válida. No entanto, uma vez que não se conhece a composição exacta dos xerogéis, esta aproximação será considerada para fins práticos. A designação das misturas, tal como para as misturas obtidas por via seca, baseou-se no seu tipo e riqueza. Exemplificando, a mistura TX106 é a mistura Termite na forma de Xerogel e com riqueza **1.06**. As riquezas obtidas não correspondem estritamente a 1.00 e a 1.59, porque no seu cálculo foram utilizadas as massas de nitrato de ferro nonahidratado e de alumínio efectivamente medidas, as quais não foram exactamente iguais às previstas por cálculo devido à precisão da balança utilizada (*ae ADP 3100/L*; precisão de 0.01 g). Nas misturas preparadas por via seca não sucedeu esta discrepância, uma vez que se prepararam quantidades elevadas de mistura, sendo, neste caso, desprezável a diferença entre a massa medida e prevista.

Tabela 2.9 Composição e massa volúmica teórica máxima das misturas termite preparadas por via húmida com base na tecnologia sol-gel.

Mistura	Xerogel (óxido/hidróxido de Fe + orgânicos) : <i>Al Black 000</i> (% em massa)	Composição efectiva Fe ₂ O ₃ : Al ^(a) (% em massa)	Composição efectiva Fe ₂ O ₃ : Al ^(a) (mol)	Riqueza	Massa volúmica teórica máxima, TMD (kg·m ⁻³)
TX106	82.07 : 17.93	73.57 : 26.43	1 : 2.13	1.06	2266
TX156	76.92 : 23.08	65.47 : 34.53	1 : 3.12	1.56	2289

(a) Com dedução das impurezas e considerando que todo o ferro presente no xerogel se encontrava na forma de Fe₂O₃.

O procedimento de síntese dos xerogéis foi idêntico ao descrito na Sec. 2.5.2, com duas diferenças: i) introduziu-se o alumínio antes do ponto de gel, para preparar o nanocompósito; ii) a temperatura de secagem nas duas estufas foi de 50 °C. Foi usada esta temperatura mais baixa para prevenir a fusão do revestimento de matérias gordas do alumínio (p. ex., para o ácido esteárico é de 71.2 °C (ICT, 1994)). Os xerogéis apresentavam cor castanha muito escura.

Os xerogéis com alumínio foram moídos durante meio minuto no moinho de ágata indicado na Sec. 2.5.2. O objectivo da moagem era apenas reduzir a pó o material, para facilitar a compactação deste para os ensaios de combustão. Não se utilizaram tempos de moagem superiores para evitar a eventual iniciação inadvertida das misturas no moinho. O material moído tinha cor vermelha acastanhada.

A diferença de cor dos xerogéis com alumínio relativamente àqueles em que o alumínio estava ausente pode ter sido originada pela presença de um segundo material de cor cinzenta escura na estrutura tridimensional do óxido/hidróxido de ferro. A hipótese desta ter sido causada por uma alteração da fase formada de óxido/hidróxido de ferro também não se pode colocar de parte. Talantsev *et al.* (2005) apresentam no seu diagrama ternário a “fase castanho chocolate”, com características algo diferentes da “fase negra” (*vd.* Sec. 2.5.1). No entanto, os tempos de gelificação não sofreram alteração significativa com a introdução do alumínio, o que pode indicar que estamos na presença de uma fase diferente da “fase castanho chocolate” descrita por estes autores.

Referências

- Adamson, A. W., 1990, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th Ed., John Wiley & Sons, New York.
- Al-Abadleh, H. A., Grassian, V. H., 2003, “Oxide Surfaces as Environmental Interfaces”, *Surface Science Reports*, 52, pp.63-161.
- Aldushin, A. P., Matkowsky, B. J., Shkadinsky, K. G., Shkadinskaya, G. V., Volpert, V. A., 1994, “Combustion of Porous Samples with Melting and Flow of Reactants”, *Combustion Science and Technology*, 99, pp.313-343.

- Allen, T., 1999a, *Powder Sampling and Particle Size Measurement*, Vol. 1 of *Particle Size Measurement*, 5th Ed., *Powder Technology Series*, Scarlett, B., Jimbo, G. (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Allen, T., 1999b, *Surface Area and Pore Size Determination*, Vol. 2 of *Particle Size Measurement*, 5th Ed., *Powder Technology Series*, Scarlett, B., Jimbo, G. (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Åmand, L.-E., Tullin, C. J., 1999, *The Theory Behind FTIR Analysis – Application Examples from Measurement at the 12 MW Circulating Fluidized Bed Boiler at Chalmers*, www.entek.chalmers.se/~leam/ftir/ftir_pdf/own_pub/theory_ftir.pdf, Jan. 2006.
- Aumann, C. E., Skofronick, G. L., Martin, J. A., 1995, “Oxidation Behavior of Aluminum Nanopowders”, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 13 (3), pp.1178-1183.
- Ayyub, P., Multani, M., Barna, M., Palkar, V. R., Vijayaraghavan, R., 1988, “Size-Induced Structural Phase Transitions and Hyperfine Properties of Microcrystalline Fe₂O₃”, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 21, pp.2229-2245.
- Barbee, T. W., Gash, A. E., Satcher Jr., J. H., Simpson, R. L., 2003, “Nanotechnology Based Environmentally Robust Primers”, in *Proc. of the 34th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, June 24-27, 2003, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.31.1-31.13.
- Barzykin, V. V., 1992, “Initiation of SHS Processes”, *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7), pp.909-918.
- Becker, H. G. O., Berger, W., Domschke, G., Fanghänel, E., Faust, J., Fischer, M., Gentz, F., Gewalt, K., Gluch, R., Mayer, R., Müller, K., Pavel, D., Schmidt, H., Schollberg, K., Schwetlick, K., Seiler, E., Zeppenfeld, G., 1997, *Organikum – Química Orgânica Experimental*, 2^a Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- Bellitto, V. J., Russell, Jr., J. N., 2005, “Inhibition of Aluminum Oxidation through the Vapor Deposition of a Passivation Layer”, in *Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT combined with 32nd International Pyrotechnics Seminar*, Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.137.1-137.11.
- Bersani, D., Lottici, P. P., Montenero, A., 1999, “Micro-Raman Investigation of Iron Oxide Films and Powders Produced by Sol-Gel Synthesis”, *Journal of Raman Spectroscopy*, 30, pp.355-360.
- Bowen, C. R., Derby, B., 1995, “Finite-Difference Modelling of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials”, *Acta Metallurgica et Materialia*, 43 (10), pp.3903-3913.
- Brousseau, P., Crête, J.-P., Dubois, C., 2005, “Ageing of Polymer-Coated Ultra-fine Particles”, in *Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT combined with 32nd International Pyrotechnics Seminar*, Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.89.1-89.12.
- Carrillo-Heian, E. M., Graeve, O. A., Feng, A., Faghieh, J. A., Munir, Z. A., 1999, “Modeling Studies of the Effect of Thermal and Electrical Conductivities and Relative Density of Field-Activated Self-Propagating Combustion Synthesis”, *Journal of Materials Research*, 14 (5), pp.1949-1958.
- CCOHS, 2005, “Aluminum Powder: Uncoated”, *CHEMINFO Database*, Record No 82, Canadian Centre for Occupational Health & Safety, Hamilton.
-

- Clapsaddle, B. J., Gash, A. E., Satcher Jr., J. H., Simpson, R. L., 2003, "Silicon Oxide in an Iron(III) Oxide Matrix: the Sol-Gel Synthesis and Characterization of Fe-Si Mixed Oxide Nanocomposites that Contain Iron Oxide as a Major Phase", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 331, pp.190-201.
- Clapsaddle, B. J., Zhao, L., Prentice, D., Pantoya, M. L., Gash, A. E., Satcher Jr., J. H., Shea, K. J., Simpson, R. L., 2005, "Formulation and Performance of Novel Energetic Nanocomposites and Gas Generators Prepared by Sol-Gel Methods", in *Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT combined with 32nd International Pyrotechnics Seminar*, Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.39.1-39.11.
- Clump, C. W., 1967, "Mixing of Solids", in *Mixing – Theory and Practice*, Vol. II, Uhl, V. W., Gray, J. B. (Eds.), Academic Press, New York, pp.209-324.
- Conkling, J. A., 1985, *Chemistry of Pyrotechnics: Basic Principles and Theory*, Marcel Dekker, New York.
- Conkling, J. A., 1996, "Pyrotechnics", in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 20, 4th Ed., Howe-Grant, M., Kroschwitz, J. I. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, pp.680-697.
- Cornell, R. M., Giovanoli, R. 1990, "Transformation of Akaganéite into Goethite and Hematite in Alkaline Media", *Clays and Clay Minerals*, 38 (5), pp.469-476.
- Costa, M. B. O., 1989, *Espectroscopia de Mössbauer na Investigação de Interações Hiperfinas*, Relatório de uma Aula Prática – Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica, Departamento de Física, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Costa, M. B. O., 1998, *Síntese e Caracterização de Ligas Fe-Cr-Sn Clássicas e Nanoestruturadas. Estudo da Transição de Fase α - σ* , Tese de Doutoramento, Departamento de Física, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Coulter Corporation, 1994, *Coulter LS Series Product Manual*, Part No 4237214A, Miami (FL), USA.
- Dobratz, B. M., 1981, *LLNL Explosives Handbook: Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants*, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore (CA), USA.
- Dousma, J., Bruyn, P. L., 1976, "Hydrolysis-Precipitation Studies of Iron Solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 56 (3), pp.527-539.
- Durães, L., Costa, B. F. O., Vasques, J., Campos, J., Portugal, A., 2005a, "Phase Investigation of As-Prepared Iron Oxide/Hydroxide Produced by Sol-Gel Synthesis", *Materials Letters*, 59 (7), pp.859-863.
- Flynn, Jr., C. M., 1984, "Hydrolysis of Inorganic Iron(III) Salts", *Chemical Reviews*, 84, pp.31-41.
- Freitas, N., 2003, Comunicação privada, Empresa Santos da Cunha.
- Frolov, Y. V., Nikolsky, B. E., Pivkina, A. N., 1991, "The Structure of Solid Mixtures and the Combustion Wave", in *Proc. of the 16th International Pyrotechnics Seminar*, Jönköping, Sweden, June 24-28, 1991, Sektionen för Detonik och Förbränning, The Swedish National Committee for Mechanics, The Royal Swedish Academy of Sciences, pp.651-664.
- Frolov, Y. V., Pivkina, A. N., 1993, "Structure and Combustion of Heterogeneous Condensed Systems", in *Proc. du 5e Congrès International de Pyrotechnie du Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale – EUROPYRO93*, Strasbourg, Juin 6-11, 2003, Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale, pp.149-154.
-

- Fuertes, A. B., 2005, "A General and Low-Cost Synthetic Route to High-Surface Metal Oxides through a Silica Xerogel Template", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66 (5), pp.741-747.
- Gash, A. E., Simpson, R. L., Tillotson, T. M., Satcher, J. H., Hrubesh, L. W., 2000, "Making Nanostructured Pyrotechnics in a Beaker", in *Proc. of the 27th International Pyrotechnics Seminar*, Grand Junction (CO), USA, July 16-21, 2000, International Pyrotechnics Seminars USA, IIT Research Institute, Chicago, pp.41-53.
- Gash, A. E., Tillotson, T. M., Satcher Jr., J. H., Poco, J. F., Hrubesh, L. W., Simpson, R. L., 2001, "Use of Epoxides in the Sol-Gel Synthesis of Porous Iron(III) Oxide Monoliths from Fe(III) Salts", *Chemistry of Materials*, 13, pp.999-1007.
- Gash, A. E., Satcher Jr., J. H., Simpson, R. L., 2003, "Strong Akaganeite Aerogel Monoliths Using Epoxides: Synthesis and Characterization", *Chemistry of Materials*, 15, pp.3268-3275.
- Greenwood, N. N., Gibb, T. C., 1971, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, New York.
- Gromov, A., Förster-Barth, U., Teipel, U., Ilyin, A., 2005, "DTA-TG Study of Aluminum Nanopowders Passivated by Reactive Coatings", in *Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT combined with 32nd International Pyrotechnics Seminar*, Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.35.1-35.15.
- Hahma, A., Hurst, G. L., Perigrin, T., 1996, *Aluminum Powder*, http://www.yarchive.net/explosives/aluminum_powder.html, Jan. 2006.
- Holler, J., 1996, *Measuring a Molecule*, <http://www.uky.edu/~holler/msc/discover/mole/mole.html>, Out. 2003.
- ICDD, 2000, *ICDD PDF2 Database*, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore.
- Ichianagi, Y., Kimishima, Y., 2002, "Structural, Magnetic and Thermal Characterization of Fe₂O₃ Nanoparticle Systems", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 69, pp.919-923.
- ICT, 1994, *Database of Thermochemical Data*, v. 15-06-94, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen).
- Janney, D. E., Cowley, J. M., Buseck, P. R., 2000, "Structure of Synthetic 2-Line Ferrihydrite by Electron Nanodiffraction", *American Mineralogist*, 85, pp.1180-1187.
- Jenkins, R., Vries, J. L., 1971, *An Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven.
- Jones, D. E. G., Lightfoot, P. D., Fouchard, R. C., Turcotte, A. M., Kwok, Q. S. M., Brousseau, P., 2000, "Thermal Characterization of Passivated Nanometer-Sized Aluminum Powders", in *Proc. of the 27th International Pyrotechnics Seminar*, Grand Junction (CO), USA, July 16-21, 2000, International Pyrotechnics Seminars USA, IIT Research Institute, Chicago, pp.821-830.
- Jones, D. E. G., Turcotte, R., Kwok, Q. S. M., Vachon, M., 2003, "Comparative Studies of the Thermal Hazards of Aluminum Nanopowders", in *Proc. of the 34th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, June 24-27, 2003, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.33.1-33.15.
- Kauffman, G. B., Adams, M. L., 1990, "Aluminum – an Active Metal", *Education in Chemistry*, 27 (2), pp.36-39.
-

- Kojima, K., Miyazaki, M., Mizukami, F., Maeda, K., 1997, "Selective Formation of Spinel Iron Oxide in Thin Films by Complexing Agent-Assisted Sol-Gel Processing", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8, pp.77-81
- Knight, R. J., Sylva, R. N., 1974, "Precipitation in Hydrolysed Iron(III) Solutions", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 36, pp.591-597.
- Laritchev, M., Leipunsky, I., Laricheva, O., Pshechenkov, P., Jigatch, A., Kuskov, M., Sedoi, V., 2005, "New Reactive Surface Coatings for Al Metal Nanoparticles", in *Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT combined with 32nd International Pyrotechnics Seminar*, Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.110.1-110.11.
- Liu, X. Q., Tao, S. W., Shen, Y. S., 1997, "Preparation and Characterization of Nanocrystalline α -Fe₂O₃ by a Sol-Gel Process", *Sensors and Actuators B*, 40, pp.161-165.
- Livage, J., Henry, M., Sanchez, C., 1989, "Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides", *Progress in Solid State Chemistry*, 18, pp.259-341.
- Loan, M., Newman, O. M. G., Cooper, R. M. G., Farrow, J. B., Parkinson, G. M., 2006, "Defining the Paragoethite Process for Iron Removal in Zinc Hydrometallurgy", *Hydrometallurgy*, 81, pp.104-129.
- Luss, D., 1990, "Reaction Engineering of Advanced Ceramic Materials", *Chemical Engineering Science*, 45 (8), pp.1979-1999.
- MacZura, G., 1992, "Aluminum Oxide (Calcined)", in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 2, 4th Ed., Howe-Grant, M., Kroschwitz, J. I. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, pp.302-317.
- Makino, A., 2001, "Fundamental Aspects of the Heterogeneous Flame in the Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Process", *Progress in Energy and Combustion Science*, 27, pp.1-74.
- Mantell, C. L. (Ed.), 1958, *Engineering Materials Handbook*, McGraw-Hill, New York.
- McCammon, C., 1995, "Mössbauer Spectroscopy of Minerals", in *Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants*, Ahrens, T. J. (Ed.), American Geophysical Union, Washington, D.C., USA, pp.332-347.
- Melo Rodrigues, J., 2005, Comunicação privada, GJR – Pirotecnia e Explosivos, S. A.
- Merzhanov, A. G., 1993a, "Combustion Processes that Synthesize Materials", in *International Conference on Advances in Materials and Processing Technology – AMPT93*, Dublin, Ireland, August 24-27.
- Merzhanov, A. G., 1993b, "Fluid Flow Phenomena in Self-Propagating High-Temperature Synthesis", in *Proc of the 14th International Colloquium on Dynamics of Explosions and Reactive Systems – ICDERS*, Vol. I, Coimbra, Portugal, August 1-6, 1993, University of Coimbra, Coimbra, pp.1-29.
- Merzhanov, A. G., 1994, "Pyrotechnical Aspects of Self-Propagating High-Temperature Synthesis", in *20th International Pyrotechnics Seminar*, Colorado Springs (CO), USA, July 25-29.
- Merzhanov, A. G., 1997, "Fundamentals, Achievements, and Perspectives for Development of Solid-Flame Combustion", *Russian Chemical Bulletin*, 46 (1), pp.1-27.
-

- Micromeritics, 1992a, *ASAP 2000 – Accelerated Surface Area and Porosimetry System: Operator's Manual*, Part. No 200-42800-01, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross.
- Micromeritics, 1992b, *AccuPyc 1330 Pycnometer Operator's Manual*, Part. No 133-42801-01, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross.
- Mirmehrabi, M., 2003, *Control of Polymorphism in Pharmaceutical Products*, <http://www.engga.uwo.ca/chemical/crystallization/people/mahmoudnew.html>, Out. 2003.
- Moore, J. J., Feng, H. J., 1995a, “Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part I. Reaction Parameters”, *Progress in Materials Science*, 39, pp.243-273.
- Morterra, C., Magnacca, G., 1996, “A Case Study: Surface Chemistry and Surface Structure of Catalytic Aluminas, as Studied by Vibrational Spectroscopy of Adsorbed Species”, *Catalysis Today*, 27, pp.497-532.
- Mössbauer, R. L., 2000, “The discovery of the Mössbauer Effect”, *Hiperfine Interactions*, 126, pp.1-12.
- Mukasyan, A. S., Hwang, S., Sytchev, A. E., Rogachev, A. S., Merzhanov, A. G., Varma, A., 1996, “Combustion Wave Microstructure in Heterogeneous Gasless Systems”, *Combustion Science and Technology*, 115, pp.335-353.
- Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., Varma, A., 1999, “Mechanisms of Reaction Wave Propagation during Combustion Synthesis of Advanced Materials”, *Chemical Engineering Science*, 54, pp.3357-3367.
- Munir, Z. A., 2000a, “Modeling and Experimental Studies on the Effect of Thermophysical Properties on Field-Activated Combustion Synthesis Reactions”, *Pure and Applied Chemistry*, 72 (11), pp.2177-2186.
- Murad, E., 1998, “The Characterization of Soils, Clays, and Clay Firing Products”, *Hyperfine Interactions*, 111, pp.251-259.
- Musić, S., Gotić, M., Popović, S., 1994, “Formation of γ -Fe₂O₃ by Thermal Decomposition of a Mixture of Fe(II)- and Fe(III)- Oxalate Salts”, *Materials Letters*, 20, pp.143-148.
- Nandy, S. K., Ghosh, N. K., Ghosh, D., Das, G. C., 2006, “Hydration of Coked Mg-O-C-Al Refractories”, *Ceramics International*, 32, pp.163-172.
- Nicholls, D., 1973, “Iron”, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Bailar, J. C., Emeléus, H. J., Nyholm, R., Trotman-Dickenson, A. F. (Eds.), Pergamon Press, Oxford, pp.979-1051.
- Nicolet, 1992, *Magna-IR FT-IR Spectrometre – System 750 User's Guide*, Part No 269-030600, Nicolet Instrument Corporation, Madison.
- Nicolet, 1993, *OMNIC FT-IR Software*, v. 1.1, Nicolet Instrument Corporation, Madison.
- Nègre, M., Leone, P., Trichet, J., Défarge, C., Boero, V., Gennari, M., 2004, “Characterization of Model Soil Colloids by Cryo-Scanning Electron Microscopy”, *Geoderma*, 121, pp.1-16.
- OriginLab, 2000, *Origin 6.1*, v. 6.1052 (B232), OriginLab Corporation, Northampton.
- Pearson, A., 1992, “Aluminum Oxide (Activated)”, in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 2, 4th Ed., Howe-Grant, M., Kroschwitz, J. I. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, pp.291-302.
-

- Pecharromás, C., Sobrados, I., Iglesias, J. E., González-Carreño, T., Sanz, J., 1999, "Thermal Evolution of Transitional Aluminas Followed by NMR and IR Spectroscopies", *Journal of Physical Chemistry B*, 103, pp.6160-6170.
- Philips, 1994, *PC-APD DOS Y2K UPD* (inclui: *PW1973/42 X'Menu APD LTU DOS*, v. 2.2, *PW1876/42 PC Identify APD LTU DOS*, v.1.0i, *PW1877/42 Quantitative APD LTU DOS*, v. 3.6i), Philips Analytical, Almelo.
- Plantier, K. B., Pantoya M. L., Gash, A. E., 2005, "Combustion Wave Speeds of Nanocomposite Al/Fe₂O₃: the Effects of Fe₂O₃ Particle Synthesis Technique", *Combustion and Flame*, 140 (4), pp.299-309.
- Ramaswamy, A. L., Kaste, P., 2003, "Combustion Modifiers for Energetic Materials", in *Proc. of the 34th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, June 24-27, 2003, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.21.1-21.14.
- Raming, T. P., Winnubst, A. J. A., van Kats, C. M., Philipse, A. P., 2002, "The Synthesis and Magnetic Properties of Nanosized Hematite (α -Fe₂O₃) Particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 249, pp.346-350.
- Sandén, R., 1998, "Characterization of Electro-Exploded Aluminum", in *Proc. of the 29th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, June 30 – July 3, 1998, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.77.1-77.10.
- Santilli, C. V., Onillon, M., Bonnet, J. P., 1990, "Influence of the Elaboration and Dehydration Conditions of Fe(III) Hydrous Oxides on the Characteristics of Resulting α -Fe₂O₃ Powders", *Ceramics International*, 16, pp.89-97.
- Sarangi, B., Sarangi, A., Ray, H. S., 1996, "Kinetics of Aluminothermic Reduction of MnO₂ and Fe₂O₃: A Thermoanalytical Investigation", *ISIJ International*, 36 (9), pp.1135-1141.
- Schneider, J. J., Czap, N., Hagen, J., Engstler, J., Ensling, J., Gütlich, P., Reinhoehl, U., Bertagnolli, H., Luis, F., Jongh, L. J., Wark, M., Grubert, G., Hornyak, G. L., Zaroni, R., 2000, "Metallorganic Routes to Nanoscale Iron and Titanium Oxide Particles Encapsulated in Mesoporous Alumina: Formation, Physical Properties, and Chemical Reactivity", *Chemistry – A European Journal*, 6 (23), pp.4305-4321.
- Schröder, C., Klingelhöfer, G., Tremel, W., 2004, "Weathering of Fe-Bearing Minerals under Martian Conditions, Investigated by Mössbauer Spectroscopy", *Planetary and Space Science*, 52, pp.997-1010.
- Schwertmann, U., Friedl, J., Stanjek, H., 1999, "From Fe(III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 209, pp.215-223.
- Sedoi, V., Ivanov, V., Ivanov, Y., Osmonoliev, M., Larichev, M., Laricheva, O., 2005, "Synthesis by the Exploding Wire Method and Characterization of Nanoaluminum Powders with Inorganic Coatings", in *Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT combined with 32nd International Pyrotechnics Seminar*, Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.98.1-98.11.
- Shimanke, G., Martin, M., 2000, "In Situ Study of the Phase Transition of Nanocrystalline Maghemite (γ -Fe₂O₃) to Hematite (α -Fe₂O₃)", *Solid State Ionics*, 136-137, pp.1235-1240.
-

- Silva, M. G. F., Costa, B. F. O., 2001, "Infrared and Mössbauer Studies of Iron in Aluminosilicate Glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293-295, pp.534-538.
- Smith, W. F., 1998, *Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*, 3ª Ed., McGraw-Hill de Portugal, Lisboa.
- Sparker, S. P. (Ed.), 1994, *McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms*, 5th Ed., McGraw-Hill, New York.
- Staley, J. T., Haupin, W., 1992, "Aluminum and Aluminum Alloys", in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 2, 4th Ed., Howe-Grant, M., Kroschwitz, J. I. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, pp.185-251.
- Stolzenberg, A. M., 1995, "Iron Compounds", in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 14, 4th Ed., Howe-Grant, M., Kroschwitz, J. I. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, pp.873-902.
- Sutcliffe, M. P. F., Combarieu, R., Montmitonnet, P., 2004, "Effect of Additives on Friction during Plane Strain Compression of Aluminum Strip", *Wear*, 257 (9-10), pp.1071-1080.
- Takacs, L., 2002, "Self-Sustained Reactions Induced by Ball Milling", *Progress in Materials Science*, 47, pp.355-414.
- Takahashi, N., Kakuta, N., Ueno, A., Yamaguchi, K., Fujii, T., Mizushima, T., Udagawa, Y., 1991, "Characterization of Iron Oxide Thin Film Prepared by the Sol-Gel Method", *Journal of Materials Science*, 26, pp.497-504.
- Talantsev, E. F., Pantoya, M. L., Camagong, C., Lahlouh, B., Nicolich, S. M., Gangopadhyay, S., 2005, "Ferrihydrite Gels Derived in the $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}$ Ternary System", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, pp.1426-1432.
- Taylor, F. R., Jackson, D. E., 1987, "Use of Organic Coating to Improve the Storageability and Safety of Pyrotechnics Compositions", in *Proc. du 3^e Congrès International de Pyrotechnie du Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale et 12^e International Pyrotechnics Seminar*, Juan-les-Pins, Juin 8-12, 1987, Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale, pp.325-333.
- Tepper, F., Ivanov, G., Lerner, M., Davidovich, V., 1998, "Energetic Formulations from Nanosize Metal Powders", in *Proc. of the 24th International Pyrotechnics Seminar*, Monterey (CA), USA, July 27-31, 1998, International Pyrotechnics Seminars USA, IIT Research Institute, Chicago, pp.519-530.
- Thorpe, J. F., Whiteley, M. A. (Eds.), 1966, *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry*, Vol. I, 4th Ed., Longmans, Green and Co Ltd, London, pp.264-296.
- Tillotson, T. M., Gash, A. E., Simpson, R. L., Hrubesh, L. W., Satcher Jr., J. H., Poco, J. F., 2001, "Nanostructured Energetic Materials Using Sol-Gel Methodologies", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285, pp.338-345.
- Tillotson, T. M., Simpson, R. L., Hrubesh, L. W., Gash, A., 2002, *Method for Producing Nanostructured Metal-Oxides*, United States Patent No. US 2002/0104599 A1.
- Tomasi, R., Munir, Z. A., 1999, "Effect of Particle Size on the Reaction Wave Propagation in the Combustion Synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Nb}$ Composites", *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (8), pp.1985-1992.
-

- Trunov, M. A., Schoenitz, M., Zhu, X., Dreizen, E. L., 2005, "Effect of Polymorphic Phase Transformations in Al_2O_3 Film on Oxidation Kinetics of Aluminum Powders", *Combustion and Flame*, 140, pp.310-318.
- van der Heijden, A. E. D. M., Bouma, R. H. B., Carton, E. P., Martinez Pacheco, M., Meuken, B., Webb, R., Zevenbergen, J. F., 2006, "Processing, Application and Characterization of (Ultra)Fine and Nanometric Materials in Energetic Compositions", in *Shock Compression of Condensed Matter-2005*, Part 2, Furnish, M. D., Elert, M. L., Russell, T. P., White, C. T. (Eds.), Vol. 845 of *AIP Conference Proceedings Series*, The American Institute of Physics, Woodbury (NY), USA, pp.1121-1124.
- van Oss, J. F. (late Ed.), 1968, *Air, Water, Inorganic Chemicals and Nucleonics*, Vol. I of *Materials and Technology*, Codd, L. W., Dijkhoff, K., Fearon, J. H., van Oss, C. J., Roeberson, H. G., Stanford, E. G., van Thoor, T. J. W. (Eds.), Longman e J. H. de Bussy, London e Amsterdam.
- Varma, A., Lebrat, J.-P., 1992, "Combustion Synthesis of Advanced Materials", *Chemical Engineering Science*, 47 (9-11), pp.2179-2194.
- Varma, A., Rogachev, A. S., Mukasyan, A. S., Hwang, S., 1998, "Complex Behaviour of Self-Propagating Reaction Waves in Heterogeneous Media", *Proc. of the National Academy of Sciences USA*, 95, pp.11053-11058.
- Varma, A., Mukasyan, A. S., Hwang, S., 2001, "Dynamics of Self-Propagating Reactions in Heterogeneous Media: Experiments and Model", *Chemical Engineering Science*, 56, pp.1459-1466.
- Vasques, J. M., 2004, *Desempenho Energético de Nanocompósitos $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$* , Relatório de Estágio PRODEP III (2003/2004), Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra & LABGRAN do Instituto Pedro Nunes, Coimbra.
- Verhoeven, J. D., 1986, "Scanning Electron Microscopy", in *Materials Characterization*, 9th Ed., Crankovic, G. M. (Ed.), Vol. 10 of *Metals Handbook Series*, American Society for Metals, Materials Park (OH), USA, pp.490-515.
- Voll, D., Angerer, P., Beran, A., Schneider, H., 2002, "A New Assignment of IR Vibrational Modes in Mullite", *Vibrational Spectroscopy*, 30, pp.237-243.
- Wade, K., Banister, A. J., 1973, "Aluminium, Gallium, Indium and Thallium", in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Bailar, J. C., Emeléus, H. J., Nyholm, R., Trotman-Dickenson, A. F. (Eds.), Pergamon Press, Oxford, pp.993-1064.
- Walker, J. D., Tannemaum, R., 2006, "Characterization of the Sol-Gel Formation of Iron(III) Oxide/Hydroxide Nanonetworks from Weak Base Molecules", *Chemistry of Materials*, 18 (20), pp.4793-4801.
- Wang, L. L., Munir, Z. A., Maximov, Y. M., 1993, "Thermite Reactions: their Utilization in the Synthesis and Processing of Materials", *Journal of Materials Science*, 28, pp.3693-3708.
- Webb, P. A., Orr, C., 1997, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross (GA), USA.
- Williams, A. G. B., Scherer, M. M., 2004, "Spectroscopic Evidence for Fe(II)-Fe(III) Electron Transfer at Iron Oxide-Water Interface", *Environmental Science & Technology*, 38 (18), pp.4782-4790.
-

Wolf, C., Fischer, R., Köster, R., Weidler, P., 2002, "Investigation on the Behaviour of Iron, Manganese, and Phosphate at the Sediment/Water Interface Influenced by Electric Field", *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 30 (2-3), pp.75-86.

Xu, Y., Axe, L., 2005, "Synthesis and Characterization of Iron Oxide-Coated Silica and its Effect on Metal Adsorption", *Journal of Colloid and Interface Science*, 282, pp.11-19.

Zhong, Z. Y., Prozorov, T., Felner, I., Gedanken, A., 1999, "Sonochemical Synthesis and Characterization of Iron Oxide Coated on Submicrospherical Alumina: A Direct Observation of Interaction between Iron Oxide and Alumina", *Journal of Physical Chemistry B*, 103, pp.947-956.

Capítulo 3

Comportamento Térmico das Misturas Termite

Recordando o que foi referido na Sec. 1.3, a reacção termite pode ocorrer no modo de explosão térmica ou no modo de autopropagação (ou de onda de combustão). Apesar do estudo da combustão da termite no modo de autopropagação ser o objectivo central deste trabalho, a realização de ensaios onde todo o volume de amostra é aquecido em simultâneo (modo de explosão térmica) e de forma gradual e programada, em equipamentos de análise térmica, permite caracterizar a resposta das misturas perante um estímulo térmico conhecido. A informação que se pode extrair destas respostas é diversa e depende do tipo de equipamento utilizado, mais propriamente das propriedades medidas.

Classificam-se como técnicas de análise térmica, de acordo com a definição de análise térmica dada pela ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*), todas aquelas em que se mede uma propriedade da amostra ou a sua variação (temperatura, calor, massa, volume, dimensão linear, dureza, viscosidade, composição química, estrutura cristalina, resistência eléctrica, etc.) em função do tempo ou da temperatura da amostra, quando se faz variar esta última de forma programada, numa atmosfera especificada (Hemminger e Sarge, 1998, Mackenzie, 1970). Os programas de temperatura mais comuns são: i) período de aquecimento/arrefecimento de transição após o qual a temperatura é fixada – modo de operação isotérmico ou estático; ii) variação linear da temperatura com o tempo (velocidade de aquecimento/arrefecimento constante) – modo de operação não-isotérmico ou dinâmico. As atmosferas de análise podem ser activas ou inertes, conforme os seus constituintes participam ou não, respectivamente, nos fenómenos que ocorrem durante a análise. Estas são geralmente constituídas por ar, N₂, O₂, Ar ou He, mas a análise também pode decorrer em vácuo. As primeiras podem ser do tipo estático ou dinâmico, consistindo, as do tipo dinâmico, de um caudal de gás que atravessa o meio de análise. Neste trabalho utilizaram-se a calorimetria diferencial de varrimento ou DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) de fluxo térmico, a termogravimetria ou TG (*Thermogravimetry*) e a termomicroscopia, no modo de operação dinâmico com velocidade de

aquecimento constante, em atmosferas de ar estático e argon e em vácuo; as duas primeiras técnicas usaram-se de forma combinada no mesmo equipamento, isto é, aplicaram-se em simultâneo à mesma amostra, reclassificando-se então o conjunto como análise térmica simultânea ou STA (*Simultaneous Thermal Analysis*). Com base nas propriedades medidas por estas técnicas, nomeadamente diferenças de temperatura, convertidas em diferenças de calor por calibração, na DSC de fluxo térmico, massa na TG, tamanho da amostra e inspecção visual na termomicroscopia (*vd.* descrição detalhada na Sec. 3.2), pode obter-se informação acerca do tipo e intensidade dos fenómenos físico-químicos que ocorrem e a que temperaturas, do calor e variação de volume envolvidos num dado fenómeno, da conversão de reagentes em produtos (em reacções químicas), das condições e temperaturas de inflamação de materiais energéticos (informação pertinente em estudos de segurança), do melhor modelo cinético e parâmetros que representam a cinética global de uma dada transformação química, e outras.

Mais concretamente, o estudo do comportamento térmico das misturas termite por estas técnicas foi motivado inicialmente por dois propósitos. Por um lado, pretendia-se atingir um conhecimento mais aprofundado acerca dos fenómenos físico-químicos que ocorrem quando as misturas termite são submetidas a aquecimento planeado até temperatura elevada (~ 1500 °C). Por outro lado, procurava-se seleccionar um modelo cinético e estimar parâmetros cinéticos que descrevessem adequadamente a reacção termite (*vd.* reacção 1.2), e também obter as temperaturas características de início dessa reacção, isto é, as temperaturas de inflamação da termite. O primeiro objectivo foi cumprido. O segundo não foi atingido porque a reacção termite nunca se deu em extensão significativa para permitir o cálculo dos parâmetros citados, como se tornará evidente ao longo deste capítulo.

Os objectos de estudo foram três das misturas termite obtidas por via seca – T100, T127, T159 – e respectivos reagentes individuais. Ver-se-á que o estudo do comportamento térmico destes últimos *per si* foi essencial na interpretação dos resultados obtidos para as misturas. Não se efectuaram análises com as misturas intermédias T112 e T142 por se considerar que não ocorreriam alterações significativas com tão pequenos incrementos da percentagem de alumínio nas misturas. Também não se estudou o comportamento térmico das misturas termite obtidas pela tecnologia sol-gel, dado que estas não corresponderam ao desempenho esperado nos ensaios de combustão autopropagada apresentados no capítulo seguinte. A não realização das análises mencionadas teve ainda uma razão económica, pois verificou-se que os produtos sólidos formados durante as análises aderiam e deterioravam os porta-amostras (em alumina), não permitindo que estes se reutilisassem mais do que uma vez. O custo significativo dos porta-amostras obrigou, então, a um planeamento sequencial e rigoroso das experiências, tendo por base o conhecimento acumulado sobre as amostras.

Apesar de não ter sido possível aplicar à reacção em estudo uma metodologia para selecção de um modelo cinético e determinação dos parâmetros cinéticos com base em dados de análise térmica, no Apêndice B abre-se um parêntesis breve sobre este procedimento. O objectivo é discutir a validade e o significado dos parâmetros cinéticos obtidos por esta via, transmitindo também alguma informação relevante acerca da cinética das reacções em sistemas heterogéneos, para permitir uma melhor interpretação de trabalhos de análise cinética publicados para a termite em estudo (*vd.* Sec. 3.1). Aqui faz-se apenas o destaque para os trabalhos de revisão actuais de Galwey e Brown (1998) e Vyazovkin e Wight (1998), sobre análise cinética em sistemas heterogéneos baseada em dados termoanalíticos, que são um excelente ponto de partida para quem pretenda familiarizar-se com estes procedimentos.

Do ponto de vista termodinâmico as experiências de análise térmica correspondem a uma alteração na temperatura inicial do sistema (ou temperatura dos reagentes), como um pré-aquecimento, que influencia directamente a temperatura de combustão (Makino, 2001, Moore e Feng, 1995a, Tomasi e Munir, 1999, Varma e Lebrat, 1992). Vale a pena explicar, de modo sumário, esta perspectiva. As reacções de combustão são caracterizadas e influenciadas por quatro pontos de temperatura importantes: i) temperatura inicial dos reagentes; ii) temperatura de ignição, na qual a reacção é activada; iii) temperatura de combustão adiabática, ou seja, a máxima temperatura alcançada sob condição adiabática do sistema; iv) temperatura de combustão, que é a máxima temperatura alcançada sob condição não-adiabática do sistema. Esquematiza-se a relação entre estas temperaturas na Fig. 3.1, considerando a hipótese simplificativa de não existência de mudanças de fase.

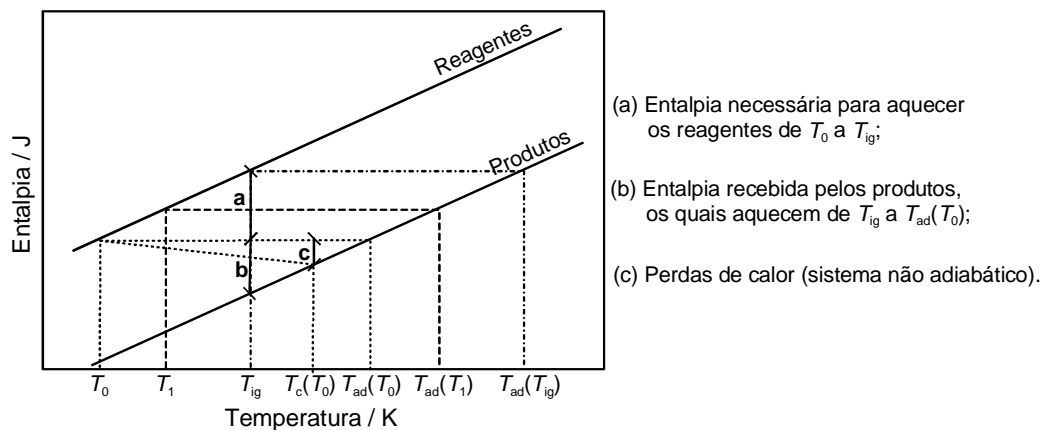


Figura 3.1 Diagrama esquemático entalpia-temperatura para reagentes e produtos de um sistema com reacção exotérmica que não envolve mudanças de fase (adaptado de Moore e Feng, 1995a).

T_0 – temperatura inicial; T_1 – temperatura inicial após pré-aquecimento; T_{ig} – temperatura de ignição; T_{ad} – temperatura de combustão adiabática; T_c – temperatura de combustão não-adiabática.

Fica claro pela análise da Fig. 3.1 que o pré-aquecimento dos reagentes originará um aumento da temperatura de combustão adiabática ou não-adiabática, através da diminuição da entalpia necessária para aquecer os reagentes e do consequente aumento da entalpia recebida pelos produtos. A este efeito está associado um aumento da velocidade e estabilidade da combustão, podendo igualmente verificar-se alterações na composição e microestrutura dos produtos. Estas relações foram demonstradas experimentalmente por vários autores nas sínteses de CuAl, de TiC, dos compósitos B_4C -TiB₂ e MoSi₂-SiC (Bowen e Derby, 1995, *vd.* Moore e Feng, 1995a) e ainda nos sistemas Ti/B e Ni/Al (*vd.* Makino, 2001, *vd.* Moore e Feng, 1995a). Foram também comprovadas por cálculo de combustão adiabática e não-adiabática (Bowen e Derby, 1995, Makino, 2001).

As experiências de análise térmica em modo de operação não-isotérmico correspondem à situação em que se faz um pré-aquecimento dos reagentes até T_{ig} , caso ocorra ignição na gama de temperatura varrida. Nesta situação a entalpia necessária para aquecer os reagentes é nula e o calor libertado na reacção é utilizado apenas no aquecimento dos produtos ou perdido para a envolvente. Logo, o sistema encontra-se em condições diferentes das que existem no modo de autopropagação, sendo as primeiras energeticamente mais favoráveis que as segundas se ocorrer inflamação da termite.

3.1 Estado do Conhecimento sobre o Comportamento Térmico da Termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$

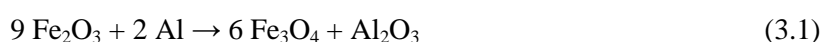
Alguns autores estudaram por técnicas de análise térmica a termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Os objectivos particulares destes estudos podem reunir-se em quatro objectivos mais gerais: i) análise cinética da reacção, com estimativa dos parâmetros cinéticos; ii) investigação do mecanismo da reacção; iii) avaliação de características energéticas do sistema, nomeadamente calor libertado, temperatura de ignição, *etc.*; iv) estudo dos fenómenos físico-químicos que ocorrem em processos de síntese de materiais que se baseiam ou envolvem a reacção da termite.

Dentro do primeiro grupo, apenas dois trabalhos foram encontrados. Destaca-se o mais antigo, de B. Sarangi *et al.* (1996) (que surge na continuação de um outro de A. Sarangi *et al.*, 1990), onde se utilizam as técnicas DTA (*Differential Thermal Analysis*; em que se obtêm diferenças de temperatura; *vd.* Sec. 3.2.1) e TG em simultâneo (STA) para estimar os parâmetros cinéticos da redução do Fe_2O_3 com alumínio. Os ensaios decorreram até $\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de ar estático, com uma velocidade de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Estes autores utilizaram razões molares $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}$ de 1:2 até 1:8, para averiguar qual a proporção de reagentes que conduziria a reacção completa. Observaram dois picos nas curvas de DTA obtidas: um, com temperatura de pico de $658\text{ }^\circ\text{C}$, correspondente à fusão do alumínio (endotérmica); o outro, com temperaturas de pico entre $876\text{ }^\circ\text{C}$ e $908\text{ }^\circ\text{C}$ (maiores para menor quantidade de alumínio nos reagentes), atribuído a uma combinação de reacções exotérmicas, nomeadamente à reacção termite, à reacção do alumínio em excesso com o oxigénio da atmosfera de análise e/ou à reacção do alumínio em excesso com o ferro metálico produzido na reacção da termite (com formação de compostos intermetálicos). Associado a este pico surge um aumento de massa, que varia de 8 %, para a razão molar 1:2, até 38 %, para a razão molar 1:8. Das reacções anteriores, apenas a oxidação do alumínio com o oxigénio da atmosfera de análise envolve aumento de massa da amostra, ficando, então, provada a ocorrência desta reacção. Efectuando comparações entre os valores do calor libertado experimentais (avaliados pela fracção de área dos picos devida à reacção termite, considerando que todo o óxido de ferro foi reduzido) e teóricos (avaliados com base em cálculos termodinâmicos, considerando a reacção termite como um processo adiabático), seleccionaram a razão molar 1:8 como a correspondente a uma reacção global completa. Esta conclusão é discutível, uma vez que os autores não apresentaram nenhum resultado de análise de produtos que demonstre que, após o pico em questão, todo o óxido de ferro estava reduzido ou que todo o alumínio estava oxidado. Realizaram, depois, a análise cinética do sistema para a razão molar seleccionada, usando várias velocidades de aquecimento: 5, 7, 10 e $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Utilizando os métodos de Coats e Redfern e de Dixit e Ray (métodos que se aplicam a uma só curva termoanalítica) e pressupondo um modelo cinético de primeira ordem, obtiveram diferentes valores para as energias de activação e os logaritmos dos factores pré-exponenciais da equação de Arrhenius (*vd.* Apêndice B), crescentes com o aumento da velocidade de aquecimento, e nas gamas $546\text{-}991\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $23\text{-}54$, respectivamente. Com os valores dos parâmetros obtidos para as várias velocidades de aquecimento, determinaram as relações lineares entre o logaritmo do factor pré-exponencial e a energia de activação (designadas de efeito de compensação cinética) e verificaram que estas correlações eram válidas para os resultados obtidos com os dois métodos; logo, concluíram que a reacção em estudo era isocinética para as condições

experimentais aplicadas. Referiram ainda que o calor libertado pela reacção do alumínio com o oxigénio do ar era determinante para a iniciação da reacção termite.

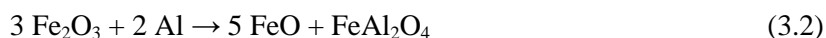
Num trabalho mais recente, Fan *et al.* (2006) fizeram a análise cinética da reacção termite, a partir dos resultados da análise térmica, em atmosfera de árgon, para pastilhas da mistura com uma razão molar Fe₂O₃:Al = 3:8. A técnica utilizada foi a DSC de fluxo térmico (*vd.* Sec. 3.2.1), entre a temperatura ambiente e 1100 °C, e com velocidades de aquecimento 5, 15 e 20 °C·min⁻¹. Nas curvas de DSC obtidas, encontraram um pico estreito, a 660 °C, correspondente ao fenómeno endotérmico da fusão do alumínio, e um pico largo, com temperaturas de pico iguais a 853.5, 931.6 e 947.7 °C para 5, 15 e 20 °C·min⁻¹, respectivamente, considerado resultante da reacção exotérmica da termite. Utilizaram um método de isoconversão (*vd.* Apêndice B), proposto por Starink, para determinar a energia de activação com base nos dados termoanalíticos não-isotérmicos. O valor obtido foi 145 kJ·mol⁻¹. Analisaram os produtos da análise térmica por difracção de raios-X, concluindo que eram constituídos por α-Al₂O₃ e FeAl₂O₄ (hercinite). Estes autores compararam, então, a energia de activação calculada com as energias de activação da difusão de Al e de Fe em FeAl₂O₄ e em Fe₃Al, verificando que estaria mais próxima da energia de activação da difusão de Al em FeAl₂O₄. Sugeriram portanto que a difusão do alumínio em FeAl₂O₄ controlaria a formação de produto na reacção termite. Como se compreenderá melhor ao longo do presente trabalho, a predominância de um composto intermédio da reacção da termite, como o FeAl₂O₄, em detrimento da presença de ferro metálico ou de um intermetálico resultante da reacção deste com o alumínio em excesso, revela que a reacção termite se deu de forma incipiente, comprometendo a validade/significado do parâmetro cinético calculado.

Os trabalhos de Mei *et al.* (1999) e Wang *et al.* (2002) enquadram-se no ponto ii) definido no início desta secção. Mei *et al.* (1999) realizaram ensaios com a técnica DTA, em atmosfera de árgon, para misturas termite em pastilha e em pó solto, utilizando uma razão molar Fe₂O₃:Al = 1:2 (mistura estequiométrica), uma temperatura final de 1100 °C e uma velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. (A granulometria de reagentes indicada por Mei *et al.* é muito semelhante à utilizada no presente trabalho.) Observaram um pico a 660 °C, atribuído à fusão do alumínio, e dois picos correspondentes a fenómenos exotérmicos com início em ~ 960 °C e ~ 1060 °C. Para as amostras prensadas estes picos exotérmicos surgiram em temperaturas ~ 40 °C abaixo, isto é, as misturas inflamaram mais facilmente, o que foi justificado pelo maior contacto entre reagentes (em acordo com o que foi referido no início do Cap. 2). Para concluir acerca das reacções responsáveis por estes picos, analisaram, por microscopia electrónica de varrimento e difracção de raios-X, os produtos resultantes da permanência de amostras prensadas num forno tubular a 960 °C e 1060 °C por uma hora, e depois arrefecidas, em atmosfera de árgon. Para a primeira temperatura, os produtos encontrados foram Fe₃O₄ e Al; observaram também e identificaram alumínio depositado no centro do topo da amostra antes da moagem. Explicaram este estágio com a reacção 3.1, supondo que o composto Al₂O₃ estaria em quantidades demasiado pequenas para ser detectado por difracção de raios-X, e que o alumínio do topo da amostra seria originado pela deposição, durante o arrefecimento, do alumínio em vapor:



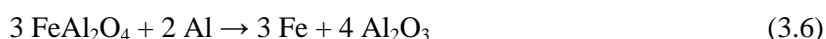
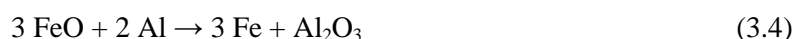
Para a segunda temperatura, detectaram Fe, Al₂O₃ e FeAl₂O₄ como produtos dominantes; identificaram Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe e Fe₃Al no topo da amostra. Propuseram para esta etapa duas reacções,

nomeadamente a reacção termite (*vd.* reacção 1.2) e a reacção 3.2, e consideraram que os produtos do topo da amostra resultaram da deposição e recombinação de Fe, Al e oxigénio da fase de vapor.



Sugeriram que a temperatura de reacção teria que ser superior a 2860 °C para permitir a vaporização do ferro metálico. Acrescentaram também, por considerações de estequiometria, que o mecanismo anterior era incompleto, sendo necessário considerar outras reacções como, por exemplo, a decomposição de Fe_2O_3 em FeO e oxigénio e a reacção rápida entre o FeO (não detectado nos produtos) e Al_2O_3 , com formação de FeAl_2O_4 .

Wang *et al.* (2002) propuseram um mecanismo para a reacção termite, com base em resultados de DTA. Efectuaram ensaios para a mistura estequiométrica, em ar estático e em hélio, até 1450 °C e com uma velocidade de aquecimento de $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$. Para comparar os resultados com os de Mei *et al.* (1999), aqueceram amostras prensadas da mistura até 960 °C e 1060 °C, a $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$, num forno com atmosfera de ar. As amostras permaneceram uma hora nestas temperaturas e foram arrefecidas; depois analisaram os produtos formados por microscopia electrónica de varrimento e por difracção de raios-X. As curvas de DTA obtidas para cada uma das atmosferas apresentam três picos: um, a 660 °C, devido à fusão do alumínio, e mais dois, de natureza exotérmica, a 853 °C e 1391 °C, em ar, e 953 °C e 1415 °C, em hélio. O terceiro pico começa junto aos 1050 °C. Justificaram o facto deste pico surgir em temperaturas mais elevadas e ser mais largo do que o correspondente registado por Mei pela maior granulometria dos reagentes usados (que conduziu a menor intensidade de reacção). Por outro lado, nos ensaios de aquecimento no forno, detectaram Fe_2O_3 e Al nas amostras aquecidas até 960 °C, e Fe_2O_3 , Al e Al_2O_3 nas amostras aquecidas até 1060 °C. No primeiro caso as partículas de Al não tinham perdido a sua forma esférica e estavam envolvidas por um filme de Al_2O_3 (não detectável por difracção de raios-X); no segundo caso, o alumínio já não possuía a sua forma esférica e encontrava-se disperso nos interstícios da matriz de Fe_2O_3 . Perante estes resultados, questionaram o mecanismo proposto por Mei e sugeriram outros. Para as análises em hélio: i) o primeiro pico exotérmico é justificado pela reacção 3.1; ii) o segundo pico exotérmico tem origem nas seguintes reacções:



Para as análises em ar: i) o primeiro pico exotérmico surge devido à oxidação do alumínio pelo oxigénio da atmosfera de análise, formando-se um filme de alumina em torno das partículas de alumínio, o qual aumenta de espessura pela difusão do oxigénio ou do alumínio através do mesmo (facilitada pelo aumento de temperatura), até um máximo de velocidade de reacção em 853 °C; ii) quando a temperatura ultrapassa os 1050 °C, o filme de óxido quebra-se e há expansão do alumínio líquido no Fe_2O_3 , resultando o segundo pico exotérmico (não indicaram reacções para esta etapa).

Relativamente à avaliação de características energéticas do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ com resultados de

análise térmica, encontraram-se os dois trabalhos descritos abaixo. Frolov e Pivkina (1993) fizeram experiências de DTA, até 1000 °C, com a mistura termite estequiométrica. Verificaram que o calor libertado pela reacção quando se utilizou alumínio em folhas era dez vezes superior ao calor libertado quando se usou alumínio com partículas esféricas. Mostraram também que o calor libertado depende da porosidade da mistura. No caso de misturas com alumínio em folhas, ocorreu libertação de calor (isto é, reacção) apenas para porosidades entre 0.32 e 0.42, com um máximo em 0.35. Turetsky e Young (1992) estudaram o sistema energético Pyronol (34.3 % Fe₂O₃, 27.4 % Al, 31.3 % Ni, 7.0 % *teflon*, em massa) por DSC de fluxo térmico e TG, em ar e argón, até 1400 °C, com uma velocidade de aquecimento de 20 °C·min⁻¹. Analisaram alguns reagentes individualmente e pares de reagentes para avaliar o seu efeito no comportamento térmico e exotermicidade do *Pyronol*. Para o par Fe₂O₃/Al (em proporção estequiométrica) em argón, observaram, na curva de DSC, para além da fusão do alumínio a 649.9 °C, dois outros picos, de natureza exotérmica, a 1014.9 °C (início em 925.8 °C) e a 1330.9 °C (início em 1285.5 °C; duplo). Concluíram que a redução do Fe₂O₃ a Fe pelo alumínio se dá por fases e que as características energéticas do *Pyronol*, em ar ou argón, não dependem das reacções termite dos subsistemas Fe₂O₃/Al ou Fe₂O₃/Ni, pois o *teflon* desempenha um papel decisivo na sequência reaccional. A actividade exotérmica do *Pyronol*, em argón, iniciou-se com a decomposição do *teflon* (por reacções de combustão e de fluorinação, com início em ~ 440 °C), identificada por perda de massa na curva de TG. O par *teflon*/metal é muito energético e dominante, em especial na presença de oxigénio, não permitindo que o metal participe em reacções termite ou intermetálicas. Os autores não discutiram o facto da análise do *Pyronol* por TG revelar um ganho de massa de ~ 18 % desde 770 °C até à temperatura final; este esteve certamente relacionado com a participação de gases da atmosfera de análise (p. ex., o oxigénio residual) nos fenómenos ocorridos.

No que se refere ao estudo de fenómenos físico-químicos que ocorrem em processos de síntese de materiais que se baseiam na reacção termite, por exemplo, Chakraborty *et al.* (1998, 2001, 2003) estudaram por DTA a sequência reaccional na síntese de ligas à base de Fe₃Al (composições mássicas, em %, Fe-16Al-5.46Cr-0.5V-0.05C, Fe-16Al-5.44Cr-1Nb-0.5C e Fe-17.24Al-5.54Cr-1V-0.05C, sendo a % de Fe o valor complementar), a partir de misturas de alumínio em excesso com óxidos dos restantes elementos envolvidos e carbono. A síntese ocorre por co-redução directa dos óxidos pelo alumínio. As análises de DTA foram efectuadas com misturas prensadas em pastilha, em argón, até 1700 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. Dos vários picos observados, atribuíram um pico situado em 910 °C à reacção exotérmica da termite Fe₂O₃/Al. Outro exemplo é o trabalho de Travitzky *et al.* (2003), em que sintetizam compósitos Fe-Cr-Ni/Al₂O₃ com base na reacção termite, por aquecimento rápido de misturas Fe₂O₃/Fe/Ni/Cr/Al, e estudaram também a sequência reaccional da síntese por DTA em argón. O programa de temperaturas tinha como temperatura máxima 1500 °C e velocidade de aquecimento 20 °C·min⁻¹. A razão molar Fe₂O₃/Al utilizada foi 1:2 e as misturas foram analisadas na forma compactada. A curva de DTA apresentava dois picos, com início em 605 °C e 1405 °C, originados por fenómenos exotérmicos e endotérmicos, respectivamente. Justificaram o primeiro pico pela ocorrência da reacção da termite Fe₂O₃/Al e/ou ocorrência de reacções intermetálicas e o segundo pico por fusão da matriz metálica e formação da liga.

Analisando os resultados destes autores, conclui-se que podem aparecer 1-3 picos de natureza exotérmica na curvas de DTA ou DSC, dependendo das condições experimentais. As reacções

propostas para explicá-los diferem, nomeadamente reacção termite, reacção do alumínio com o oxigénio da atmosfera de análise, reacção intermetálica e/ou redução parcial do Fe_2O_3 com o alumínio para formar óxidos de ferro de menor estado de oxidação e FeAl_2O_4 (hercinite). Justifica-se, então, um investimento adicional nesta área, sendo este capítulo uma contribuição nesse sentido. O seu conteúdo foi em parte publicado em Durães *et al.* (2006c).

3.2 Técnicas/Equipamentos de Análise Térmica Utilizados

Nesta secção irão descrever-se as técnicas utilizadas no estudo do comportamento térmico dos reagentes e misturas de termite, nomeadamente calorimetria diferencial de varrimento de fluxo térmico, termogravimetria e termomicroscopia. Serão apresentados os princípios de funcionamento e propriedades medidas, bem como as características e condições de operação dos equipamentos usados. Analisar-se-ão ainda sucintamente os factores que influenciam os resultados destas técnicas. No final, será aberta uma pequena secção para indicar as características de um forno tubular utilizado também no âmbito do estudo feito neste capítulo.

O arranjo básico de um instrumento de análise térmica é composto por (Hemminger e Sarge, 1998): i) um forno, cuja temperatura é medida e controlada para cumprir o programa de temperatura pré-estabelecido; ii) um dispositivo (braço ou haste) onde são colocados o(s) porta-amostras, inserido no seio do forno; iii) um sensor para a propriedade medida (pode ser, por exemplo, um termopar em contacto com a base do porta-amostras, ou uma câmara de vídeo focada para a amostra); iv) um sistema de aquisição e tratamento de dados, que permite obter o registo da propriedade medida em função da temperatura da amostra ou do tempo, com recurso aos dados previamente recolhidos de calibração da propriedade medida e de temperatura. A descrição que se segue adiante das técnicas de análise térmica utilizadas terá como ponto de partida a plataforma comum apresentada neste parágrafo.

Existem ainda dois aspectos gerais importantes a considerar quando se faz um estudo com base em técnicas de análise térmica. O primeiro, também referido no Apêndice B, prende-se com o facto de as propriedades medidas e, conseqüentemente, os resultados obtidos serem de natureza macroscópica, isto é, dependem das transformações físico-químicas que ocorrem e, simultaneamente, dos mecanismos de transferência de massa e de calor em todo o volume de amostra. Estes fenómenos, por sua vez, dependem significativamente das condições operatórias (atmosfera de análise, velocidade de aquecimento, *etc.*) e da condição da amostra (massa, compactação, forma, *etc.*), como se explicará melhor na Sec. 3.2.5. Os resultados obtidos são, portanto, resultados integrais ou médios, não sendo possível isolar informação microscópica a partir deles sem o uso de técnicas termoanalíticas simultâneas ou sem o complemento de técnicas de análise de outro tipo. O segundo aspecto é o facto de não existir equilíbrio térmico entre a amostra e a envolvente e até dentro do próprio volume de amostra, o que se torna mais marcado em modo de operação dinâmico. Por um lado, a variação da temperatura do forno não é transmitida de forma instantânea à amostra, existindo um atraso térmico entre um sistema e outro, o qual aumenta para velocidades de aquecimento maiores. Por outro lado, dentro do volume de amostra, podem existir gradientes de temperatura, o que poderá minimizar-se

utilizando pequenas massas de amostra. Finalmente, quando, pela ocorrência de um dado fenómeno, a amostra gera ou consome calor e/ou altera a sua massa, os gradientes de temperatura dentro do volume de amostra podem tornar-se muito significativos. Assim sendo, não é possível conhecer de modo preciso a temperatura da amostra, mesmo com a calibração de temperatura que se efectua, e geralmente assume-se que o sistema é um meio isotrópico.

3.2.1 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) de Fluxo Térmico

A DSC e a DTA são, como o nome indica, métodos diferenciais. Nos métodos diferenciais recolhe-se informação da propriedade medida, simultaneamente, para a amostra e para uma amostra de referência (designada geralmente apenas por referência; pode ser um porta-amostras vazio) sob as mesmas condições. Desta forma detectam-se com sensibilidade elevada os eventos térmicos que ocorrem na amostra e não na referência, e qualquer alteração no meio de análise é compensada porque afecta de modo igual a amostra e a referência.

Estabelece-se de seguida a distinção entre as técnicas de DTA e DSC, com base nos trabalhos de revisão de Haines *et al.* (1998), Hemminger e Sarge (1998), Mackenzie (1970), Rouquerol e Boivinet (1972), Speyer (1994) e de acordo com as definições da ICTAC.

Na DTA mede-se e regista-se a diferença de temperatura entre a amostra e a referência ao longo do tempo ou em função da temperatura da amostra, através de dois termopares colocados nas bases dos porta-amostras (porta-amostras isolados) ou no seio das amostras (porta-amostras num bloco). A primeira configuração é recomendada para análises quantitativas, dado que a baixa condutividade térmica do ambiente de análise (gás) permite que as trocas de calor entre a amostra e a referência sejam desprezáveis. Na DSC registam-se as diferenças de transferência de calor ou de potência para a amostra e referência em função do tempo decorrido ou da temperatura da amostra. Distinguem-se dois tipos de DSC: de fluxo térmico e de compensação de potência. A DSC de fluxo térmico, utilizada neste trabalho, baseia-se no mesmo princípio de medida da DTA, mas as diferenças de temperatura são convertidas, por calibração calorimétrica com materiais de referência (*vd.* final desta secção), em diferenças de energia ou de potência (de referir que os materiais de referência citados são distintos da amostra de referência usada durante os ensaios). As diferenças de temperatura são medidas por termopares ligados a: i) discos onde estão assentes os porta-amostras da amostra e da referência (arranjo do tipo disco); ii) dois cilindros ociosos inseridos em duas cavidades cilíndricas do forno e em contacto entre si e com o forno por um conjunto de termopilhas; os porta-amostras da amostra e referência colocam-se nestes cilindros (arranjo do tipo cilindro ou bloco). O arranjo utilizado no presente trabalho foi o primeiro, e tem vantagens similares à DTA com porta-amostras isolados em termos de isolamento amostra-referência. Na DSC de compensação de potência medem-se directamente as diferenças de potência de aquecimento para a amostra e referência, estando os dois porta-amostras em fornos independentes. Um sistema de controlo minimiza a diferença de temperatura entre estes, compensando em potência de aquecimento para a amostra ou referência os consumos ou libertações de calor que ocorrem nos eventos térmicos da amostra. Os porta-amostras utilizados nestas técnicas, também denominados de cadinhos, podem ser de alumínio, alumina ou platina, de acordo com a temperatura máxima da análise e com a reactividade destes materiais com as amostras.

Nas curvas de DTA, os fenómenos endotérmicos originam picos de diferença de temperatura negativa (concavidade para baixo), designados de picos endotérmicos, e o contrário para fenómenos exotérmicos. Nas curvas de DSC de fluxo térmico os picos correspondentes a fenómenos endotérmicos passam a ter, por convenção, concavidade para cima, pois, para este tipo de fenómeno, a amostra recebe calor do sistema para restabelecer o equilíbrio de temperaturas entre esta e a referência. A linha de base da curva de DSC toma um valor proporcional à capacidade calorífica da amostra. Vários fenómenos endotérmicos e exotérmicos podem, então, ser detectados pelos picos obtidos nestas curvas, nomeadamente (Haines *et al.*, 1998, Mackenzie, 1970, Paulik, 1995, Rouquerol e Boivinnet, 1972, Speyer, 1994): i) transições de fase reversíveis (fusão e cristalização; vaporização e condensação; sublimação e condensação; mudanças de fase sólida), que são endotérmicas em aquecimento ou exotérmicas em arrefecimento; ii) transformações físicas exotérmicas e irreversíveis como a recristalização (as partículas passam de um estado mais amorfo para um estado mais cristalino) seguida de sinterização (processo interparticular onde os microgrãos formam macrogrãos); iii) reacções químicas exotérmicas ou endotérmicas, reversíveis ou irreversíveis (incluindo decomposições). Podem ainda ser detectadas transformações vítreas ou magnéticas (Haines *et al.*, 1998, Mackenzie, 1970, Paulik, 1995), mas estas correspondem apenas a um degrau na curva de DTA ou DSC, isto é, a uma mudança da capacidade calorífica da amostra.

Segue-se uma descrição sumária dos termos/quantidades características que se utilizarão na interpretação das curvas medidas por DSC de fluxo térmico neste trabalho. Esta é complementada pela Fig. 3.2 (Hemminger e Sarge, 1998):

- Pico – secção da curva medida que compreende um declive positivo seguido de um declive negativo (ou vice-versa) durante um intervalo específico de tempo ou temperatura, e que é devido a uma reacção ou transformação física na amostra;
- Linha de base inicial – secção da curva medida antes de um pico onde ainda não ocorreu qualquer reacção ou transformação física na amostra;
- Linha de base final – secção da curva medida depois de um pico onde já terminou a reacção ou transformação física que ocorreu na amostra;
- Linha de base inicial extrapolada – linha de base inicial extrapolada na região do pico como se nenhuma reacção ou transformação física tivesse iniciado na amostra;
- Linha de base final extrapolada – linha de base final extrapolada na região do pico como se nenhuma reacção ou transformação física tivesse ocorrido na amostra;
- Linha de base interpolada – curva interpolada na região do pico, ligando as linhas de base inicial e final, como se nenhuma reacção ou transformação física tivesse ocorrido na amostra;
- T_{inicial} ou temperatura inicial da análise – temperatura em que se inicia o registo da medida, isto é, temperatura de início do programa de temperatura;
- T_{final} ou temperatura final da análise – temperatura em que termina o registo da medida, isto é, temperatura final do programa de temperatura;

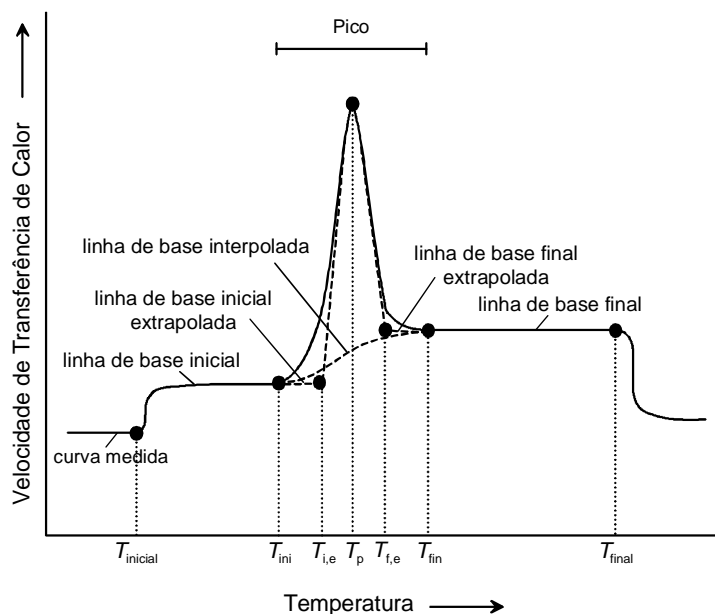


Figura 3.2 Esquema de uma curva medida por DSC, com um pico endotérmico, onde se apresentam os termos e quantidades características que permitem descrevê-la sumariamente (adaptado de Hemminger e Sarge, 1998).

- T_{ini} ou temperatura inicial do pico – temperatura do primeiro desvio detectável da curva medida na região do pico em relação à linha de base inicial extrapolada;
- T_{fin} ou temperatura final do pico – temperatura do último desvio detectável da curva medida na região do pico em relação à linha de base final extrapolada;
- $T_{i,e}$ ou temperatura inicial do pico extrapolada (temperatura de *onset* do pico) – temperatura de intersecção da linha de base inicial extrapolada com a tangente à secção linear ascendente (ou descendente) do pico;
- $T_{f,e}$ ou temperatura final do pico extrapolada – temperatura de intersecção da linha de base final extrapolada com a tangente à secção linear descendente (ou ascendente) do pico;
- T_p ou temperatura do pico – temperatura para a qual se verifica a maior diferença entre o pico e a linha de base interpolada.

Das temperaturas definidas na região do pico, a temperatura inicial do pico extrapolada ($T_{i,e}$) é a que melhor caracteriza as transformações de estado sólido, pois apresenta uma maior razão de dependência {natureza química do sistema}/{condições experimentais} (Paulik, 1995). Por este motivo é também a que é usada para definir as temperaturas de transição de fase dos materiais de referência durante a calibração (Richardson e Charsley, 1998). A temperatura do pico, onde a velocidade da transformação atinge um máximo, e a temperatura final do pico, onde o processo termina, são muito influenciadas pelas condições experimentais, pois dependem significativamente da libertação ou consumo espontâneo de calor na amostra e da velocidade com que esse calor se transfere da amostra para o ambiente e do ambiente para a amostra, respectivamente.

A calibração é um passo inicial indispensável quando se pretendem realizar experiências de DTA ou DSC. Em ambos os casos tem que se proceder à calibração de temperatura (abscissa), pois a temperatura da amostra difere da adquirida pelo sensor devido à existência de gradientes térmicos

entre estes. Efectua-se, então, a recolha de curvas para um conjunto de materiais de referência certificados, quase sempre metais, que possuem transições de fase acentuadas e rápidas, normalmente pontos de fusão, na gama de temperatura pretendida (Haines *et al.*, 1998, Richardson e Charsley, 1998). Determina-se depois a temperatura inicial do pico de fusão extrapolada para calibração. Os materiais de referência têm elevada pureza, baixa volatilidade e são estáveis relativamente à decomposição e oxidação. No caso da DSC de fluxo térmico, é necessária também uma calibração calorimétrica (ordenada), como já referido. Esta calibração é, usualmente, de um dos três tipos seguintes (Haines *et al.*, 1998, Richardson e Charsley, 1998): i) calibração usando as entalpias de transição dos materiais de referência citados; ii) calibração usando a capacidade calorífica específica de um material que não apresente transições de fase na gama de temperatura medida; iii) calibração eléctrica directa. Neste trabalho usaram-se as duas primeiras em conjunto. Na calibração do ponto i) procede-se à recolha dos dados como na calibração de temperatura, mas agora as massas dos materiais de referência têm que ser conhecidas rigorosamente. No ponto ii), recolhem-se curvas de um branco (ensaio sem amostra) e de um ensaio com uma massa conhecida de safira ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). A capacidade calorífica deste material foi medida com elevada exactidão no intervalo $[-80, 1400\text{ }^\circ\text{C}]$. A área entre as duas curvas permite calibrar o equipamento para medida de calor, dado que a deflexão da ordenada que ocorre na curva de DSC depende da capacidade calorífica da amostra (neste caso, safira).

Um nível menos rigoroso de calibração consiste na verificação da boa qualidade dos resultados obtidos, em termos de resolução e/ou sensibilidade, analisando uma amostra padrão com transições bem conhecidas. É usual recorrer-se a este tipo de calibração/verificação quando a calibração descrita anteriormente vem pré-definida do fabricante do equipamento.

A recolha de dados para calibração deve ser feita nas mesmas condições operatórias das experiências a realizar, pois a alteração das condições influencia os resultados obtidos (*vd.* Sec. 3.2.5).

As características e condições operatórias dos equipamentos de DSC de fluxo térmico usados neste trabalho serão indicadas na Sec. 3.2.3, uma vez que são equipamentos de análise térmica simultânea TG-DSC de fluxo térmico.

3.2.2 Termogravimetria (TG)

A TG baseia-se na medida e registo das alterações na massa da amostra em função do tempo ou da temperatura da amostra, enquanto esta se submete a uma alteração de temperatura (Gallagher, 1998, Hemminger e Sarge, 1998, Redfern, 1970, Speyer, 1994). Para isso o porta-amostras encontra-se suspenso ou apoiado no braço de uma balança de precisão. As alterações de massa podem ser negativas – perda de massa – ou positivas – ganho de massa. As primeiras têm origem em fenómenos como a vaporização ou sublimação de componentes da amostra ou em reacções/decomposições na amostra que gerem gases. Os ganhos de massa são originados por reacções entre os compostos da amostra e os gases do ambiente de análise (p. ex. oxidações) ou por adsorção de gases do ambiente de análise. As transições de fase, como a fusão, a cristalização e as de estado sólido, os fenómenos de recristalização e sinterização, e as reacções sem libertação ou consumo de gases (caso aproximado da termite em estudo) não causam alterações nas curvas de TG. Daí a importância de acoplar a técnica TG à de DSC para a interpretação e identificação correcta dos fenómenos detectados em DSC.

Os resultados de TG são apresentados em gráficos cuja ordenada corresponde à massa ou à percentagem de massa de amostra e a abcissa é a temperatura da amostra ou o tempo de análise. Definem-se abaixo as quantidades características utilizadas na interpretação das curvas medidas por TG no presente trabalho. Estas encontram-se esquematizadas na Fig. 3.3.

- Diferença de massa – alteração de massa, positiva (ganho) ou negativa (perda), entre a temperatura inicial, T_{ini}^{TG} , e a temperatura final, T_{fin}^{TG} , da transformação;
- Massa residual – massa de amostra avaliada na temperatura final de análise;
- $T_{inicial}$ ou temperatura inicial da análise – como na Sec. 3.2.1;
- T_{final} ou temperatura final da análise – como na Sec. 3.2.1;
- T_{ini}^{TG} ou temperatura inicial da transformação – temperatura correspondente ao início da variação de massa resultante da transformação, definida com o auxílio da curva derivada da TG e tomando o valor desta mais próximo de zero na região que antecede a transformação;
- T_{fin}^{TG} ou temperatura final da transformação – temperatura correspondente ao fim da variação de massa resultante da transformação, definida com o auxílio da curva derivada da TG, tomando o valor desta mais próximo de zero na região posterior à transformação;
- $T_{i,e}^{TG}$ ou temperatura inicial da transformação extrapolada (temperatura de *onset* da transformação) – temperatura de intersecção da tangente ao ponto T_{ini}^{TG} com a tangente ao ponto de inflexão da região de acréscimo ou decréscimo de massa;
- $T_{f,e}^{TG}$ ou temperatura final da transformação extrapolada – temperatura de intersecção da tangente ao ponto T_{fin}^{TG} com a tangente ao ponto de inflexão da região de acréscimo ou decréscimo de massa.

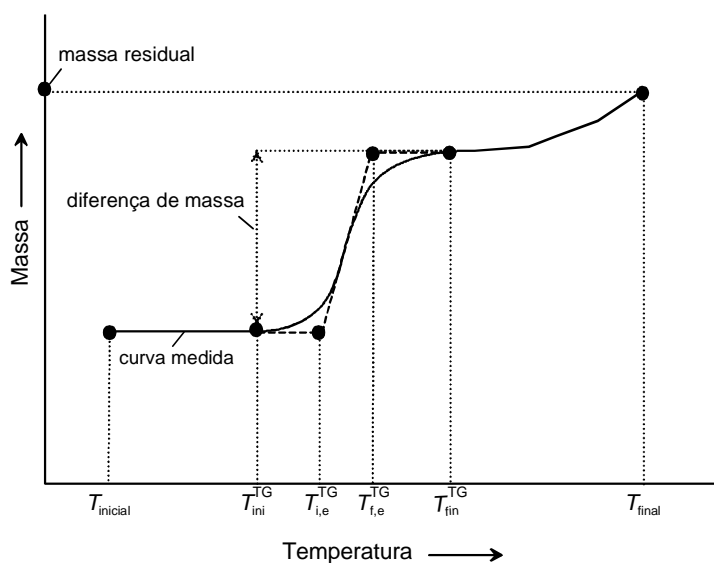


Figura 3.3 Esquema de uma curva medida por TG, ilustrando uma transformação com ganho de massa, onde se apresentam os termos e quantidades características que permitem descrevê-la sumariamente.

A calibração da TG consiste de duas partes (Gallagher, 1998): calibração de massa (ordenada) e calibração de temperatura (abcissa). Para um equipamento com DSC ou DTA em simultâneo, a calibração de temperatura da TG faz-se também simultaneamente, como descrito na secção anterior. Este é o caso do presente trabalho e, por isso, as técnicas de calibração de temperatura de TG simples não serão aqui abordadas (para a sua descrição, consultar Gallagher, 1998, e Speyer, 1994). A calibração de massa é efectuada pela tara da balança e pela medição de uma massa de calibração certificada e escolhida de acordo com a gama de análise que se pretende.

Pelas razões já apresentadas na secção anterior, as características e condições operatórias dos equipamentos de TG utilizados neste trabalho serão apenas indicadas na Sec. 3.2.3.

3.2.3 Análise Térmica Simultânea (STA)

Como referido no início deste capítulo, a análise térmica simultânea (STA – *Simultaneous Thermal Analysis*) é a designação comum para a aplicação simultânea de diferentes tipos de técnicas de análise térmica. Desta forma, diferentes tipos de sensores detectam propriedades de uma mesma amostra aquecida ou arrefecida num forno único. Existem diversas vantagens no uso de uma técnica simultânea, nomeadamente (Charsley *et al.*, 1998, Redfern, 1970, van Humbeeck, 1998): i) menor tempo dispendido na análise simultânea do que no conjunto das análises separadas; ii) garantia de correlação exacta das propriedades obtidas para os diferentes eventos; iii) monitorização da mesma amostra por diferentes técnicas sob os mesmos factores externos, o que conduz a uma interpretação mais correcta dos resultados obtidos; iv) menor custo do equipamento. De facto, a informação extraída sobre a amostra é maior do que a soma das informações obtidas pelas técnicas individuais correspondentes. No entanto, a combinação e o compromisso dos diversos sensores e sinais pode obrigar a uma redução na sensibilidade do equipamento, sendo esta uma desvantagem relevante.

Neste trabalho utilizou-se a análise térmica simultânea TG-DSC de fluxo térmico, que é a forma mais comum de STA e apresenta, como vantagem adicional, a possibilidade de calibrar a temperatura com o sensor da DSC. Nesta técnica montam-se os sensores de temperatura no braço da balança (Speyer, 1994, Redfern, 1970, van Humbeeck, 1998). Os fenómenos detectados em DSC podem assim ser relacionados com a massa da amostra em cada instante. Os aspectos referidos para a DSC de fluxo térmico e para a TG (Secs. 3.2.1 e 3.2.2) relativos aos princípios de medida, fenómenos detectáveis, forma e interpretação de resultados e calibração são igualmente válidos para esta técnica simultânea.

Recorreu-se a dois equipamentos diferentes de STA (TG-DSC de fluxo térmico) para estudar o comportamento térmico dos reagentes individuais e misturas termite. Foram testadas sucessivamente várias atmosferas, na tentativa de eliminar a interferência que se comprovou terem nos resultados.

O primeiro equipamento usado nas experiências de análise térmica foi um *NETZSCH STA 449 C Júpiter*, ligado a um computador com *software* de aquisição – *NETZSCH Measurement* (NETZSCH, 2000a) – e de tratamento de dados – *NETZSCH Proteus – Thermal Analysis* (NETZSCH, 2000b). Os ensaios decorreram em atmosfera de ar estático (ar ambiente) ou com uma condição de vácuo de ~ 1 kPa, entre a temperatura ambiente e 1500 °C, no modo de operação não-isotérmico com velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. A calibração de massa para a TG foi

feita pela tara da balança, seguida de pesagem de uma massa de calibração certificada de 2.000000 g. Esta calibração garante uma exactidão de $\pm 5 \mu\text{g}$. A calibração de temperatura e a calibração calorimétrica encontravam-se já estabelecidas pelo fabricante e fez-se só a aquisição de uma curva de correcção. Esta curva corresponde a um branco, uma vez que é adquirida com os cadinhos da amostra e da referência vazios e nas mesmas condições de operação das análises a efectuar. O equipamento usado é regularmente verificado, em termos de TG e de DSC, por análise de amostras padrão de $(\text{COO})_2\text{Ca}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (*BDH Chemicals Ltd., Prod. 27609*, 98 % puro) e de BaCO_3 (*ACS – MERCK, Art. 1714*, Pró-análise), respectivamente. Com este equipamento analisaram-se os reagentes individuais e as misturas termite. Em cada análise executada seleccionaram-se previamente os ficheiros correspondentes à calibração de temperatura, à calibração calorimétrica e à curva de correcção. Todas as curvas medidas foram tratadas com o apoio do *software* de tratamento de dados referido anteriormente, após a aplicação de um filtro de nível 4 (nível máximo = 8).

O outro equipamento utilizado foi o modelo *PL-STA 1500H* da *Rheometric Scientific*. Este necessita de um sistema de interface (*CCI/SID module – SID 530000*) que controla o módulo do forno e faz a aquisição de dados. O módulo de interface é controlado a partir de um computador, onde o utilizador define as características da aquisição de dados e faz o seu tratamento através do *software Plus V* (*Rheometric, 1996*). As experiências realizaram-se em atmosfera de argon (99.9995 % puro, *Praxair*), do tipo dinâmico, à pressão de 0.1 MPa, com um caudal de 48 % fsd (*Rheometric, s/data*) regulado no fluxómetro do módulo do forno e correspondente a $40\text{-}45 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Usou-se o modo de operação não-isotérmico, entre a temperatura ambiente e 1450 °C, com uma velocidade de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A calibração de massa da TG foi feita como descrito para o equipamento anterior mas com uma massa certificada de 10 mg. O ganho e a gama de massa seleccionados na TG permitiram uma resolução de $0.5 \mu\text{g}$. Realizou-se também a calibração de temperatura e calorimétrica, de acordo com o que foi descrito na Sec. 3.2.1 nos pontos i) e ii) referentes à calibração, usando os materiais de referência certificados que constam na Tabela 3.1. Estes foram seleccionados tendo em atenção a gama de temperatura estudada. A resolução da DSC foi de $0.27 \mu\text{W}$ (*Rheometric, s/data*). Neste equipamento apenas se analisou o alumínio individualmente, por se ter verificado que persistia, mesmo nesta atmosfera inerte e de elevada pureza, uma interferência significativa do oxigénio molecular residual. As curvas medidas foram tratadas, tal como obtidas, usando o *software Plus V*.

Tabela 3.1 Materiais de referência certificados utilizados na calibração de temperatura e calorimétrica do equipamento *PL-STA 1500H* da *Rheometric Scientific* e da *Polymer Laboratories* e respectivas propriedades termodinâmicas da fusão à pressão normal (*Rheometrics, s/data*).

Material	Pureza (%)	Temperatura de fusão (°C)	Entalpia de fusão ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
Safira	100.00	2030.00	-
Índio	99.999	156.66	28.41
Zinco	99.999	419.50	102.09
Ouro	99.999	1064.4	64.35

Recorreu-se ainda, num ensaio rápido para teste de uma atmosfera de natureza redutora, a um equipamento da *Polymer Laboratories*, genericamente igual ao anterior mas um pouco mais antigo

(Polymer, s/data). Esta experiência foi feita com o alumínio, em atmosfera dinâmica de argon hidrogenado (com 5 % de H₂, *Praxair*), com caudal e pressão idênticos aos usados para o argon puro. A temperatura variou entre a temperatura ambiente e 700 °C e utilizou-se uma velocidade de aquecimento de 40 °C·min⁻¹. A calibração do equipamento foi feita de forma similar à calibração do anterior, sem incluir, no entanto, o material de referência ouro (*vd.* Tabela 3.1).

Nas experiências realizadas nos equipamentos anteriores utilizaram-se sempre cadinhos de alumina de geometria cilíndrica para a amostra e referência (cadinho vazio), abertos no topo. As dimensões destes para o STA da *NETZSCH* eram: diâmetro interno = 5.5 mm; altura = 4 mm. Os cadinhos para os STA da *Rheometric Scientific* e da *Polymer Laboratories* tinham altura igual à anterior, mas diâmetro menor – 4.5 mm. Sempre que foi possível reutilizar o cadinho (uma vez, no máximo), colocou-se este por algum tempo numa solução fervente de HCl e, de seguida, aqueceu-se num forno até 1200 °C, temperatura a que permaneceu durante uma hora, para remover os resíduos.

Exceptuando os ensaios a 40 °C·min⁻¹ em que as amostras tinham ~ 20 mg, a média das massas de amostra ensaiadas foi 7.38 ± 0.15 mg. O material de cada amostra, não compactado, foi distribuído o mais homoganeamente possível no fundo do cadinho, de modo a cobrir toda a área da base deste. Dada a elevada libertação de calor previsível se ocorresse ignição das misturas termite, a selecção das condições da amostra anteriores teve o propósito de evitar um aumento excessivo da temperatura desta durante a reacção e o consequente dano de partes do equipamento. A acumulação de calor na amostra resulta da diferença entre o calor gerado na reacção exotérmica e o calor dissipado para a envolvente. Se uma menor massa de amostra diminui a quantidade global de calor gerado, a distribuição e não compactação da amostra no cadinho promovem, através do aumento da área de transferência de calor, a dissipação do calor gerado no caso de ocorrer a reacção da termite (Paulik, 1995).

A selecção de uma velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, como ponto de partida para os ensaios de análise térmica, prendeu-se com o facto de ser o valor mais comum nos estudos publicados sobre este sistema (*vd.* Sec. 3.1) e, por isso, o mais favorável tendo em vista uma comparação de resultados. Era objectivo inicial do trabalho testarem-se outros valores, um menor e outro maior que 10 °C·min⁻¹; considerando a interferência verificada das atmosferas de análise testadas no comportamento térmico das misturas e o elevado custo destas experiências, este objectivo foi repensado e o estudo foi limitado a apenas uma velocidade de aquecimento.

Como se verá, as curvas de TG serão cruciais para verificar a interferência da atmosfera de análise nos resultados e, assim, melhor interpretar os fenómenos que ocorrem durante o aquecimento. A TG já foi usada noutros trabalhos para esta termite, até 1100 °C (A. Sarangi *et al.*, 1990, B. Sarangi *et al.*, 1996) e até 1400 °C (Turetsky e Young, 1992), mas as conclusões retiradas foram limitadas em termos de fenomenologia. A maior temperatura final de análise usada no presente trabalho permitirá tirar conclusões mais definitivas. Como se pode verificar na Sec. 3.1, não tinham sido ainda realizados estudos em vácuo para este sistema energético.

3.2.4 Termomicroscopia

A termomicroscopia é uma técnica de análise térmica que se insere nas técnicas de análise termo-óptica, nas quais a propriedade sob estudo é uma propriedade óptica. Mais concretamente, na

termomicroscopia simples observam-se, com um microscópio, e monitorizam-se e/ou gravam-se em filme, com um sistema de vídeo, as alterações morfológicas e estruturais da amostra originadas pelos fenómenos físico-químicos que se dão durante o aquecimento programado, em função do tempo ou da temperatura no forno (Charsley *et al.*, 1998, Hemminger e Sarge, 1998, Wiedemann e Felder-Casagrande, 1998). Em simultâneo podem fazer-se medidas de DSC ou TG, mas não é o caso do equipamento utilizado neste trabalho.

Observaram-se as modificações na aparência de amostras dos reagentes e das misturas termite por termomicroscopia, aplicando a mesma velocidade de aquecimento da STA ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), com o intuito de, por um lado, ver e compreender melhor os fenómenos detectados pela STA e, por outro lado, verificar se seriam observáveis frentes de combustão no material e as suas características. O microscópio utilizado foi um *Leitz Wetzlar Germany* (Tipo: 307-107.003), acoplado a uma câmara de vídeo *Sony CCD-Iris*. Esta, por sua vez, encontrava-se ligada a um gravador de vídeo (*Philips, Turbo Drive*) e a um monitor (*Sony*) que permitiram a gravação dos resultados em filme VHS e a sua monitorização, respectivamente. A atmosfera de análise foi ar ambiente estático, a única possível neste equipamento. Usou-se uma gama de temperatura de 40-1400 $^{\circ}\text{C}$, excepto para o reagente alumínio em que a temperatura final foi 1200 $^{\circ}\text{C}$. As amostras foram compactadas manualmente, na forma cúbica, com uma pequena prensa com molde. Os porta-amostras utilizados eram placas em alumina.

3.2.5 Factores que Influenciam os Resultados Termoanalíticos

Os resultados termoanalíticos são determinados maioritariamente pelos fenómenos físicos e químicos que ocorrem na amostra durante a análise, mas são também influenciados por diversos outros factores. Alguns destes são inerentes ao equipamento (conversão de sinais, controlo de temperaturas e caudais, características dos componentes de medida, *etc.*), outros inerentes à condição da amostra (representatividade, granulometria, empacotamento, massa), outros inerentes às condições de operação (velocidade de aquecimento, atmosfera, caudal de gás da atmosfera, *etc.*) e ainda outros inerentes ao tratamento dos dados (calibração, determinação de temperaturas extrapoladas ou de linhas de base interpoladas, *etc.*), como descrito em Gallagher (1998), Haines *et al.* (1998), Mackenzie e Mitchell, 1970, Redfern, 1970 e Speyer (1994). Analisa-se de forma sucinta nesta secção a influência que alguns destes factores poderão ter nos resultados, seleccionando aqueles de maior relevância e mais susceptíveis de variar, nomeadamente a massa e empacotamento da amostra, a velocidade de aquecimento e a atmosfera de análise. Esta análise basear-se-á em alguns pontos fundamentais focados por estes autores mas terá sempre como referência as condições usadas neste trabalho.

Relativamente à amostra, deve garantir-se que esta é representativa do material a analisar ou terão que se efectuar um grande número de análises de amostras não representativas. Um aspecto essencial para a representatividade da amostra é a sua massa, pois quanto menor esta for maior é a probabilidade de ter uma amostra não representativa. Nas misturas termite por via seca verificou-se que o alumínio estava bem distribuído na matriz de óxido de ferro (*vd.* Sec. 2.4) a uma escala muito inferior à das amostras mais pequenas usadas na análise térmica ($\sim 7\text{ mg}$ na STA), o que é um bom indicador que estas terão sido representativas das misturas em termos de composição. Pode fazer-se

uma análise semelhante relativamente à granulometria, dado que mesmo as maiores partículas da distribuição granulométrica dos reagentes (*vd.* Secs. 2.2.2 e 2.3.2) têm tamanho muito inferior à escala das menores amostras usadas e, por isso, a multiplicidade de todos os tamanhos de partícula em cada amostra foi seguramente representativa da distribuição de tamanhos na mistura correspondente.

Como indicado na Sec. 3.2.3, a massa de amostra usada nas experiências variou pouco. É importante que a massa inicial das amostras seja aproximadamente constante, para minimizar os efeitos que a sua variação poderá causar nos resultados, os quais são tanto mais significativos quanto menor for a condutividade térmica da amostra. De facto, quanto menor for a massa de amostra menos acentuados serão os gradientes térmicos no seio desta. Também, mais rapidamente se atingirá o equilíbrio térmico entre a amostra e a referência após um evento térmico e mais facilmente se dará a difusão dos gases eventualmente libertados. No entanto, uma massa de amostra muito pequena pode comprometer a detecção dos fenómenos com menor variação de energia. Nas experiências de STA utilizou-se uma massa de amostra baixa por as misturas serem de natureza fortemente energética, com o objectivo de proteger os componentes dos equipamentos, como se referiu na Sec. 3.2.3. A não compactação das amostras teve o mesmo intento, mas a compactação pode ser importante no caso de reacções em estado sólido, pois diminui os percursos de transferência de massa e de calor nas amostras facilitando a reacção. A compactação diminui ainda os gradientes térmicos dentro da amostra e melhora/uniformiza o contacto entre a amostra e o cadinho, aumentando a precisão da temperatura medida. É, por isso, uma hipótese a considerar em trabalho futuro.

A questão da segurança do equipamento é crucial quando se estudam materiais energéticos, como as misturas pirotécnicas. Com a análise térmica pode obter-se informação acerca das reacções nestes materiais que não se consegue obter na sua combustão no modo de autopropagação, por a última ser muito rápida. Mas a temperatura de combustão excede em muito a temperatura máxima suportável pelos frágeis sensores destes equipamentos. Em vez de usar uma baixa massa de amostra, considerou-se a hipótese de incluir um diluente nas misturas (p. ex., alumina calcinada), para amenizar as condições de temperatura durante uma eventual reacção. A diluição permitiria reduzir a velocidade da reacção através da redução do calor gerado por unidade de massa e do aumento dos percursos de transporte de calor e massa, o que se pode mostrar teoricamente e experimentalmente; porém, a diluição também diminuiria a inflamabilidade das misturas e poderia alterar o mecanismo de reacção (efeito da diluição na termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$: Orrù *et al.*, 1997a, 1997b, Matteazzi e Alcalà, 1997; efeito da diluição em sistemas termite ou heterogéneos condensados no geral: Bowen e Derby, 1995, *vd.* Haines *et al.*, 1998, Makino, 2001, Merzhanov, 1994, *vd.* Moore e Feng, 1995a, *vd.* Mossino, 2004, Takacs, 2002, Tomasi e Munir, 1999, *vd.* Varma e Lebrat, 1992, Wang *et al.*, 1993). Assim, optou-se por não utilizar este procedimento.

A velocidade de aquecimento tem um efeito marcado nos resultados de análise térmica. Menores velocidades de aquecimento permitem obter com maior exactidão as temperaturas que caracterizam os fenómenos observados, em especial as temperaturas iniciais extrapoladas, pois o atraso térmico entre a temperatura da amostra e a temperatura do forno é menor e são também menores os gradientes térmicos no seio da amostra. Possibilitam, ainda, a separação de fenómenos em temperaturas próximas, os quais surgem sobrepostos com velocidades de aquecimento maiores. Mas, menores velocidades de aquecimento originam picos com menor intensidade, podendo ficar

comprometida a detecção dos eventos quando a velocidade de aquecimento é da ordem das unidades de kelvin por minuto. Além disso, diminuem significativamente os efeitos de auto-alimentação nas reacções (como auto-sustentação ou auto-aceleração). Por exemplo, a inflamação das misturas termite será muito condicionada pela velocidade de aquecimento usada, e, por vezes, este é um parâmetro manipulado para controlar este tipo de reacções e outras de elevada exotermicidade durante experiências de análise térmica; com baixas velocidades de aquecimento há mais tempo para a amostra dissipar a energia gerada na reacção, não ocorrendo acumulação apreciável de calor no seio desta (Charsley *et al.*, 1998, Schicker *et al.*, 1998). Assim, a velocidade de aquecimento em análise térmica pode ser analisada por analogia com a velocidade de aquecimento das camadas de mistura reagente num processo de onda de combustão (considerando que toda a amostra em análise é uma camada a ser pré-aquecida por aproximação da onda de reacção). As baixas velocidades de aquecimento propiciam um certo grau de difusão entre reagentes antes da inflamação. Esta interdifusão pode resultar numa maior formação de produtos intermédios, alterando assim o mecanismo e cinética do processo reaccional e afectando seriamente a evolução da reacção global (Moore e Feng, 1995a, Varma e Lebrat, 1992). Poderá até não se verificar inflamação, como referido. As elevadas velocidades de aquecimento originam maiores heterogeneidades térmicas que resultam em maiores heterogeneidades de composição de produtos (Moore e Feng, 1995a). No entanto, a influência que a velocidade de aquecimento tem no mecanismo de reacção é específica do sistema em estudo, pois depende muito das transições que os reagentes possam sofrer durante o aquecimento. Este factor é analisado no trabalho de revisão de Moore e Feng (1995a) para sistemas heterogéneos condensados, concretamente para os sistemas Ti/Al, Ni/Al, Ba₂O₃/C e Ti/C. Como mencionado na Sec. 3.2.3, a velocidade de aquecimento seleccionada neste trabalho foi 10 °C·min⁻¹, por ser o valor mais comum nos estudos térmicos da termite Fe₂O₃/Al. Este é um valor médio para a taxa de aquecimento, uma vez que a gama típica nestes equipamentos é 1-50 °C·min⁻¹. Ao longo deste capítulo discutir-se-á se a velocidade de aquecimento escolhida foi suficiente para alcançar a ignição do sistema em estudo. A razão para não usar múltiplos valores da velocidade de aquecimento já se apresentou na Sec. 3.2.3.

A natureza da atmosfera de análise e o seu caudal (no caso de ser do tipo dinâmico) é outro factor preponderante nos resultados de análise térmica. Para diferentes atmosferas há a considerar que: i) a condutividade térmica da atmosfera influencia os resultados de DSC ou DTA, uma vez que condiciona as respostas dos sensores de temperatura por ser o meio existente entre estes e os cadinhos; ii) a massa volúmica da atmosfera influencia os resultados de TG, pois contribui como uma massa adicional na balança. Além disso, as variações destas propriedades com a temperatura ao longo de uma experiência numa dada atmosfera conduzem igualmente a alterações nos resultados. No caso da TG, considerando a lei de Charles, um aumento da temperatura resulta num aumento de pressão do gás da atmosfera, o que causa um aumento aparente do peso da amostra (dado que a balança é calibrada à temperatura ambiente). Denomina-se este efeito de flutuação (*buoyancy*) em TG.

A utilização de uma atmosfera do tipo dinâmico é importante quando ocorrem processos reactivos na amostra que libertem quantidades apreciáveis de gás. Desta forma o arrastamento do gás do meio reactivo é promovido e, assim, este não condiciona a progressão da reacção. A reacção termite estudada não liberta quantidades apreciáveis de gás, sendo, deste ponto de vista, indiferente o uso de uma atmosfera do tipo dinâmico ou estático. No entanto, sabe-se que uma atmosfera do tipo

dinâmico torna as condições de análise mais uniformes, desde que se faça um controlo cuidadoso do caudal de gás. As variações do último e do padrão de escoamento do gás podem alterar os resultados, por influência nos efeitos descritos no parágrafo anterior e, principalmente, por variação das forças aerodinâmicas presentes (desvios na TG) e por variação na transferência de calor entre a amostra e a envolvente (desvios na DSC ou DTA).

Mas o efeito mais inconveniente e significativo que uma dada atmosfera poderá ter nos resultados é a interacção química com a amostra. Esta interacção pode dar-se por reacção de componentes da amostra com os componentes do gás da atmosfera, por absorção do gás da atmosfera pela amostra ou por efeito catalítico da atmosfera nas reacções que ocorrem na amostra. Neste caso a atmosfera diz-se activa, como referido no início deste capítulo.

Neste trabalho foram utilizadas atmosferas do tipo estático e dinâmico e também a condição de vácuo. Em qualquer dos casos a atmosfera revelou-se activa, pela oxidação do alumínio por oxigénio da atmosfera, como se verá nas Secs. 3.3-3.6. Este aspecto condicionou os resultados obtidos, mesmo quando se usaram atmosferas supostas inertes e com elevado grau de pureza. Para resolver este problema de oxidação do reagente metálico pela atmosfera durante as análises, muito comum em ensaios com misturas pirotécnicas, Charsley *et al.* (1998) propuseram que: i) se recorra a atmosferas inertes de argón ou hélio de elevada pureza; ii) se coloquem filtros de humidade e de oxigénio na corrente de entrada do gás; iii) se coloquem dentro do forno pedaços de um metal reactivo (p. ex. Ti ou Zr) que sirvam de captadores de oxigénio. Neste trabalho testou-se, em dada altura, a alternativa i), usando argón com uma pureza acima do normal neste tipo de ensaios (*vd.* Sec. 3.2.3); não se utilizou nenhum filtro adicional, por se considerar que as quantidades de água (≤ 2 ppmv), de O₂ (≤ 0.5 ppmv) e de CO + CO₂ (≤ 0.5 ppmv) no gás eram desprezáveis. Também não se colocaram quaisquer captadores de oxigénio dentro do forno, devido ao exíguo espaço entre o dispositivo para colocação de amostras e as paredes do forno. Além disso, uma solução deste tipo exigiria a colocação do metal e remoção do metal oxidado em cada ensaio, o que implicaria desmontar o forno e recalibrar o equipamento a cada passo. Quando se utilizaram atmosferas do tipo dinâmico controlou-se o caudal de gás, de forma a mantê-lo aproximadamente constante ao longo de cada experiência e entre experiências.

Conclui-se, portanto, que as medidas de análise térmica devem realizar-se com as mesmas condições experimentais e procedimentos idênticos, se o objectivo é comparar resultados. Tentou seguir-se esta linha de orientação no presente trabalho, conforme justificado até aqui neste capítulo.

3.2.6 Forno Tubular com Dispositivo para Têmpera

O processo de têmpera/apagamento (*quenching*) de um sistema resulta no “congelamento” das fases presentes numa dada temperatura do seu aquecimento ou num dado estágio reaccional, por perdas significativas de calor através de velocidades de arrefecimento elevadas. Pode assim estudar-se a microestrutura e composição dessas fases. De referir, no entanto, que as fases resultantes podem não traduzir fielmente as existentes *in situ* no sistema em aquecimento ou em reacção sem têmpera, pois dependem fortemente das velocidades de arrefecimento e do meio de têmpera (ar, argón líquido, metal com elevada condutividade térmica, *etc.*) (Dreizen, 2000, Khusid *et al.*, 1999, Merzhanov, 1997).

Com o intuito de confirmar experimentalmente os fenômenos propostos para explicar os resultados da STA, verificaram-se as fases sólidas presentes na termite a 1500 °C, realizando ensaios de cozedura da mistura T100 num forno tubular com dispositivo para têmpera. As condições experimentais foram idênticas às de alguns ensaios da STA: atmosfera de ar ambiente estático e velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. As amostras tinham uma massa 200-300 vezes maior que na STA, para que os produtos recolhidos fossem suficientes para a análise por difracção de raios-X. Estas foram colocadas num porta-amostras de alumina em forma de copo, com altura de 49 mm, diâmetro interno de 38 mm e espessura de parede de 3 mm.

O forno utilizado, marca *Termolab*, consistia de um tubo cilíndrico oco, com revestimento de alumina, disposto na vertical e tapado por cima, onde encaixava, na extremidade inferior, uma base circular (tipo êmbolo) que servia, simultaneamente, de base de colocação de amostra e de tampa do forno. Esta base era revestida superiormente de alumina e tinha no centro a junção quente de um termopar, sobre a qual se colocaram os porta-amostras. Na parte inferior, a base encontrava-se fixada a uma alavanca que permitia a remoção rápida da amostra de dentro do forno em qualquer momento do aquecimento, para têmpera ao ar ambiente. O forno possuía um controlo de temperatura do forno *Eurotherm*. A evolução da temperatura do forno e da amostra podiam ser observadas em mostradores próprios. Devido ao atraso térmico entre a amostra e o forno, fizeram-se patamares de uma hora na temperatura final, para que a temperatura da amostra atingisse um valor próximo de 1500 °C.

3.3 Análise Térmica dos Reagentes e Misturas Termite em Ar Ambiente Estático

Nesta secção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas experiências de análise térmica que decorreram em atmosfera de ar ambiente estático, recorrendo a STA e termomicroscopia. Será também apresentado o estudo das fases encontradas na temperatura final de análise (1500 °C), que se baseou em ensaios de têmpera da mistura estequiométrica a essa temperatura.

3.3.1 Estudo dos Reagentes e Misturas Termite por STA

As experiências de STA dos reagentes individuais e das misturas T100, T127 e T159 em ar ambiente estático realizaram-se no equipamento *NETZSCH STA 449 C Júpiter* descrito na Sec. 3.2.3. A calibração, as condições de operação e o tratamento de resultados foram também descritos nessa secção. De lembrar apenas que os ensaios decorreram entre ~ 20 e 1500 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, em cadinhos de alumina, e utilizaram-se amostras com cerca de 7 mg. As Figs. 3.4 e 3.5 apresentam as curvas de TG e de DSC obtidas. Nas Tabelas 3.2-3.6 encontram-se caracterizados e interpretados os eventos térmicos observados.

A interpretação apresentada para os fenômenos é a se afigurou mais plausível, considerando a integração dos resultados de TG e DSC e a literatura consultada com diagramas de fases e acerca dos

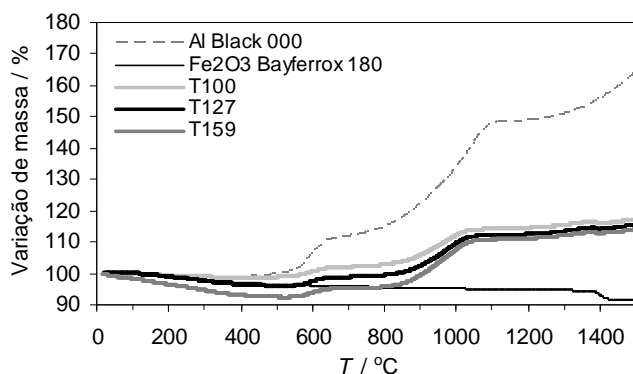


Figura 3.4 Curvas de TG para os reagentes individuais e misturas T100, T127 e T159, com velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera de ar ambiente estático.

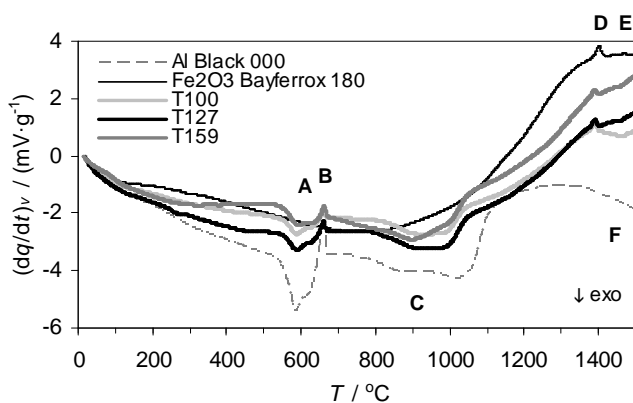


Figura 3.5 Curvas de DSC para os reagentes individuais e misturas T100, T127 e T159, com velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera de ar ambiente estático.

As características dos picos A-F são apresentadas nas Tabelas 3.2-3.6.

comportamentos térmicos dos reagentes individualizados. Ao longo desta secção, fundamentar-se-á essa interpretação com referência ao conteúdo destes trabalhos. Estes são maioritariamente sobre o comportamento do alumínio sob aquecimento, tema muito estudado na área dos materiais energéticos.

Em geral verificou-se uma participação notória e significativa do O_2 da atmosfera de análise em parte dos fenómenos observados, quer nos ensaios dos reagentes individuais quer nos ensaios das misturas, como se depreende dos dados na base das Tabelas 3.2-3.6. Esta participação inviabilizou a ocorrência da reacção termite nas misturas em extensão apreciável, como se comprovará. Ainda assim, optou-se por explicar em detalhe as transformações observadas, contribuindo para um maior conhecimento dos fenómenos físico-químicos que ocorrem quando as misturas termite são sujeitas a aquecimento em ar e das condições de iniciação e perigosidade destas misturas. Espera-se que a análise aqui feita permita clarificar algumas contradições existentes na literatura neste domínio.

De início importa referir alguns aspectos particulares que podem criar incerteza nos resultados. O facto de se ter utilizado ar ambiente como atmosfera pode ter conduzido a ligeiras variações nas linhas de base da DSC ou nas curvas da TG (*vd.* Sec. 3.2.5), dado que as características do ar ambiente prevalentes nos diversos ensaios e calibração podem ter sido diferentes (humidade, composição).

Tabela 3.2 Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise do reagente *Al Black 000*, em ar ambiente estático, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

DSC {tipo de pico, $T_{i,e}$ (°C), T_p (°C), $T_{f,e}$ (°C)} ^(a)	TG {variação de massa (%) ^(b) , T_{ini}^{TG} (°C), T_{fin}^{TG} (°C) † $T_{i,e}^{TG}$ (°C), $T_{f,e}^{TG}$ (°C)}	Interpretação físico-química das transformações
▶ {endo, bossa ligeira com $T_{ini} \approx 100$ °C e $T_{fin} \approx 300$ °C}	▶ {-1.32, 18, 354 † -, -}	▶ vaporização de humidade e fusão/vaporização/ decomposição/reacção de impurezas e/ou revestimento do Al;
▶ {exo, 549.3, 583.2, 604.9} (A)	▶ {+13.00, 354, 690 † 546.3, 629.7}	▶ oxidação da superfície das partículas de Al pelo O ₂ do ar com formação de um filme de alumina ou aumento da espessura deste;
▶ {endo, 640.2, 658.0, 666.9} (B)	▶ sem alteração de massa	▶ fusão do Al não oxidado; o Al fundido permanece dentro do filme de alumina;
▶ {1° exo, 805.5, 853.9, -} + {2° exo, -, 909.7, -} + {3° exo, 966.8, 1018.8, 1113.7} (C)	▶ {+37.05, 690, 1166 † 895.8, 1090.5}	▶ abertura de fissuras nos filmes de alumina que confinam o Al fundido (por pressão do fundido) e oxidação, pelo O ₂ do ar, do Al líquido que sai por estas fissuras; processo lento e em estágios, onde o Al fundido vai sendo sempre recapsulado; em simultâneo, dá-se o transporte por difusão do O ₂ do ar, através dos filmes de alumina das partículas, até ao Al fundido, ocorrendo aí a oxidação do Al;
▶ {exo, 1391.5, -, -} (F)	▶ {+15.59, 1166, 1501 † 1359.3, -}	▶ oxidação, pelo O ₂ do ar, do Al fundido restante, que se encontra agora confinado em filmes de alumina de maior espessura; processo idêntico à etapa de oxidação em (C), mas com maior contribuição do mecanismo de difusão.

Massa residual = 164.32 %

Σ (variações de massa positivas correspondentes à oxidação do Al pelo O₂ do ar) = 65.64 %

Valor calculado para a variação de massa positiva se todo o Al fosse oxidado a Al₂O₃ pelo O₂ do ar = 79.4 %^(c)

Valor calculado para a percentagem de Al oxidada pelo O₂ do ar, considerando que se forma Al₂O₃ = 82.7 %^(c)

(a) Os códigos a negrito referem-se à localização dos picos na Fig. 3.5; (b) Em % da massa inicial; (c) Tomando como reais as purezas dadas pelos fabricantes.

Existem outros factores que alteram a linha de base da DSC, nomeadamente a dissimelhança das propriedades térmicas da referência e da amostra, o alinhamento dos cadinhos e/ou a humidade e empacotamento da amostra (Sarangi *et al.*, 1990). Os dois últimos pontos causam diferenças não desprezáveis nas curvas apresentadas quase até à temperatura de início do fenómeno em (A), uma vez que as amostras não foram sujeitas a qualquer tratamento térmico prévio nem foram compactadas (*vd.* Sec. 3.2.3). Por outro lado, a localização e separação de fenómenos conducentes a picos sobrepostos na DSC ou a subidas/descidas sobrepostas na TG (por vezes de natureza contrária), muito frequentes neste trabalho, é muito imprecisa. Além disso, por razões económicas e dado não se

Tabela 3.3 Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise do reagente Fe_2O_3 Bayferrox 180, em ar ambiente estático, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

DSC {tipo de pico, $T_{i,e}$ (°C), T_p (°C), $T_{f,e}$ (°C)} ^(a)	TG {variação de massa (%) ^(b) , T_{ini}^{TG} (°C), T_{fin}^{TG} (°C) † $T_{i,e}^{TG}$ (°C), $T_{f,e}^{TG}$ (°C)}	Interpretação físico-química das transformações
▶ {endo, bossa ligeira com $T_{ini} \approx 100$ °C e $T_{fin} \approx 500$ °C} + {exo, 298.7, 291.7. -}	▶ {-5.39, 17, 1322 † -, -}	▶ vaporização de humidade e fusão/vaporização/ decomposição/reacção de impurezas;
▶ {1° endo, 1387.4, 1400.3, 1413.1} (D) + {2° endo, 1459.6, 1467.8, 1475.3} (E)	▶ {-3.06, 1322, 1501 † 1391.4, 1410.2}	▶ decomposição do Fe_2O_3 em Fe_3O_4 e O_2 no primeiro estágio, e decomposição parcial do Fe_3O_4 em FeO e O_2 no segundo estágio.
Massa residual = 91.55 %		
Σ (variações de massa negativas correspondentes à libertação de O_2 na redução do Fe_2O_3) = -3.06 %		
Valor calculado para a variação de massa negativa se todo o Fe_2O_3 fosse convertido a Fe_3O_4 e O_2 = -3.21 % ^(c)		
Valor calculado para a variação de massa negativa se todo o Fe_2O_3 fosse convertido a FeO e O_2 = -9.62 % ^(c)		
Valor calculado para a percentagem de Fe_2O_3 reduzida, considerando que se forma apenas Fe_3O_4 = 95.3 % ^(c)		

(a) Os códigos a negrito referem-se à localização dos picos na Fig. 3.5; (b) Em % da massa inicial; (c) Tomando como reais as purezas dadas pelos fabricantes.

ter observado uma ocorrência expressiva da reacção termite, só se repetiram ensaios em casos pontuais de dúvida. Ressalva-se, portanto, que os resultados numéricos apresentados nas tabelas têm apenas valor indicativo. Uma outra fonte de incerteza é a diminuição de sensibilidade com o aumento de temperatura nos instrumentos cujo princípio de medida se baseia na diferença de temperatura entre a amostra e a referência (Charsley *et al.*, 1998, Haines *et al.*, 1998). É o caso da DSC de fluxo térmico usada neste trabalho e, por isso, os picos na região acima de 1200 °C são muito reduzidos.

As variações registadas na DSC e TG até aos picos designados por (A) são, então, devidas a fenómenos secundários relacionados com a humidade e impurezas nas amostras. As variações são quase sempre ligeiras e algumas são difíceis de detectar por observação das Figs. 3.4 e 3.5. Não foi dada muita importância a esta parte das curvas, pois trata-se de uma zona de temperatura baixa, onde não ocorrem seguramente fenómenos relevantes no contexto da reacção termite. Mesmo em combustão autopropagada, o pré-aquecimento da mistura reagente pela aproximação da onda de combustão promoverá a libertação da humidade e das impurezas da amostra, não se prevendo que estas estejam presentes na zona de reacção.

Analisando os resultados obtidos para todas as amostras, a partir de ~ 500 °C, verifica-se que os curvas de STA para as misturas T100, T127 e T159 são comparáveis e retêm as mesmas características das curvas dos reagentes individuais (*vd.* Figs. 3.4 e 3.5). Este facto demonstra que a reacção termite não ocorreu ou ocorreu de forma incipiente. A justificação prende-se com a oxidação gradual do alumínio pelo O_2 da atmosfera de análise. Este processo deu-se por etapas e consumiu a maior parte do alumínio inicialmente presente para a reacção termite. O envolvimento do O_2 do ar é claro e fica provado pelas variações positivas de massa na TG, sempre associadas a picos exotérmicos na DSC. Junto à temperatura final das análises térmicas das misturas termite observou-se ainda, de

Tabela 3.4 Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise da mistura T100, em ar ambiente estático, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

DSC {tipo de pico, $T_{i,e}$ (°C), T_p (°C), $T_{f,e}$ (°C)} ^(a)	TG {variação de massa (%) ^(b) , T_{ini}^{TG} (°C), T_{fin}^{TG} (°C) † $T_{i,e}^{TG}$ (°C), $T_{f,e}^{TG}$ (°C)}	Interpretação físico-química das transformações
▶ {endo, bossa ligeira com $T_{ini} \approx 100$ °C e $T_{fin} \approx 300$ °C}	▶ {-1.25, 17, 421 † -, -}	▶ vaporização de humidade e fusão/vaporização/ decomposição/reacção de impurezas e/ou revestimento do Al;
▶ {exo, 550.5, 585.1, 607.3} (A)	▶ {+3.55, 421, 732 † 548.2, 631.5}	▶ como na Tabela 3.2 para o fenómeno em (A);
▶ {endo, 642.7, 659.2, 668.5} (B)	▶ sem alteração de massa	▶ como na Tabela 3.2 para o fenómeno em (B);
▶ {1° exo, 821.5, 897.3, 958.6} + {2° exo, -, 975.6, 1037.9} (C)	▶ {+12.03, 732, 1130 † 867.7, 1025.1}	▶ como na Tabela 3.2 para o fenómeno em (C);
▶ {exo, bossa ligeira com $T_{ini} \approx 1100$ °C} (F)	▶ {+2.36, 1130, 1377 † 1266.6, -}	▶ como na Tabela 3.2 para o fenómeno em (F); este surge interrompido e sobreposto com o fenómeno em (D), originando contribuições que se cancelam na transferência de calor e na variação de massa;
▶ {endo, 1377.8, 1389.7, 1399.9} (D)	▶ {-0.83, 1377, 1402 † 1383.2, 1394.3}	▶ como na Tabela 3.3 para o fenómeno em (D); este surge sobreposto com o fenómeno em (F), originando contribuições que se cancelam na transferência de calor e na variação de massa;
▶ {exo, 1443.2, 1461.9, 1481.1} (F)	▶ {+1.43, 1402, 1501 † -, 1472.6}	▶ continuação do fenómeno exotérmico iniciado em 1130 °C e descrito acima; a ocorrência deste fenómeno na alta temperatura mascara a detecção do fenómeno em (E), que tem contribuição inversa.

Massa residual = 117.29 %

Σ (variações de massa positivas correspondentes à oxidação do Al pelo O₂ do ar) = 19.37 %

Valor calculado para a variação de massa positiva se todo o Al fosse oxidado a Al₂O₃ pelo O₂ do ar = 21.2 %^(c)

Valor calculado para a percentagem de Al oxidada pelo O₂ do ar, considerando que se forma Al₂O₃ = 91.4 %^(c)

Σ (variações de massa negativas correspondentes à libertação de O₂ na redução do Fe₂O₃) = -0.83 %

Valor calculado para a variação de massa negativa se todo o Fe₂O₃ fosse convertido a Fe₃O₄ e O₂ = -2.35 %^(c)

Valor calculado para a variação de massa negativa se todo o Fe₂O₃ fosse convertido a FeO e O₂ = -7.05 %^(c)

Valor calculado para a percentagem de Fe₂O₃ reduzida, considerando que se forma apenas Fe₃O₄ = 35.3 %^(c)

(a) Os códigos a negrito referem-se à localização dos picos na Fig. 3.5; (b) Em % da massa inicial; (c) Tomando como reais as purezas dadas pelos fabricantes.

forma evidente, a ocorrência da decomposição térmica do Fe₂O₃ em óxidos de menor estado de oxidação, confirmando que este não foi reduzido pelo alumínio. Logo, a explicação dos fenómenos que ocorreram durante o aquecimento das misturas, a 10 °C·min⁻¹, pode ser dada pela elucidação dos eventos que se observaram para os reagentes individuais. As principais reacções envolvidas, e que serviram de base aos cálculos apresentados na base das Tabelas 3.2-3.6, são descritas a seguir (os

Tabela 3.5 Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise da mistura T127, em ar ambiente estático, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

DSC {tipo de pico, $T_{i,e}$ (°C), T_p (°C), $T_{f,e}$ (°C)} ^(a)	TG {variação de massa (%) ^(b) , T_{ini}^{TG} (°C), T_{fin}^{TG} (°C) † $T_{i,e}^{TG}$ (°C), $T_{f,e}^{TG}$ (°C)}	Interpretação físico-química das transformações
▶ {endo, bossa ligeira com $T_{ini} \approx 100$ °C e $T_{fin} \approx 400$ °C} + {exo, 243.9, 258.5, 258.9}	▶ {-3.88, 18, 530 -, -}	▶ vaporização de humidade e fusão/vaporização/ decomposição/reacção de impurezas e/ou revestimento do Al;
▶ {exo, 550.2, 586.1, 607.9} (A)	▶ {+2.91, 530, 732 563.9, 631.6}	▶ como na Tabela 3.2 para o fenómeno em (A);
▶ {endo, 644.1, 659.5, 667.3} (B)	▶ sem alteração de massa	▶ como na Tabela 3.2 para o fenómeno em (B);
▶ {1° exo, 852.9, 897.2, 945.0} + {2° exo, -, 978.8, 1042.5} (C)	▶ {+13.24, 732, 1128 873.7, 1028.8}	▶ como na Tabela 3.2 para o fenómeno em (C);
▶ {exo, bossa ligeira com $T_{ini} \approx 1100$ °C} (F)	▶ {+2.47, 1128, 1378 1261.6, -}	▶ como na Tabela 3.2 para o fenómeno em (F); este surge interrompido e sobreposto com o fenómeno em (D), originando contribuições que se cancelam na transferência de calor e na variação de massa;
▶ {endo, 1378.4, 1389.1, 1399.2} (D)	▶ {-0.63, 1378, 1396 1383.3, 1394.2}	▶ como na Tabela 3.3 para o fenómeno em (D); este surge sobreposto com o fenómeno em (F), originando contribuições que se cancelam na transferência de calor e na variação de massa;
▶ {exo, 1443.6, 1457.1, 1459.0} (F)	▶ {+1.55, 1396, 1502 -, 1479.4}	▶ continuação do fenómeno exotérmico iniciado em 1128 °C e descrito acima; a ocorrência deste fenómeno na alta temperatura mascara a detecção do fenómeno em (E), que tem contribuição inversa.

Massa residual = 115.66 %

Σ (variações de massa positivas correspondentes à oxidação do Al pelo O₂ do ar) = 20.17 %

Valor calculado para a variação de massa positiva se todo o Al fosse oxidado a Al₂O₃ pelo O₂ do ar = 25.1 %^(c)

Valor calculado para a percentagem de Al oxidada pelo O₂ do ar, considerando que se forma Al₂O₃ = 80.4 %^(c)

Σ (variações de massa negativas correspondentes à libertação de O₂ na redução do Fe₂O₃) = -0.63 %

Valor calculado para a variação de massa negativa se todo o Fe₂O₃ fosse convertido a Fe₃O₄ e O₂ = -2.19 %^(c)

Valor calculado para a variação de massa negativa se todo o Fe₂O₃ fosse convertido a FeO e O₂ = -6.58 %^(c)

Valor calculado para a percentagem de Fe₂O₃ reduzida, considerando que se forma apenas Fe₃O₄ = 28.8 %^(c)

(a) Os códigos a negrito referem-se à localização dos picos na Fig. 3.5; (b) Em % da massa inicial; (c) Tomando como reais as purezas dadas pelos fabricantes.

calores de reacção foram calculados com dados de ICT (1994)).

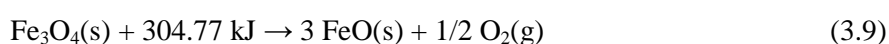
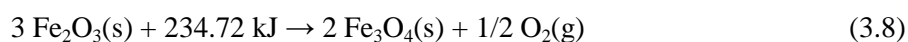
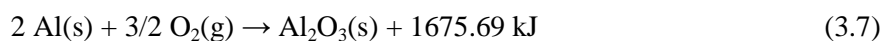


Tabela 3.6 Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise da mistura T159, em ar ambiente estático, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

DSC {tipo de pico, $T_{i,e}$ (°C), T_p (°C), $T_{f,e}$ (°C)} ^(a)	TG {variação de massa (%) ^(b) , T_{ini}^{TG} (°C), T_{fin}^{TG} (°C) † $T_{i,e}^{TG}$ (°C), $T_{f,e}^{TG}$ (°C)}	Interpretação físico-química das transformações
▶ {endo, bossa ligeira centrada em ~ 100 °C} + {endo, 330.3, 346.4, 396.6} + {endo, 418.5, 447.7, 494.7}	▶ {-7.58, 15, 528 † -, -}	▶ vaporização de humidade e fusão/vaporização/decomposição/reacção de impurezas e/ou revestimento do Al;
▶ {exo, 551.3, 587.7, 609.3} (A)	▶ {+2.85, 528, 690 † 564.0, 634.0}	▶ como na Tabela 3.2 para o fenómeno em (A);
▶ {endo, 645.3, 660.7, 669.4} (B)	▶ sem alteração de massa	▶ como na Tabela 3.2 para o fenómeno em (B);
▶ {1° exo, 851.3, 889.5, 919.2} + {2° exo, -, 998.5, 1002.1} (C)	▶ {+15.68, 690, 1125 † 860.5, 1032.0}	▶ como na Tabela 3.2 para o fenómeno em (C);
▶ {exo, bossa ligeira com $T_{ini} \approx 1100$ °C} (F)	▶ {+2.35, 1125, 1376 † 1254.2, -}	▶ como na Tabela 3.2 para o fenómeno em (F); este surge interrompido e sobreposto com os fenómenos em (D) e em (E), originando contribuições que se cancelam na transferência de calor e na variação de massa;
▶ {endo, 1375.6, 1387.9, 1398.7} (D)	▶ {-0.51, 1376, 1399 † 1381.5, 1391.9}	▶ como na Tabela 3.3 para o fenómeno em (D); este surge sobreposto com o fenómeno em (F), originando contribuições que se cancelam na transferência de calor e na variação de massa;
▶ não perceptível (F)	▶ {+0.48, 1399, 1433 † -, -}	▶ continuação do fenómeno exotérmico iniciado em 1125 °C e descrito acima;
▶ {endo, 1425.8, 1437.9, 1438.1} (E)	▶ {-0.04, 1433, 1446 † 1431.1, 1443.2}	▶ como na Tabela 3.3 para o fenómeno em (E); este surge sobreposto com o fenómeno em (F), originando contribuições que se cancelam na transferência de calor e na variação de massa;
▶ {exo, 1438.3, 1455.1, 1456.7} (F)	▶ {+0.95, 1446, 1499 † -, 1476.9}	▶ continuação do fenómeno exotérmico iniciado em 1125 °C e descrito acima.

Massa residual = 114.18 %

Σ (variações de massa positivas correspondentes à oxidação do Al pelo O₂ do ar) = 22.31 %

Valor calculado para a variação de massa positiva se todo o Al fosse oxidado a Al₂O₃ pelo O₂ do ar = 29.1 %^(c)

Valor calculado para a percentagem de Al oxidada pelo O₂ do ar, considerando que se forma Al₂O₃ = 76.7 %^(c)

Σ (variações de massa negativas correspondentes à libertação de O₂ na redução do Fe₂O₃) = -0.55 %

Valor calculado para a variação de massa negativa se todo o Fe₂O₃ fosse convertido a Fe₃O₄ e O₂ = -2.03 %^(c)

Valor calculado para a variação de massa negativa se todo o Fe₂O₃ fosse convertido a FeO e O₂ = -6.09 %^(c)

Valor calculado para a percentagem de Fe₂O₃ reduzida, considerando que se forma apenas Fe₃O₄ = 27.1 %^(c)

(a) Os códigos a negrito referem-se à localização dos picos na Fig. 3.5; (b) Em % da massa inicial; (c) Tomando como reais as purezas dadas pelos fabricantes.

Dos trabalhos de análise térmica da termite em ar descritos na Sec. 3.1, apenas Wang *et al.* (2002) propuseram um mecanismo de oxidação gradual do alumínio exclusivamente pelo O₂ do ar até 1050 °C; estes autores não foram, no entanto, muito claros em relação ao fenómeno exotérmico que observaram a partir de 1050 °C, dando indícios de ser a reacção termite. Esta análise foi limitada pela inexistência de resultados de TG. Sarangi *et al.* (1996) consideraram que o pico exotérmico que observaram a ~ 900 °C incluía a reacção termite, assumindo que apenas o alumínio em excesso seria oxidado pelo O₂ do ar e/ou participaria em reacções intermetálicas; apesar de terem efectuado TG, a avaliação dos resultados foi limitada pela baixa temperatura final de análise (1100 °C).

O pico exotérmico em (A), atribuído à oxidação da superfície das partículas de alumínio pelo O₂ do ar, não foi observado nos trabalhos descritos na Sec. 3.1. Pensa-se que este está relacionado com a reactividade do reagente alumínio, pois surge apenas em estudos com alumínios especiais ou que não se encontrem extensamente oxidados. Conforme referido na Sec. 2.3.4, a oxidação da superfície das partículas de alumínio ocorre espontaneamente por acção do O₂ do ar, formando-se um filme de γ -Al₂O₃ amorfa, e pode ser minimizada por revestimento das partículas durante a sua produção. O fenómeno em (A) aparece, então, no aquecimento de alumínios de granulometria reduzida, alumínios com formas irregulares e alumínios revestidos, os quais apresentam uma grande reactividade e/ou uma ténue oxidação da superfície – *vd.* Tabela 3.7. Como se pode ver nesta tabela, este primeiro passo de oxidação do alumínio em atmosferas oxidantes pode ter início até 300 °C abaixo do ponto de fusão do metal, dependendo das características deste e também, fortemente, das condições de análise.

Analisando a Tabela 3.2, verifica-se que a temperatura em que se iniciou o aumento de massa e as temperaturas de *onset* (na DSC ou na TG) do fenómeno (A) se enquadram bem nos resultados observados por outros autores (*vd.* Tabela 3.7). Nota-se maior proximidade de resultados relativamente aos alumínios estudados por Gromov *et al.* (2005), Larichev *et al.* (2005) e Trunov *et al.* (2005), possivelmente por se tratar de alumínios com características mais idênticas às do *Al Black 000*. O ganho de massa de 13 % medido para esta etapa situa-se no limiar inferior dos resultados da literatura e corresponde apenas a ~ 16 % do Al oxidado. Este facto pode indicar que o alumínio utilizado já possuía um filme de alumina mais espesso que o esperado para este tipo de material energético, devido ao seu longo período de armazenamento.

Relativamente ao mecanismo de oxidação no fenómeno em (A), de acordo com Hlavacek e Puszynski (1996) e Trunov *et al.* (2005), sabe-se que abaixo de 450-550 °C o filme de alumina amorfa que cobre as partículas aumenta ligeiramente, por difusão de iões Al³⁺ através do filme até à superfície das partículas e oxidação destes com o O₂ ambiente. A transformação da alumina amorfa em γ -Al₂O₃ cristalina ocorre quando se atinge a espessura crítica do filme (4-5 nm), na gama de temperatura anterior. A partir deste ponto e até à fusão do alumínio, o metal é oxidado directamente a γ -Al₂O₃ cristalina, por duas vias: i) difusão do O₂ até à interface alumina-metal onde reage; ii) ocorrência de microfissuras no filme de alumina devido à densidade da γ -Al₂O₃ cristalina ser ~ 20 % superior à da alumina amorfa. Esta oxidação dá-se rapidamente até se formar um filme contínuo e multicamada de γ -Al₂O₃ (10-20 nm). Aumann *et al.* (1995) também identificaram duas velocidades de oxidação com base nos parâmetros cinéticos que obtiveram por dados de TG. Para temperaturas superiores a 400 °C a velocidade de oxidação aumentou, o que revela uma alteração estrutural no filme de alumina junto aos 400 °C que vai facilitar o transporte de oxigénio. Merzhanov (1995) referiu que a oxidação do alumínio com oxigénio molecular decorre por um mecanismo de permeação. Ainda, Kraeutle (1980),

Tabela 3.7 Compilação de resultados da literatura relativos à oxidação parcial ou total do alumínio em temperaturas inferiores à sua temperatura de fusão quando aquecido em atmosferas oxidantes.

Autores	Características dos alumínios utilizados	Condições experimentais	Resultados/conclusões relevantes
Aumann <i>et al.</i> , 1995	<ul style="list-style-type: none"> ▪ diâm. médios: 240-650 nm; ▪ partículas ~ esféricas com filme de alumina amorfa de ~ 30 Å de espessura. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ forno e têmpera; ▪ TG; ▪ patamares em várias temperaturas; ▪ atmosfera de O₂. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ até 300 °C o filme de alumina não aumenta; em 300-350 °C o filme aumenta ligeiramente; em 350-400 °C as partículas < 40 nm oxidam totalmente; a 450 °C as partículas < 100 nm oxidam totalmente; as maiores têm ainda Al activo.
Gromov <i>et al.</i> , 2005	<ul style="list-style-type: none"> ▪ diâm. médios: 237-610 nm; ▪ partículas ~ esféricas e passivadas com alumina + níquel, <i>teflon</i>, boro, ácido esteárico, ácido oleico, etanol ou nitrocelulose. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ STA (TG-DSC); ▪ 10 °C·min⁻¹; ▪ atmosfera de ar. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ picos exotérmicos com $T_{i,e} = 486-565$ °C e ganhos de massa de 13-34 % até 660 °C, não se observando correlação dos valores com o tipo de revestimento ou tamanho das partículas; menor extensão de oxidação com o revestimento de boro; ▪ oxidação incompleta dos materiais, porque se observam o pico de fusão do Al e novas etapas de oxidação após a fusão (ganhos de massa = 36-61 %, de 660 a 1000 °C).
Jones <i>et al.</i> , 2000a, 2000b	<ul style="list-style-type: none"> ▪ nanométricos; ▪ lotes estudados: recém-produzido, em armazém (envelhecido) e revestido com ácido esteárico. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ i) STA (TG-DTA); 5 °C·min⁻¹; atmosfera de ar; ▪ ii) DSC; 0.5 °C·min⁻¹; atmosfera de ar; ▪ iii) calorímetro adiabático; 0.5 °C·min⁻¹; atmosfera de ar a 0.1 MPa e 0.72 MPa. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ i) picos exotérmicos com $T_{ini} \approx 480$ °C, variações entálpicas de 11 ± 0.4 kJ·g⁻¹, 15.1 ± 0.4 kJ·g⁻¹ e 17.5 ± 0.7 kJ·g⁻¹, ganhos de massa de 23.6 ± 0.4 %, 33.6 ± 0.4 % e 35.9 ± 0.1 %, para Al em armazém, recém-produzido e revestido, respectivamente; a espessura inicial do filme de alumina diminui na mesma ordem; oxidação incompleta dos materiais, pois observa-se o pico de fusão do Al; ▪ ii) pico exotérmico com $T_{ini} = 439 \pm 5$ °C para Al em armazém; ▪ iii) fenómenos exotérmicos com $T_{ini} = 340$ °C (a 0.1 MPa) e 260 °C (a 0.72 MPa), para Al em armazém; T_{ini} menor para maior pressão de O₂.
Jones <i>et al.</i> , 2003	<ul style="list-style-type: none"> ▪ diâm. médios: 19-85 nm; ▪ partículas com filme de alumina de ~ 10-20 Å de espessura, dependendo do lote. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ i) STA (TG-DTA); 20 °C·min⁻¹; atmosfera de ar; ▪ ii) DSC; 1 °C·min⁻¹; atmosfera de ar; ▪ iii) calorímetro adiabático; 0.5 °C·min⁻¹; atmosfera de ar a 0.1 MPa e 1.4 MPa. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ i) picos exotérmicos com $T_{ini} = 403-487$ °C e ganhos de massa de 18-39 % até 600 °C (< 44% do Al inicial); T_{ini} aumenta com o diâmetro das partículas porque a reactividade diminui; o ganho de massa aumenta também, pois maiores partículas têm maior % de Al activo; oxidação incompleta dos materiais, pois observa-se o pico de fusão do Al e novas etapas de oxidação/nitrificação após a fusão (ganhos de massa = 12-27 %, de 600 a 1200 °C); ▪ ii) picos exotérmicos com $T_{ini} = 353-462$ °C; T_{ini} menor para partículas menores; ▪ iii) fenómenos exotérmicos com $T_{ini} = 185-195$ °C (a 0.1 MPa) e 113-183 °C (a 1.4 MPa); T_{ini} menor para partículas menores e maior pressão de O₂.

Tabela 3.7 Continuação.

Autores	Características dos alumínios utilizados	Condições experimentais	Resultados/conclusões relevantes
Larichev <i>et al.</i> , 2005	<ul style="list-style-type: none"> ▪ nanométricos; ▪ partículas ~ esféricas e passivadas com Al_4C_3 por processos carbotérmicos. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ STA (TG-DTA); ▪ atmosferas de ar e de vapor da água. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ inicia-se o colapso do revestimento e oxidação do Al até ~ 370 °C e ~ 520 °C em ar e vapor de água, respectivamente; ▪ liberta-se H_2 na oxidação do Al em vapor de água.
Sandén, 1998	<ul style="list-style-type: none"> ▪ lotes com diferentes diâm.: 70-100 nm e $D_{90} \approx 60 \mu m$; ▪ partículas do primeiro lote com filme de alumina de ~ 30 Å de espessura. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ DSC; ▪ 10 °C·min⁻¹; ▪ atmosfera de ar. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ picos exotérmicos largos com $T_{ini} \approx 400$ °C e variações entálpicas de 5.5 MJ·kg⁻¹ e 0.1 MJ·kg⁻¹, para Al nano e micrométrico, respectivamente; ▪ oxidação incompleta dos materiais, pois observa-se o pico de fusão do Al; ▪ usando tampa no cadinho não há libertação de calor até 600 °C.
Sedoi <i>et al.</i> , 2003, 2005	<ul style="list-style-type: none"> ▪ diâm. médios: 30-55 nm; ▪ passivados com $\gamma-Al_2O_3$ + nitretos, oxinitretos ou oxicarbonetos de Al + gases adsorvidos. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ STA (TG-DTA); ▪ 10 °C·min⁻¹; ▪ atmosfera de ar. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ picos exotérmicos com $T_{i,e} = 375-425$ °C, $T_p = 530-560$ °C e ganhos de massa de 27.3-36.1 %, dependendo das características do Al; ▪ oxidação incompleta dos materiais, pois observa-se o pico de fusão do Al.
Tepper <i>et al.</i> , 1998	<ul style="list-style-type: none"> ▪ diâm. médio: 100 nm; ▪ partículas ~ esféricas com filme de $\gamma-Al_2O_3$ de ~ 30 Å de espessura. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ STA (TG-DTA); ▪ atmosfera de ar. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ picos exotérmicos com $T_{ini} = 450-500$ °C, justificados por fenómeno físico e/ou por oxidação do Al com o O_2 da atmosfera ou oxidantes adsorvidos.
Trunov <i>et al.</i> , 2005	<ul style="list-style-type: none"> ▪ quatro lotes: dois com partículas ~ esféricas e diâm. 3-4.5 μm e 10-14 μm + um com partículas irregulares e diâm. 44-420 μm + um com partículas em flocos, diâm. < 44 μm e espessura 20-200 nm. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ STA (TG-DTA); ▪ 5-40 °C·min⁻¹; ▪ atmosfera de O_2. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ até 550 °C a oxidação é lenta, com ganho de massa significativo só no caso do Al em flocos (~ 5%) devido à sua maior área de superfície; ▪ oxidação rápida para todos os Al em 550-650 °C, diminuindo muito antes do ponto de fusão; Al em flocos oxida mais de 1/3, em 550-650 °C, a 5 °C·min⁻¹, e inflama, em 560 °C, a 10 °C·min⁻¹; ▪ oxidação incompleta dos materiais, porque se observam o pico de fusão do Al e novas etapas de oxidação após a fusão (ganhos de massa adicionais de ~ 15-70 % até 1500 °C).

através de medidas de resistência eléctrica e de adesão durante o aquecimento controlado de partículas de alumínio, concluiu que os filmes de alumina com baixa espessura não impedem o contacto metal-metal, pois abrem fissuras para temperaturas próximas do ponto de fusão do alumínio. Destes trabalhos depreende-se que o mecanismo de oxidação na gama de temperatura em que o processo é mais rápido terá a contribuição do transporte por difusão do O_2 e do transporte por convecção do O_2 por microfissuras. No presente trabalho, a maior velocidade de oxidação antes da fusão deu-se na gama de temperatura ~ 550-610 °C, em boa concordância com o que foi descrito.

Nas misturas termite o fenómeno em (A) teve início a temperaturas 100-200 °C superiores, porque a presença do óxido de ferro entre as partículas de alumínio resultou num aumento dos percursos de transporte de massa e de calor. Além disso, o óxido de ferro, sendo o reagente em maior quantidade e sendo muito estável, absorve calor e dissipa significativamente o calor gerado no processo de oxidação, retardando o início do fenómeno. No entanto, a gama de temperatura em que o fenómeno ocorreu com maior intensidade foi aproximadamente a mesma.

O pico endotérmico em (B) corresponde à fusão do alumínio, e tem valores de temperatura de pico muito próximos do valor tabelado para este metal – 660.4 °C a 0.1 MPa (ICT, 1994), quer no caso do reagente individual quer nas misturas termite. Não se usou a temperatura de *onset* do pico para comparação por ter influência do pico precedente. O pico da fusão revela que nesta fase ainda existia alumínio não oxidado no interior das partículas. O fundido fica capsulado pelo filme de alumina.

O conjunto de picos exotérmicos sobrepostos em (C) constituíram uma nova etapa de oxidação do alumínio pelo ar, a qual ocorreu entre o ponto de fusão do alumínio e 1200 °C, com velocidade de oxidação maior na gama 800-1100 °C. Nesta região de temperatura, Sarangi *et al.* (1996) e Wang *et al.* (2002) também detectaram picos exotérmicos na análise térmica da termite em ar (*vd.* Sec. 3.1), mas só os segundos justificaram o pico obtido pela oxidação do alumínio exclusivamente pelo ar, conforme já referido na presente secção. Outros autores estudaram a oxidação do alumínio em ar, por análise térmica, até temperaturas que abrangem esta região, como Gromov *et al.* (2005), Jones *et al.* (2003) e Trunov *et al.* (2005). Porém, não apresentaram as temperaturas que caracterizam os picos obtidos, apenas indicaram valores para os ganhos de massa (*vd.* Tabela 3.7). Trunov *et al.* (2005) observaram que o filme de alumina das partículas era bastante espesso a 1100 °C (149-213 nm – a espessura aumenta com o decréscimo da velocidade de aquecimento e do tamanho das partículas) para os alumínios analisados, com excepção do alumínio em flocos que oxidou quase integralmente até 1000 °C. Na gama 1100-1200 °C verificaram que a velocidade de oxidação caiu abruptamente e consideraram que aí terminava esta etapa de oxidação. Chernenko *et al.* (1988) também observaram a oxidação forte do alumínio pelo O₂ do ar com início em 895 °C, usando DTA com velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. Os resultados descritos são concordantes com os do presente trabalho.

O mecanismo de oxidação nesta etapa pode ser explicado da seguinte forma (Chavéz, 1988, Hlavacek e Puszytsky, 1996, Kashporov *et al.*, 1994, Rogachev *et al.*, 1994): i) o alumínio fundido exerce pressão sobre o filme de alumina que o retém, pois ocupa 6-7 % mais volume que o alumínio sólido (Chavéz, 1988, Kashporov *et al.*, 1994, Mantell, 1958) e tem um coeficiente de expansão térmica 3.5 vezes superior ao da alumina (Kashporov *et al.*, 1994), aumentando esta pressão com a temperatura; ii) quando o limite de resistência do filme de alumina é excedido ocorre a abertura de poros e microfissuras no filme; iii) o alumínio líquido sob pressão sai por estas fissuras e oxida quando entra em contacto com o ar ambiente, recapsulando-se novamente; este processo acontece até que a espessura do filme aumente o suficiente para suportar de novo a pressão devida à expansão térmica do alumínio fundido confinado no seu interior, que agora se encontra em menor quantidade. Em paralelo com este mecanismo ocorre ainda seguramente o transporte por difusão do O₂ do ar, através do filme, até ao alumínio fundido. Durante esta etapa dá-se ainda a transformação da γ -Al₂O₃ em α -Al₂O₃ (via aluminas intermédias como a θ -Al₂O₃), relacionando-se também a redução da velocidade de oxidação no intervalo 1100-1200 °C com a formação de cristalites de α -Al₂O₃ maiores e mais densas, mais resistentes à fractura e mais difíceis de atravessar por difusão (Trunov *et al.*, 2005). O mecanismo

proposto está de acordo com as observações de Wang *et al.* (2002), por microscopia electrónica de varrimento, de misturas termite aquecidas até 960 °C e 1060 °C, em que as partículas de alumínio mantinham a forma esférica inicial para a primeira temperatura, e na segunda temperatura o alumínio/alumina tinha-se dispersado na matriz do óxido de ferro, revelando uma quebra extensa do filme de alumina. Interessa referir também um trabalho de Rogachev *et al.* (1994), no qual se realizou um estudo com partículas de alumínio colocadas em folhas metálicas aquecidas, de modo a determinar a temperatura a que se dava a dispersão do metal fundido pela folha. Concluíram que a fusão do alumínio não era acompanhada de dispersão do fundido, devido à presença do filme de alumina. Esta dispersão acontecia apenas a temperaturas mais elevadas quando o filme fracturava por pressão do fundido. A temperatura de início da dispersão do fundido era dependente do tamanho das partículas, sendo maior para partículas menores. Com base no gráfico que apresentaram das temperaturas de dispersão do alumínio fundido sobre uma folha de titânio em função do diâmetro das partículas, pode ler-se uma temperatura de ≈ 875 °C para o D_{50} das partículas do *Al Black 000*. Apesar das condições experimentais serem diferentes, este valor pode dar uma indicação da temperatura em que o filme de alumina no *Al Black 000* começou a fracturar em maior extensão. Coincide, de facto, com o início da maior velocidade de oxidação deste reagente nesta região de temperaturas (*vd.* Tabela 3.2).

Comparando as temperaturas de início do fenómeno em (C) para o alumínio individual e misturas termite (*vd.* Tabelas 3.2., 3.4-3.6), conclui-se que foram quase sempre superiores no caso das misturas, por razões semelhantes às apresentadas para o mesmo efeito em (A). No entanto, no fenómeno em (C) existiu maior variação da localização dos picos do que no fenómeno em (A), o que está relacionado com a natureza do mecanismo de reacção em (C).

Aquecendo ainda mais o reagente alumínio, observou-se uma terceira etapa de oxidação deste pelo oxigénio molecular, incompleta e junto à temperatura final das experiências – fenómeno em (F). Esta ocorreu entre ~ 1100 °C (sobrepondo-se aqui ligeiramente com o fenómeno em (C)) e uma temperatura que se adivinha um pouco superior aos 1500 °C. A maior velocidade de oxidação deu-se a partir de ~ 1350 °C. Dos trabalhos consultados com aquecimento de alumínio ou da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ em ar, apenas nos estudos de Wang *et al.* (2002) e de Trunov *et al.* (2005) se atingiram temperaturas superiores a 1200 °C (*vd.* Sec. 3.1 e Tabela 3.7). As temperaturas apresentadas nestes trabalhos para caracterizar esta etapa são concordantes com os resultados das Tabelas 3.2 e 3.4-3.6.

O mecanismo de oxidação nesta etapa pode dar-se, tal como em (C), por duas vias: i) difusão do O_2 através da camada de alumina até ao alumínio activo, onde reage com este, sendo o processo facilitado pela temperatura elevada; ii) ocorrência de fissuras na camada de alumina, por efeito da pressão do fundido, e transporte do alumínio por convecção até à superfície da partícula, onde reage com o O_2 . Trunov *et al.* (2002) sugeriram um mecanismo por difusão para esta etapa e indicaram espessuras para a camada de alumina a 1450 °C de 287-707 nm, sendo estas dependentes da granulometria do alumínio e, em especial, da velocidade de aquecimento. Para 10 °C \cdot min $^{-1}$ a espessura era ~ 500 nm. Wang *et al.* (2002) não apresentaram um mecanismo claro para esta etapa de oxidação.

Nas misturas termite esta etapa de oxidação surgiu sobreposta com os fenómenos de decomposição do óxido de ferro que se descreverão a seguir. Por este motivo, as temperaturas apresentadas na Tabelas 3.4-3.6 para o fenómeno em (F) devem ser encaradas com cautela, não se fazendo aqui a comparação entre estes valores e os obtidos para o reagente individual.

Os fenómenos endotérmicos em (D) e (E) correspondem à redução do Fe_2O_3 a Fe_3O_4 e à redução parcial deste último a FeO (vd. reacções 3.8 e 3.8), respectivamente, originando libertação de oxigénio. Esta interpretação baseou-se fundamentalmente na análise do diagrama de equilíbrio de fases Fe-O à pressão atmosférica (Wriedt, 1990).

O diagrama de fases Fe-O é muito complexo na zona de temperaturas 1300-1600 °C e percentagens mássicas de oxigénio 20-30 %, com muitas linhas de equilíbrio e várias regiões de estabilidade de óxidos com diferentes estados de oxidação. A parte final das experiências de análise térmica ao reagente Fe_2O_3 Bayferrox 180 e às misturas termite enquadra-se nesta zona. De facto, a única transformação do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que acontece até 1300 °C é uma transição magnética a 688 °C (Wriedt, 1990) – temperatura de Néel e de Curie (coincidentes neste composto), na qual esta fase passa de fracamente magnética a não magnética. Esta transição reversível dá origem a um pico endotérmico muito pequeno em DTA/DSC que é quase sempre imperceptível (Mackenzie e Berggren, 1970), o que se verifica neste trabalho. Na zona de temperaturas e concentrações de oxigénio referida acima, o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ decompõe-se em Fe_3O_4 e O_2 a 1457 °C, fundindo depois o Fe_3O_4 a 1582 °C. Neste fundido pode dissolver-se oxigénio molecular, caso se encontre disponível no sistema. A região do diagrama correspondente ao Fe_3O_4 sólido tem linhas de equilíbrio em 1424 °C e em 1596 °C que a ligam à região de estabilidade do FeO. A região do FeO é bastante larga, uma vez que é comum este composto ter desvios acentuados da estequiometria exacta, por ser um sólido iónico com estrutura (cúbica simples) algo desordenada e com muitas lacunas (Becker *et al.*, 1995). O FeO pode fundir entre 1371 °C e 1424 °C, dependendo da percentagem de oxigénio que o compõe, e, tal como para o Fe_3O_4 , o fundido pode solubilizar algum O_2 , se disponível. A região do FeO tem linhas de equilíbrio com o ferro metálico reduzido em várias temperaturas. Nas temperaturas mais elevadas (912-1371 °C) pode reduzir-se a $\gamma\text{-Fe}$. O fundido acima das regiões de FeO e Fe_3O_4 também tem linhas de equilíbrio de ligação a: mistura de $\gamma\text{-Fe}$ e $\delta\text{-Fe}$, na gama 1371-1394 °C; $\delta\text{-Fe}$, na gama 1394-1528 °C.

A interpretação apresentada na Tabela 3.3 para o fenómeno em (D) teve ainda em consideração o trabalho de Higuchi e Heerema (2003) de sinterização de pastilhas de hematite em ar, entre 1000 e 1400 °C, com estudo do comportamento de redução do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os autores concluíram que a redução do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe_3O_4 tinha início em 1375 °C e terminava em 1400 °C, decompondo-se todo o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Estas temperaturas são muito concordantes com as temperaturas indicadas nas Tabelas 3.3-3.6 para esta decomposição e estão um pouco abaixo da prevista pelo diagrama de fases. Higuchi e Heerema observaram que a redução começava pela superfície das pastilhas e, devido às alterações estruturais que produzia, induzia a formação de fissuras e poros grandes que permitiam um aumento da área de superfície e, conseqüentemente, um aumento da velocidade de redução. Pode pensar-se numa extrapolação deste mecanismo para a escala das partículas de Fe_2O_3 Bayferrox 180 constituintes das amostras em pó solto utilizadas neste trabalho.

Verifica-se que o fenómeno em (D) teve temperaturas de *onset* ligeiramente maiores no caso do reagente individual relativamente às obtidas nas misturas. Justifica-se este facto pela maior condutividade térmica das misturas, que resulta da presença do alumínio na matriz e dá origem a uma transferência de calor mais célere entre as partículas de óxido de ferro.

Após a formação do Fe_3O_4 , este pode então transformar-se parcialmente em FeO a partir de 1424 °C – fenómeno em (E). Esta redução foi pouco extensa, como se pode concluir pelos valores apresentados na base da Tabela 3.3 e pela amplitude do pico na DSC. Dado que a formação de uma

mole de Fe_3O_4 a partir de Fe_2O_3 necessita de cerca de 1/3 do calor necessário para a sua decomposição em FeO , se uma parte significativa do Fe_3O_4 formado se decompusesse em FeO , o pico desta decomposição teria maior amplitude do que o correspondente à formação de Fe_3O_4 , o que não acontece; também a variação de massa seria muito superior à observada. A temperatura da linha de equilíbrio $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$ (1424 °C) é inferior à temperatura de *onset* de (E) na Tabela 3.3. Isto pode ser explicado pela difícil redução do Fe_3O_4 , verificada experimentalmente por Edström (*vd.* Dancy, 1993). Edström mostrou que a camada de FeO que se forma na superfície do Fe_3O_4 na redução deste último é densa, dificultando a difusão do O_2 através dela. Comparativamente, no caso da redução do Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , a camada que se forma é porosa e permite que o O_2 se difunda facilmente (fenómeno em (D)).

A formação de algum FeO pode ser seguida, em temperaturas inferiores a 1500 °C, por fusão deste composto e dissolução de O_2 no fundido, ou redução do FeO sólido/fundido a $\gamma\text{-Fe}$ e/ou $\delta\text{-Fe}$, ou reoxidação do FeO ou Fe formados com o O_2 ambiente. No entanto, não há sinais nos resultados que permitam concluir que ocorreram estas transformações.

O fenómeno em (E) nas misturas termite T100 e T127 surge mascarado pelo fenómeno em (F). Na mistura T159 teve início numa temperatura inferior à obtida para o reagente individual, pela mesma razão apresentada para o mesmo efeito no fenómeno em (D).

Analisando agora o aspecto da inflamação das misturas termite ou do alumínio individual, pode concluir-se que não ocorreram frentes de combustão de qualquer tipo (alumínio com o ar; termite), as quais originariam degraus rectos nas curvas da TG (no caso do alumínio com o ar) e picos exotérmicos profundos e estreitos nas curvas da DSC. Um padrão deste tipo foi observado em TG por Trunov *et al.* (2005) para um alumínio em flocos (*vd.* Tabela 3.7). Nos restantes alumínios que experimentaram, estes autores registaram por TG, em ar, um padrão de oxidação sem ignição idêntico ao obtido neste trabalho, em particular para o alumínio de granulometria semelhante à do *Al Black 000*, que oxidou quase integralmente até 1500 °C. Também Gromov *et al.* (2005) obtiveram ganhos de massa muito elevados até 1000 °C para alumínios com diferentes revestimentos (*vd.* Tabela 3.7). No presente trabalho, apesar da não ignição dos materiais, a percentagem de alumínio oxidado pelo ar foi de 76.7-91.4 %, considerando que se formou apenas alumina (reacção 3.7). De notar que esta quantidade poderá estar subavaliada nas misturas termite, por sobreposição com perdas de massa correspondentes à redução do óxido de ferro. Conclui-se, portanto, que a oxidação do alumínio pelo oxigénio do ar sem ignição foi um fenómeno dominante no comportamento térmico do reagente individual e das misturas termite, limitando ou mesmo inibindo a ocorrência da reacção da termite nas misturas.

Admitindo que todas as perdas de massa a alta temperatura se deveram à transformação de Fe_2O_3 em Fe_3O_4 , e não à redução do Fe_3O_4 a FeO , conclui-se que a redução do óxido foi quase completa no caso do *Fe₂O₃ Bayferrox 180*. Nas misturas termite as estimativas da quantidade de Fe_2O_3 reduzido a Fe_3O_4 foram significativamente mais baixas, pois as perdas de massa foram muito pequenas. Três razões podem explicar esta diferença: redução menos extensa do Fe_2O_3 , sobreposição com ganhos de massa correspondentes à oxidação do alumínio pelo ar e/ou consumo do oxigénio na oxidação do alumínio. A primeira explicação parece improvável, pois as condições experimentais são semelhantes e a transformação iniciou-se a temperaturas menores nas misturas do que no reagente individual. Uma vez que a variação de massa associada à redução da totalidade do Fe_2O_3 em Fe_3O_4 é baixa (Tabelas 3.3-3.6), a anulação de parte da perda de massa real por sobreposição com fenómenos

de ganho de massa pode ser significativa, fazendo-se sentir mais acentuadamente em misturas com menor razão mássica óxido de ferro/alumínio (Tabelas 3.4-3.6). Assim sendo, a segunda explicação é plausível. A terceira razão não pode ser rejeitada para uma dada fracção do oxigénio libertado na redução do Fe_2O_3 , mas existem dados contraditórios, nomeadamente o facto de a fracção de alumínio oxidado pelo ar aumentar com a quantidade de óxido de ferro nas misturas. A redução parcial do Fe_2O_3 junto aos 1400 °C nas misturas termite e a libertação de oxigénio associada demonstra que este reagente não participou, pelo menos de forma significativa, na oxidação do alumínio pela reacção termite, corroborando as conclusões retiradas na análise da quantidade de alumínio oxidada pelo ar.

Mas como explicar a ausência de inflamação nas misturas termite ou alumínio/ar? A ocorrência ou não de inflamação depende de muitos factores, designadamente da energia e potência cedida ao material, da área/massa de material onde se aplica essa energia, da energia de activação e da reacção, das características do material (estequiometria, granulometria, forma das partículas, área específica, revestimentos ou filmes de óxido nas partículas, estabilidade, propriedades termofísicas, impurezas), da condição da amostra (geometria, compactação, humidade) e da condição da atmosfera envolvente (natureza activa ou inerte, composição, propriedades termofísicas, correntes de convecção). No caso da análise térmica, a energia é cedida ao sistema reactivo no seu todo pelo aquecimento gradual. Para ocorrer inflamação é necessário que a energia cedida ao sistema reactivo ultrapasse, em dado momento, a energia de activação da reacção, e seja suficiente para promover a reacção numa extensão tal que a energia libertada por esta seja maior que a energia perdida pelo sistema. Se as condições anteriores se verificarem dá-se o auto-aquecimento do sistema, as partículas dos reagentes atingem temperaturas típicas da combustão, e ocorre a reacção num período de tempo muito curto, de forma auto-sustentada e não dependente do programa de aquecimento. As condições críticas para ocorrência de explosão térmica podem estimar-se por um balanço energético muito simplificado, com variáveis adimensionais, onde a acumulação de calor ao longo do tempo é dada pela diferença entre a geração e remoção de calor no sistema reactivo, e cujo único parâmetro é o número de Semenov – Se (Merzhanov, 1980). Este é a razão entre as escalas de tempo características para transferência e para geração de calor ($Se = \frac{\rho(-\Delta_R H)}{U(S/V)} \frac{E_a}{RT_0^2} k_0 e^{-E_a/(RT_0)}$; $\Delta_R H$ – calor de reacção por unidade de massa

do sistema reactivo; ρ – massa volúmica do sistema reactivo; U – coeficiente de transferência de calor; S – superfície para emissão de calor; V – volume do sistema reactivo; E_a – energia de activação; R – constante dos gases perfeitos; T_0 – temperatura da envolvente; k_0 – factor pré-exponencial da equação de Arrhenius); se o valor de Se não for acima de um dado valor crítico (e^{-1}) o sistema é apenas ligeiramente aquecido, não se dando o seu auto-aquecimento (Merzhanov, 1980). Sabendo que a reacção do alumínio com o ar e a reacção termite são muito exotérmicas, pode concluir-se que não se observou inflamação dos materiais porque em nenhum instante do aquecimento as reacções se deram em extensão suficiente para compensar as perdas de calor, ou seja, nunca se ultrapassou o valor crítico de Se . Para isso contribuíram os seguintes factores: i) utilização de uma pequena massa de amostra, não compactada e dispersa na base do cadinho, o que tornou significativas as perdas de calor do sistema reactivo; ii) o alumínio possuir um filme de alumina na sua superfície, que protege o metal do contacto com os agentes oxidantes; iii) utilização de uma velocidade de aquecimento moderada.

No caso do reagente alumínio, os trabalhos de Kashporov *et al.* (1994) e de Trunov *et al.* (2005) ajudam a explicar a não ignição com o ar no presente trabalho. Estes autores compilaram dados de

temperaturas de ignição alumínio/O₂ da literatura e concluíram que esta pode ocorrer numa gama larga de temperatura (600-2100 °C), apesar de muitos autores argumentarem que a ignição do alumínio só pode ocorrer após fusão do filme de alumina que envolve as partículas (temperatura de fusão da alumina = 2054 °C (ICT, 1994)). Efectivamente, o filme de alumina e a sua espessura condicionam a temperatura de ignição do metal (Chávez, 1988), na medida em que o protege, até certo ponto, da exposição aos agentes oxidantes. A temperatura a que ocorre a ignição também depende muito do tamanho das partículas de alumínio e da velocidade de aquecimento das mesmas (Kashporov *et al.*, 1994, Trunov *et al.*, 2005). Partículas mais pequenas inflamam a temperaturas menores, pois o seu auto-aquecimento é mais eficiente. Por outro lado, baixas velocidade de aquecimento não favorecem a ignição, uma vez que nestas condições a perda parcial das características de protecção do filme de alumina, resultante do surgimento de fissuras no mesmo durante o aquecimento, é lenta, permitindo a renovação do filme em cada instante (Kashporov *et al.*, 1994). Apesar dos três estágios de oxidação observados para o *Al Black 000* terem constituído potenciais oportunidades de ignição, a velocidade de aquecimento usada não foi suficientemente elevada para promover nestes estágios a destruição extensa do filme de alumina e a consequente oxidação de uma quantidade de material que compensasse as perdas de calor significativas do sistema reactivo e permitisse o auto-aquecimento das partículas.

No caso das misturas termite, os resultados mostram que o óxido de ferro só começou a decompor-se, com libertação de oxigénio, um pouco antes de 1400 °C e que o alumínio sofreu transformações, como a fusão e oxidação, em temperaturas significativamente mais baixas. Ou seja, pode concluir-se que a ignição da termite é estimulada pela reactividade do alumínio. Chernenko *et al.* (1988) afirmaram que em aquecimentos graduais, de que é exemplo a análise térmica, a ignição de misturas termite com alumínio em que o óxido é estável até temperaturas elevadas só se dá devido à oxidação do alumínio com o O₂ do ar. Isto significa que o óxido se comportará como inerte até ao instante da ignição e que esta é despoletada pelo calor libertado na oxidação de uma parte do alumínio com o ar. Depreende-se daqui que, nas condições experimentais da STA, a ignição da termite será condicionada pelos mesmos factores apontados para o alumínio individual, tendo que se verificar as condições necessárias para o auto-aquecimento das partículas de alumínio referidas atrás. No entanto, o óxido de ferro na matriz da mistura termite (em quantidade maioritária nas misturas deste trabalho) “isola” as partículas de alumínio umas das outras, constituindo uma capacitância térmica (inerte) que favorece as perdas de calor por parte das partículas de alumínio, não se atingindo facilmente as condições para o auto-aquecimento destas. Aumann *et al.* (1995) referiram que a ignição nas termites sob aquecimento é dependente da quebra significativa do filme de alumina que cobre as partículas de alumínio, o que corrobora o que foi dito até aqui. É difícil de prever, para cada sistema reactivo concreto, a velocidade de aquecimento necessária para que a ignição aconteça, pois esta depende de muitos factores. Miagkov *et al.* (2003) indicaram um valor de 20 °C·s⁻¹ para promover a ignição da termite Fe₂O₃/Al, o qual é 120 vezes superior ao usado neste trabalho e inexecutável em equipamentos de análise térmica convencionais. É possível ter-se uma velocidade de aquecimento desta ordem de grandeza com outras formas de ignição, conforme se verá no capítulo seguinte.

Pode concluir-se, então, que as reacções de oxidação e de redução nos sistemas dos reagentes individuais ou das misturas termite envolveram o O₂ do ar e deram-se durante o aquecimento como uma sucessão de estados de pseudo-equilíbrio dos reagentes, ou seja, em regime de não ignição. O mecanismo de reacção entre o alumínio e o O₂ do ar pode comparar-se com o mecanismo de equilíbrio

de Khaikin-Merzhanov-Aldushin, que se observa em chamas muito lentas (Merzhanov, 1990, 1994, 1997, Merzhanov e Rogachev, 1992, *vd.* Varma e Lebrat, 1992). Neste mecanismo os reagentes interagem por via difusional e os produtos formam-se na interface de contacto dos reagentes, sendo este processo por vezes referido na literatura por combustão de superfície. A formação dos produtos finais ocorre simultaneamente com a reacção química, pois há um equilíbrio local, e o processo pode ser estudado com o auxílio de diagramas de fases.

Para finalizar, importa referir apenas mais um aspecto importante relacionado com a presença de N_2 na atmosfera de análise. Em trabalhos consultados onde se estudou o comportamento de alumínio finos e/ou revestidos por DSC/DTA em atmosfera de N_2 , os autores atribuíram picos exotérmicos nas regiões 530-600 °C (Gromov *et al.*, 2005, Jones *et al.*, 2000a, 2000b) e 690-800 °C (Gromov *et al.*, 2005) à formação de AlN. As gamas de temperatura indicadas enquadram-se bem no primeiro e segundo estágios de oxidação observados para o *Al Black 000*. Em nenhum dos trabalhos referidos se confirmaram as fases presentes na temperatura final de análise, não se sabendo, portanto, se incluíam alumina originada pela oxidação do alumínio com vestígios de O_2 da atmosfera de análise. O AlN forma-se por contacto do alumínio com N_2 livre de oxigénio, a temperatura elevada (> 800 °C) e/ou com pressão de N_2 elevada (~ 10 MPa); a pressão baixa e a temperatura alta (a partir de 800 °C) não é estável, principalmente na presença de oxigénio ou humidade (Hlavacek e Puszynsky, 1996, Merzhanov, 1993a, *vd.* Mossino, 2004, Staley e Haupin, 1992, Thorpe e Whiteley, 1966, van Oss, 1968, Wade e Banister, 1973). Além disso, o AlN é menos estável que a alumina, libertando-se muito mais calor no processo de oxidação. Com base nestes dados e sabendo que a atmosfera de ar estático utilizada nas experiências deste trabalho continha N_2 e O_2 e tinha pressão baixa, conclui-se que não é provável que tenha ocorrido a formação de AlN em quantidade apreciável nestas experiências.

3.3.2 Estudo dos Reagentes e Misturas Termite por Termomicroscopia

Observaram-se amostras dos reagentes individuais e das misturas T100, T127 e T159 sob aquecimento até 1400 °C, em ar ambiente estático, por termomicroscopia. Utilizou-se um microscópio *Leitz Wetzlar Germany* acoplado a um sistema de vídeo, conforme descrito na Sec. 3.2.4. A velocidade de aquecimento foi $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, de modo a correlacionar as observações com os resultados de STA. As amostras cúbicas foram preparadas como referido na Sec. 3.2.4. Na Tabela 3.8 apresentam-se as modificações ocorridas na face visível de cada amostra cúbica analisada. As gamas de temperatura e dimensões da amostra correspondentes foram definidas através da observação dos filmes resultantes das experiências. Dada a morosidade das variações de volume, foi difícil determinar o seu início e fim, tendo, por isso, os valores de temperatura um carácter aproximado. A elevada luminosidade (devido à radiação) e a ligeira deformação verificada nas amostras com o aquecimento limitaram o rigor com que foi possível obter os valores das dimensões da face exposta. Seleccionaram-se diversos instantes dos filmes que foram guardados como imagens, mas serão apenas apresentadas aquelas com conteúdo relevante para a discussão. As imagens guardadas têm nitidez inferior às imagens em filme.

Globalmente, o comportamento térmico das amostras foi concordante com o que foi discutido na secção anterior, com a excepção do reagente alumínio. Mais concretamente, nas amostras termite

Tabela 3.8 Fenómenos observados nas experiências de termomicroscopia, durante o aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, para amostras dos reagentes individuais e das misturas T100, T127 e T159.

Material	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Fenómenos observados (dimensões do lado observado da amostra cúbica em: altura(mm) x largura(mm))
<i>Al</i>	▶ 40	▶ dimensão inicial: 3.2 x 3.1; cor inicial: cinzento escuro;
	▶ ≈ 350-540	▶ a amostra aumentou até 3.4 x 3.2, lentamente e sobretudo a partir de 450 $^{\circ}\text{C}$;
	▶ 540-544	▶ a amostra aumentou um pouco mais, até 3.5 x 3.3;
	▶ 545	▶ <u>1ª fase de combustão</u> : pouco intensa; cor alaranjada; iniciou-se nas superfícies laterais e de topo, propagando-se para o interior da amostra e abrangendo ~ 2/3 da altura do cubo (parte superior); depois houve uma pausa de ~ 3 s e até 546 $^{\circ}\text{C}$;
<i>Black 000</i>	▶ 546-548	▶ <u>2ª fase de combustão</u> : intensa; cor branca brilhante; iniciou-se em 546 $^{\circ}\text{C}$ e no centro da amostra; em 1-2 s a combustão estendeu-se até à superfície do cubo; observou-se extinção numa pequena espessura na base do cubo – espessura crítica ou espessura de extinção;
	▶ 548-551	▶ a amostra arrefeceu e diminuiu até 3.2 x 3.1;
	▶ ≈ 650-670	▶ a altura do cubo aumentou levemente, até 3.3 x 3.1, dimensões que manteve até 1200 $^{\circ}\text{C}$;
	▶ ambiente	▶ após arrefecimento a amostra apresentava cor branca, típica de alumina, excepto na base, onde tinha uma camada cinzenta clara (alumínio parcialmente oxidado) de altura ~ 0.3 mm.
<i>Fe₂O₃</i>	▶ 40	▶ dimensão inicial: 3.1 x 3.0; cor inicial: vermelho escuro;
<i>Bayferrox 180</i>	▶ ≈ 1050-1270	▶ a amostra diminuiu até 2.5 x 2.3, lentamente sobretudo em ~ 1200 $^{\circ}\text{C}$, e manteve estas dimensões até 1400 $^{\circ}\text{C}$;
	▶ <i>T</i> ambiente	▶ após arrefecimento a amostra apresentava cor cinzenta escura.
T100	▶ 40	▶ dimensão inicial: 2.3 x 2.1; cor inicial: vermelho escuro;
	▶ ≈ 400-700	▶ a amostra aumentou até 2.6 x 2.3, lentamente e sobretudo a partir de 600 $^{\circ}\text{C}$;
	▶ ≈ 700-900	▶ surgiram gradualmente na face do cubo pequenos pontos brancos (cor da alumina);
	▶ ≈ 700-1300	▶ a amostra continuou a aumentar muito lentamente até 2.7 x 2.4;
	▶ ≈ 1300-1350	▶ a amostra diminuiu até 2.3 x 2.2, dimensões que manteve até 1400 $^{\circ}\text{C}$;
	▶ ambiente	▶ após arrefecimento a amostra apresentava cor castanha escura.
T127	▶ 40	▶ dimensão inicial: 2.2 x 2.1; cor inicial: vermelho escuro;
	▶ ≈ 400-700	▶ a amostra aumentou até 2.5 x 2.3, lentamente e sobretudo a partir de 600 $^{\circ}\text{C}$;
	▶ ≈ 700-900	▶ surgiram gradualmente na face do cubo pequenos pontos brancos (cor da alumina), principalmente a partir de 750 $^{\circ}\text{C}$;
	▶ ≈ 700-1200	▶ a amostra continuou a aumentar muito lentamente até 2.7 x 2.4;
	▶ ≈ 1250-1350	▶ a amostra diminuiu até 2.3 x 2.2, lentamente e sobretudo a partir de 1280 $^{\circ}\text{C}$, dimensões que manteve até 1400 $^{\circ}\text{C}$;
	▶ ambiente	▶ após arrefecimento a amostra apresentava cor castanha escura.
T159	▶ 40	▶ dimensão inicial: 2.6 x 2.3; cor inicial: vermelho escuro;
	▶ ≈ 350-700	▶ a amostra aumentou até 3.1 x 2.6, lentamente e sobretudo a partir de 600 $^{\circ}\text{C}$;
	▶ ≈ 700-900	▶ surgiram gradualmente na face do cubo pequenos pontos brancos (cor da alumina) e o cubo abriu algumas fendas;
	▶ ≈ 700-1150	▶ a amostra continuou a aumentar muito lentamente até 3.2 x 2.7;
	▶ ≈ 1150-1350	▶ a amostra diminuiu lentamente até 2.9 x 2.4, dimensões que manteve até 1400 $^{\circ}\text{C}$;
	▶ ambiente	▶ após arrefecimento a amostra apresentava cor castanha escura.

não se observou a formação de frentes de combustão e o oxigénio do ar foi oxidando o alumínio gradualmente, impedindo a ocorrência da reacção termite; a amostra de alumínio individual sofreu ignição com o oxigénio do ar. Explicar-se-á a combustão do alumínio mais adiante nesta secção.

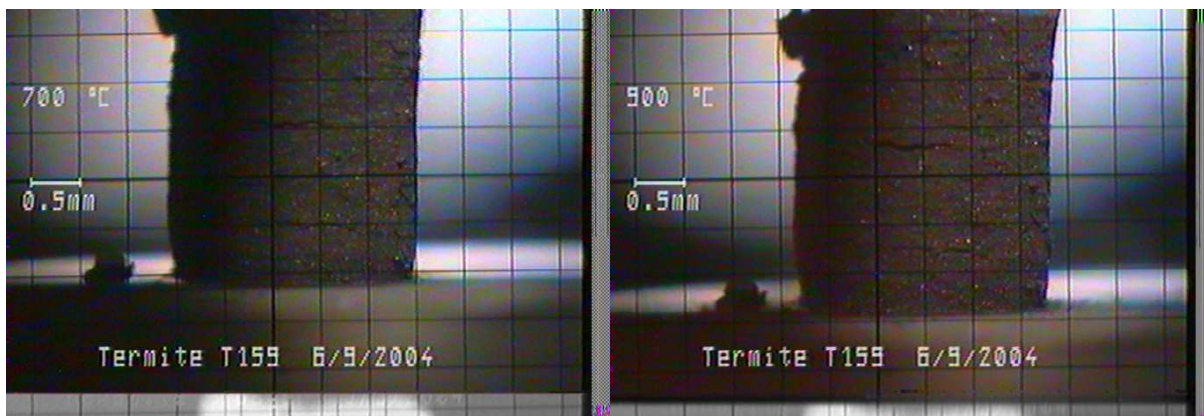
Relativamente ao reagente Fe_2O_3 Bayferrox 180, às misturas termite e ao reagente Al Black 000 antes da ignição, os aumentos e diminuições de volume observados foram lentos e localizaram-se em gamas de temperatura onde se deram, respectivamente: i) a incorporação de oxigénio da atmosfera na amostra (oxidação do alumínio) e/ou expansão térmica dos materiais; ii) sinterização dos materiais. Na Tabela 3.9 apresentam-se as percentagens de variação positiva e negativa no volume das amostras resultantes de i) e ii). Nas misturas termite pode ver-se que os aumentos de volume foram maiores para maior quantidade de alumínio na mistura, pela maior preponderância dos factores de i) neste caso. As diminuições de volume tiveram ligeiro aumento com a quantidade de alumínio, mas o acréscimo pode considerar-se irrelevante dada a natureza qualitativa dos resultados.

Tabela 3.9 Variações positivas e negativas no volume das amostras ^(a) dos reagentes individuais e das misturas T100, T127 e T159 observadas por termomicroscopia.

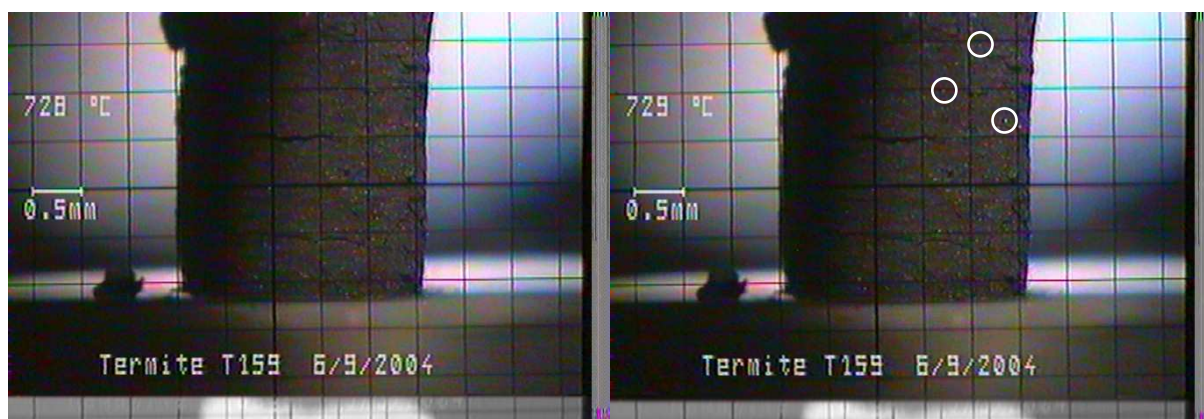
Material	Aumento de volume (%)	Diminuição de volume (%)
Al Black 000	24 ^(b)	21
Fe_2O_3 Bayferrox 180	desprezável	53
T100	53	44
T127	60	46
T159	70	48

(a) Tomando como referência os volumes iniciais das amostras e considerando que a profundidade destas é equivalente à sua largura; (b) Apenas até à ignição.

Hlavacek e Puszynski (1996) referiram que a formação de alumina por oxidação do alumínio numa atmosfera oxidante origina uma expansão de volume de 28 %, a qual é parcialmente compensada por sinterização quando a temperatura excede os 1200 °C. Nas misturas deste trabalho é difícil avaliar o aumento de volume das amostras termite devido à oxidação do alumínio, dado que outros factores interferem, como a expansão térmica dos materiais e o volume ocupado pelo óxido de ferro. O alumínio é o reagente que sofre maior expansão térmica, pois a dilatação é uma característica típica dos metais. O aumento de volume das amostras devido à expansão térmica do óxido de ferro é desprezável, o que se depreende dos resultados para o Fe_2O_3 individual (Tabelas 3.8 e 3.9). Poderia eliminar-se o efeito da presença do óxido de ferro considerando a experiência com o alumínio individual, mas nesta ocorreu ignição e combustão a temperatura elevada, não se podendo separar o efeito da oxidação do da sinterização do produto. Apesar das incertezas, conclui-se que os aumentos de volume observados nas misturas termite se situaram em regiões de temperatura coincidentes com as duas primeiras etapas de oxidação do alumínio pelo O_2 do ar registadas por STA. A formação de alumina foi perceptível pelo aparecimento gradual de pequenos pontos brancos nas amostras da termite, especialmente notório entre 700 e 900 °C (*vd.* exemplo na Fig. 3.6 – os pontos já existentes na primeira imagem da Fig. 3.6(b) surgem menos nítidos na segunda por esta apresentar pior definição).



(a)



(b)

Figura 3.6 Aparecimento de pontos brancos nas amostras das misturas termite durante o aquecimento em termomicroscopia (exemplo da mistura T159): (a) comparação do aspecto da amostra a 700 e 900 °C; (b) aparecimento de três novos pontos entre 728 e 729 °C.

A partir de 1050-1300 °C o efeito da sinterização sobrepõe-se ao da oxidação/dilatação, uma vez que já existe pouco alumínio não oxidado. Na sinterização, as partículas menores, com tensão superficial mais elevada, juntam-se por difusão formando partículas maiores e os espaços intra e interparticulares do material migram para a superfície dos grãos e da amostra, respectivamente, diminuindo o volume da amostra (Paulik, 1995). A sinterização minimiza a energia de superfície do material e conduz a libertação de calor. No entanto, esta é demasiado pequena para ter sido detectada na STA. A matriz das misturas termite é constituída maioritariamente por óxido de ferro e este tem grande tendência para sinterizar devido ao pequeno tamanho das suas partículas (*vd.* Sec. 2.2.2), como se comprova pela redução de volume de amostra no caso do reagente individual (*vd.* Tabela 3.9).

Yamaguchi e Mian (1991) demonstraram que amostras de Fe_2O_3 , com partículas em forma de placas e de tamanho médio 1 e 5 μm , sofreram um aumento de massa volúmica acentuado na gama 900-1200 °C. Higuchi e Heerema (2003) estudaram a sinterização em ar de pastilhas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com partículas de tamanho inferior a 5 μm , entre 1000 e 1400 °C. A porosidade das pastilhas apresentou valores mais reduzidos (próximos de 2%) entre 1100 e 1350 °C e o diâmetro médio das partículas começou a aumentar a partir de 1100 °C. A 1200 °C o tamanho médio das partículas era de 10 μm , a 1380 °C era de 28 μm e a 1390 °C atingiu 70-110 μm . A forma das partículas tornou-se menos irregular de 1200 °C até 1380 °C, evoluindo gradualmente para a forma esférica. Estes autores

observaram ainda um aumento de porosidade a partir de 1370 °C, devido à formação de fendas e poros nas pastilhas originada pelas variações de estrutura na decomposição térmica do α -Fe₂O₃ em Fe₃O₄ e reoxidação deste último. A forma das partículas de α -Fe₂O₃ que não se decompueram evoluiu para maior irregularidade entre 1380 e 1400 °C. As temperaturas apresentadas nestes trabalhos para o período de sinterização são concordantes com as gamas de redução de volume das amostras indicadas na Tabela 3.8. De notar que a granulometria dos óxidos de ferro utilizados nestes trabalhos é próxima da medida para o Fe₂O₃ Bayferrox 180, o que torna válida a comparação. No entanto, o aumento de porosidade das amostras, e o conseqüente aumento de volume, devido à decomposição do Fe₂O₃, conforme descrito em Higuchi e Heerema (2003), não se observou no presente trabalho. Tal pode explicar-se pelo atraso da temperatura da amostra em relação à temperatura do forno (monitorizada). Dado que as experiências terminavam para uma temperatura do forno igual a 1400 °C, as amostras não atingiram uma temperatura suficiente para se dar uma decomposição extensa do Fe₂O₃.

No caso do alumínio individual foram reunidas as condições para a sua ignição, que ocorreu numa temperatura próxima da temperatura de *onset* do primeiro estágio de oxidação do alumínio identificado na STA (vd. Fig. 3.7 e Tabela 3.2). Em termos gerais, observou-se um aumento do volume da amostra até 544 °C, causado pela expansão térmica do alumínio e início de formação de alumina, seguido da explosão térmica do material no intervalo 545-551 °C. Esta deu-se por oxidação do alumínio com o oxigénio do ar da atmosfera de análise e o processo desenrolou-se, num curto espaço de tempo, em três etapas (vd. Sec. 1.3): inflamação (545 °C), explosão térmica (546-548 °C) e arrefecimento (549-551 °C). A sinterização do produto ocorreu durante os períodos de explosão térmica e de arrefecimento, pois as temperaturas atingidas no primeiro excederam em muito as temperaturas típicas de sinterização. A última modificação que se observou na amostra foi a 670 °C (vd. Fig. 3.7), onde esta se inclinou um pouco para a esquerda, possivelmente devido à redução de firmeza da base da amostra causada pela fusão do alumínio não oxidado aí existente (vd. Tabela 3.8).

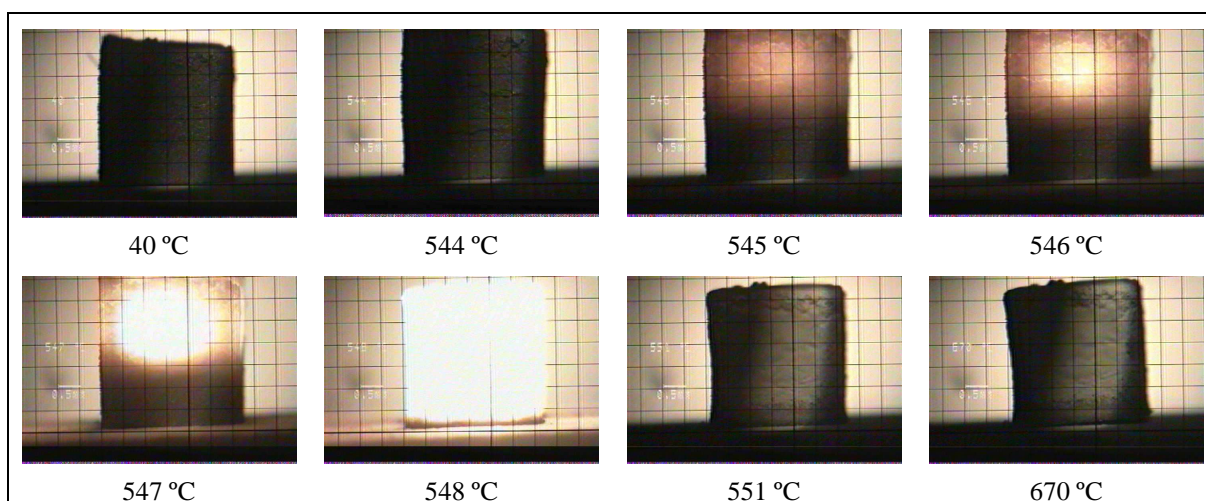


Figura 3.7 Explosão térmica do reagente *Al Black 000* observada por termomicroscopia, com velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. Cada quadrícula corresponde a 0.5 mm².

Enquanto na STA a oxidação do alumínio individual decorreu em estágios ao longo de toda a gama de temperatura estudada, aqui observou-se a oxidação quase instantânea e completa de todo o alumínio. Esta diferença de comportamento das amostras explica-se pela maior massa de amostra

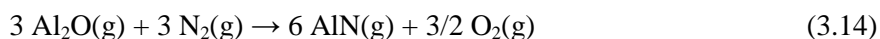
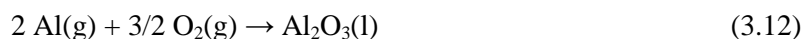
usada na termomicroscopia e pela sua maior compactação. Mais especificamente, numa fase inicial da oxidação do alumínio pelo ar liberta-se calor suficiente para promover o auto-aquecimento das partículas da amostra; ou seja, como a massa utilizada é maior, o calor libertado é também maior, e a compactação da amostra possibilita uma transferência de calor mais eficiente no seu interior e uma redução das perdas de calor. Ramaswamy e Kaste (2003) referem que os revestimentos na superfície do alumínio e as impurezas contidas no material podem contribuir para facilitar a ignição e catalizar a combustão do metal em temperaturas relativamente baixas. Efectivamente, já tinha sido mencionado na Sec. 2.3.4 que o revestimento de matérias gordas e à base de carbono usado no *Al Black 000* pode acrescentar energia ao processo de combustão.

As etapas de inflamação e explosão térmica evoluíram do seguinte modo (*vd.* Fig. 3.7): primeiro oxidaram apenas as partículas da superfície da amostra, mais expostas ao oxigénio do ar, formando-se uma onda alaranjada que se propagou pela superfície da amostra; depois houve um período de pausa de ~ 3 s (*atraso*; *vd.* Fig. 1.2) necessário ao auto-aquecimento das partículas da amostra, seguido da combustão rápida e auto-sustentada de toda a massa de amostra (explosão térmica, propriamente dita), a partir do seu centro, por meio de um clarão de cor branca. Dedicar-se a seguir algum espaço para explicar as transformações químicas que possivelmente ocorreram nestas duas etapas, recorrendo a trabalhos da literatura.

Gromov *et al.* (2003) observaram duas etapas semelhantes às anteriores na combustão de amostras de pós superfinos de alumínio (diâmetro médio ≈ 100 nm), mas em regime de autopropagação. Na primeira etapa mediram uma temperatura máxima de 1400 ± 100 K; na segunda etapa registaram um aumento de temperatura até $2500-2800 \pm 50$ K. Recorrendo à têmpera das amostras e difracção de raios-X, identificaram os seguintes produtos para a primeira e segunda etapas, respectivamente: Al, óxidos de alumínio amorfos, traços de AlN; α -Al₂O₃, AlN em quantidade significativa, Al e AlON em pequena quantidade. Sabendo que o AlN reage intensamente com o O₂ para formar Al₂O₃, estes autores justificaram a sua presença pela capsulação do nitreto com alumina a temperaturas elevadas, o que o protege da oxidação. Pela forma alongada dos cristais dos produtos concluíram que a combustão envolveu intermediários gasosos e propuseram o seguinte mecanismo:

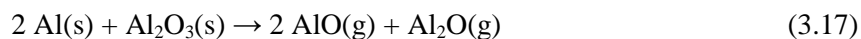


para a primeira etapa, e:



para a segunda etapa. As formações de AlN(g) e de Al₂O(g) são endotérmicas e só a formação de

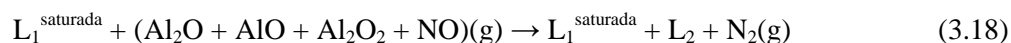
Al_2O_3 contribui para a exotermicidade do processo global. Assovskii *et al.* (1998) mediram a temperatura de combustão de partículas de alumínio (200-800 nm; inflamadas por laser), à pressão atmosférica e em microgravidade, em atmosferas com 20 % O_2 + 80 % N_2 e com 20 % O_2 + 80 % Ar. Apenas o tipo de atmosfera influenciou significativamente os resultados, sendo as temperaturas das partículas em combustão de 2240 ± 50 K, na atmosfera com azoto, e de 2390 ± 50 K, na atmosfera com árgon. A menor temperatura obtida na primeira pode corroborar o mecanismo proposto por Gromov *et al.* (2003), já que a formação de $\text{AlN}(\text{g})$ é endotérmica. Chávez (1998) também argumentou que se formam compostos intermédios na combustão do alumínio, como vapor de alumínio, que oxida na chama que rodeia o alumínio líquido, originando “fumo de óxido” correspondente a vapor ou condensado de alumina. Referiu ainda que a elevada luminosidade observada é acompanhada de um aumento na transferência de calor por radiação e, conseqüentemente, da velocidade da oxidação. Frolov (2000b) verificou que o aquecimento de alumínio em atmosferas de árgon e com quantidades crescentes de O_2 conduzia a etapas de aquecimento exponencial das partículas (ignição incipiente) ou a ignição com chama. Em árgon, observou o aquecimento exponencial das partículas até 1680 K, seguido de um decréscimo abrupto da temperatura (150 K em 0.1-0.15 s) com surgimento de luminosidade nas partículas. O fornecimento de mais calor ao sistema nesta fase causou um novo aquecimento exponencial das partículas até à temperatura de vaporização do metal (2740 K; ICT, 1994), com velocidade de 200-250 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. Por análise espectral, Frolov concluiu que se formavam $\text{AlO}(\text{g})$ e $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ no período de decréscimo de temperatura, por reoxidação das partículas, de acordo com a reacção endotérmica:



Em atmosferas com quantidades crescentes de O_2 , as temperaturas atingidas na primeira etapa de aquecimento exponencial aumentaram e os decréscimos de temperatura diminuíram. Com 15-21 % de O_2 deu-se a ignição do alumínio, com formação de vapor de alumínio e chama; o filme de alumina inicialmente presente na superfície das partículas, permaneceu aí temporariamente na forma de ilhas de fundido e depois vaporizou.

Dreizen (1996, 2000) estudou com pormenor as mudanças de fase na combustão de partículas individualizadas de alumínio (85-190 μm) em atmosferas oxidantes, nomeadamente ar. As partículas de alumínio foram produzidas por fusão rápida de um fio do metal (ânodo) numa descarga por microarco pulsado; a sua inflamação ocorreu quase simultaneamente por contacto com a atmosfera oxidante da câmara onde se produziram. A combustão foi monitorizada por pirometria e vídeo e as partículas foram apagadas por têmpera em vários momentos da combustão e seccionadas para identificação das fases presentes. Foram identificados e descritos três estágios na combustão, com diferentes temperaturas, composições internas nas partículas e formas de chama; estes estágios podem ajudar a compreender os fenómenos que ocorreram numa partícula isolada na etapa de luminosidade elevada observada no presente trabalho (etapa de explosão térmica). Assim, no primeiro estágio a radiação foi suave, a chama era aproximadamente esférica, a temperatura da fase de vapor era próxima de 3000 K e a concentração de oxigénio no alumínio era equivalente à detectada antes da combustão. No segundo estágio a radiação foi mais intensa, com oscilações, a chama apresentava distorções da forma esférica, a temperatura era cerca de 2800 K e a composição interna da partícula incluía zonas

com diferentes teores em oxigénio – entre 4 e 14 % de concentração atómica. No terceiro estágio a radiação caiu para valores baixos, continuando a apresentar oscilações, a chama continuou assimétrica, a temperatura decresceu para ~ 2300 K e foram detectadas capas de óxido na superfície da partícula, com estequiometria próxima da alumina e com traços de azoto. A parte restante da partícula apresentava concentrações de oxigénio semelhantes às do segundo estágio. O autor propôs o seguinte mecanismo para explicar os estágios anteriores: 1º estágio – a partícula auto-aquece até à temperatura de vaporização do alumínio e cria-se uma fase de vapor esférica em redor da partícula, na qual condensa Al_2O_3 resultante da oxidação do alumínio gasoso; simultaneamente, parte dos óxidos gasosos de elevada temperatura, como o Al_2O , o AlO e o Al_2O_2 , e o NO são transportados por difusão para a superfície do alumínio líquido, funcionando aí como fontes de oxigénio; parte deste oxigénio vai-se dissolvendo no fundido, formando uma solução oxigénio-alumínio uniforme (L_1) no interior da partícula em combustão; a temperatura de vaporização da solução decresce com o aumento do oxigénio dissolvido até 2510 K (solução saturada); 2º estágio – em 2510 K forma-se uma nova fase líquida (L_2), rica em oxigénio, pela reacção heterogénea:



L_1 e L_2 são imiscíveis e criam-se não uniformidades na constituição interior das partículas; como L_2 tem temperatura de vaporização muito elevada (3250 K), a velocidade de vaporização do alumínio decai drasticamente junto às “ilhas” de L_2 , causando heterogeneidades na vaporização do alumínio e assimetrias na chama; a reacção 3.18 continua e a temperatura mantém-se em 2510 K; 3º estágio – quando o tamanho da partícula diminui o suficiente para que o calor libertado na chama não chegue para manter uma vaporização significativa, a temperatura diminui e a velocidade de combustão decresce rapidamente pela súbita redução na velocidade de produção de vapor de alumínio; quando a temperatura desce abaixo do ponto de fusão da alumina (2327 K; ICT, 1994) dá-se a reacção:



e a alumina precipita da mistura dos dois líquidos; a reacção continua à mesma temperatura e o Al_2O_3 cresce heterogeneamente onde existe L_2 . Os três estágios dão-se num tempo total de 20 a 100 ms, o qual aumenta com o diâmetro das partículas.

Conclui-se, analisando os resultados dos trabalhos descritos nos dois últimos parágrafos, que se formam óxidos de alumínio gasosos com estado de oxidação inferior ao da alumina na combustão do metal em ar. Estes englobam AlO , Al_2O e Al_2O_2 , que são os únicos subóxidos de alumínio cuja existência se encontra bem estabelecida na literatura geral (*vd.* Wade e Banister, 1973). Também é consensual que o alumínio gasoso e a alumina líquida são intermediários na combustão. Existe ainda a possibilidade de envolvimento do azoto no fenómeno, com formação de nitretos de alumínio. O mecanismo de reacção proposto por Dreizen foi bem fundamentado experimentalmente e não apresenta nenhuma inconsistência importante em relação aos resultados de outros autores, sendo, por isso, uma referência. Neste, a combustão ocorre por oxidação em fase gasosa do vapor de alumínio, que origina alumina e subóxidos de elevada temperatura. Estes últimos difundem-se até à interface vapor-líquido do alumínio, onde se dissolvem e possibilitam nova precipitação de alumina.

No caso em que a ignição não ocorre, como em parte das amostras deste trabalho, a oxidação do alumínio dá-se à superfície das partículas por reacção heterogénea, resultando na formação e crescimento da camada de alumina sólida.

As cores das amostras recolhidas na termomicroscopia após arrefecimento podem indiciar as fases que as compunham. Assim, para a amostra do Fe_2O_3 *Bayferrox 180*, a sua cor cinzenta escura pode justificar-se pela presença de Fe_3O_4 e/ou a mudança de cor do Fe_2O_3 devido à sinterização e crescimento dos cristais. Encontra-se documentado na literatura que o Fe_3O_4 exhibe sempre cor preta (Heilbron *et al.*, 1967, Nicholls, 1973, Stolzenberg, 1995, van Oss, 1968) e que a cor do α - Fe_2O_3 depende de alguns factores, nomeadamente do tamanho e forma dos cristais e da quantidade de impurezas e humidade (Stolzenberg, 1995, Heilbron *et al.*, 1967). Apesar deste último geralmente apresentar um tom vermelho (escuro, acastanhado ou alaranjado), que se deve à cor transmitida pelos vértices e arestas do cristal (Heilbron *et al.*, 1967), a cor do corpo do cristal romboédrico é de cinzento a preto (Heilbron *et al.*, 1967, Ralph e Chau, 1993). O crescimento dos grãos com o aquecimento pode ter feito prevalecer a cor preta ou cinzenta sobre o tom vermelho. O FeO também apresenta cor preta (Nicholls, 1973, Stolzenberg, 1995, Heilbron *et al.*, 1967). No entanto, a existência de FeO na amostra final, após o arrefecimento lento na presença de oxigénio (segundo o diagrama de equilíbrio), é pouco provável, por duas razões: i) a temperatura final de análise ficou um pouco aquém da temperatura em que se observou a redução do Fe_3O_4 a FeO na STA; ii) mesmo que se tivesse formado FeO no aquecimento, este oxidaria a Fe_3O_4 durante o arrefecimento quando a temperatura descesse abaixo de 575 °C (Stolzenberg, 1995, Wriedt, 1990). Este composto só pode ser obtido à temperatura ambiente no estado metastável, através de uma redução brusca da temperatura. As amostras das misturas termite, após arrefecimento, apresentavam cor castanha escura. Esta cor pode ter resultado da combinação de três outras: cinzenta escura, branca e vermelha escura. A cor cinzenta escura é devida à presença de α - Fe_2O_3 sinterizado e/ou de Fe_3O_4 , como descrito atrás. A cor branca é típica do α - Al_2O_3 , que é a única forma de alumina estável acima de 1100-1200 °C (Pearson, 1992, MacZura, 1992, van Oss, 1968, Wade e Banister, 1973). A presença de alumínio em 1400 °C sem uma capa espessa de alumina na sua superfície é improvável. A contribuição da cor vermelha escura pode explicar-se pela existência de algum α - Fe_2O_3 não reduzido e com sinterização pouco extensa. De facto, diferentes fases na matriz (alumina e óxidos de ferro) causam descontinuidades que tornam o processo de sinterização menos eficiente, pois dificultam o crescimento dos grãos de cada uma das fases. A cor branca que apresentava a amostra do *Al Black 000* após arrefecimento justifica-se pela oxidação quase completa do alumínio a alumina. As amostras arrefecidas foram partidas e verificou-se que a cor da sua superfície era idêntica à do interior.

3.3.3 Têmpera e Análise das Fases Presentes a 1500 °C no Aquecimento da Mistura Estequiométrica

A confirmação experimental das fases presentes a 1500 °C, após aquecimento das misturas termite a 10 °C·min⁻¹ em ar, efectuou-se com recurso ao forno tubular descrito na Sec. 3.2.6. A têmpera dos produtos do cozimento da mistura T100 realizou-se em ar ambiente, após um patamar de uma hora com a temperatura do forno a 1500 °C. Fizeram-se dois ensaios com massas de 1.5 e 2.0 g.

Durante o patamar, as temperaturas medidas por baixo do cadinho variaram na gama 1400-1450 °C (a base espessa do cadinho conferiu algum isolamento térmico ao termopar), mas pensa-se que as temperaturas das amostras foram próximas de 1500 °C, dado que o cadinho se encontrava destapado. Os resultados das análises de raios-X aos produtos obtidos nos dois ensaios foram semelhantes. Apresenta-se um difractograma de raios-X característico destes produtos na Fig. 3.8.

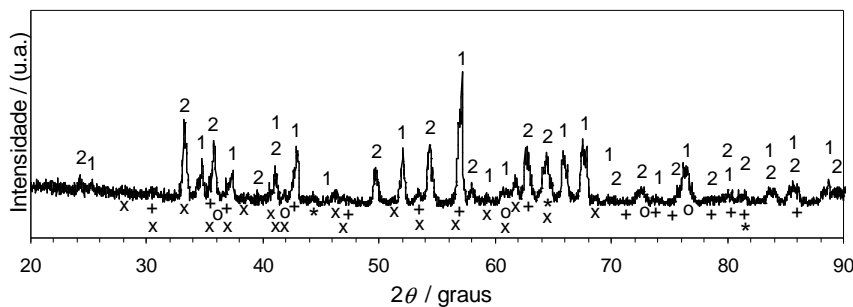


Figura 3.8 Difractograma de raios-X dos produtos da têmpera da mistura T100 a 1500 °C.

1 – α - Al_2O_3 (10-0173) deslocada, 2 – α - Fe_2O_3 (84-0311), (+) – Fe_3O_4 (85-1436) deslocada, (o) – FeO (06-0615), (*) – Fe (85-1410), (x) – AlFeO_3 (30-0024) deslocada.

Os compostos obtidos exibiam baixa cristalinidade, pois os picos são largos e as suas intensidades são baixas (máximo de ~ 500 contagens em comparação com as 10 000 contagens dos máximos dos padrões da base de dados). A têmpera, por ser um processo rápido, motivou este crescimento limitado dos cristais. Por outro lado, algumas fases apresentam deslocamentos na posição dos picos em relação à sua posição nos padrões de difracção da base de dados, o que se pode associar à ocorrência de distorções da rede cristalina durante o arrefecimento. Este tipo de deslocamentos é comum em compostos resultantes de processos de têmpera. Estes factores dificultaram muito a indexação das fases. A Fig. 3.8 inclui a identificação possível das fases cristalinas presentes e os seus números de registo (entre parêntesis) na base de dados *PDF2* (ICDD, 2000).

Na interpretação deste difractograma em Durães *et al.* (2006c) consideraram-se também as fases FeO (49-1447) e ϵ - Fe (34-0529). A leitura mais atenta das fichas da base de dados, relativamente aos procedimentos experimentais para obtenção dos padrões de difracção, permitiu concluir que estas duas fases só existem a pressão muito elevada. No caso da fase FeO (hexagonal), a medida foi efectuada a 96 GPa e é referido que abaixo de 45 GPa esta se transforma numa fase cúbica. Para o ϵ - Fe (hexagonal) a pressão de medida foi de 19.2 GPa e esta é uma fase de ferro característica de pressões acima de 10-15 GPa (Boehler, 1994, Dremov *et al.*, 2002). Dado que o processo de aquecimento e de têmpera da mistura T100 decorreu à pressão atmosférica, estas fases foram eliminadas e a indexação foi repensada, resultando a atribuição de fases apresentada na Fig. 3.8 e descrita a seguir.

Verifica-se que as fases cristalinas maioritárias são α - Al_2O_3 e α - Fe_2O_3 . Estas cristalizam no sistema romboédrico. De acordo com os dados das fichas correspondentes aos registos 10-0173 e 84-0311, os parâmetros de rede são $a = b = 4.758 \text{ \AA}$ e $c = 12.991 \text{ \AA}$, para a primeira, e $a = b = 5.0016 \text{ \AA}$ e $c = 13.6202 \text{ \AA}$, para a segunda. Os picos da fase α - Al_2O_3 no difractograma encontram-se desviados para a esquerda em relação às linhas do padrão de difracção da ficha 10-0173. Assim, se os ângulos de difracção são menores comparativamente com os da fase da ficha referida, as distâncias interplanares são maiores (*vd.* Eq. 2.1), ou seja, os parâmetros de rede são maiores que os apresentados nessa ficha.

É provável que a alumina presente a 1500 °C fosse similar à 10-0173, uma vez que a ficha da base de dados indica que esta é uma alumina aquecida até 1400 °C. O alargamento da rede cristalina pode ter tido origem em distorções provocadas pelo arrefecimento rápido da fase, na incorporação de uma quantidade residual de outro elemento químico na rede ou num afastamento ligeiro da composição da fase em relação à estequiometria. A fase α -Fe₂O₃ atribuída descreve, sem desvio significativo, a fase real e é ligeiramente diferente da atribuída ao reagente *Fe₂O₃ Bayferrox 180* (vd. Sec. 2.2.6), tendo os parâmetros de rede um valor um pouco inferior no primeiro caso. Para seleccionar esta fase de entre muitas de Fe₂O₃ com padrão de difracção muito próximo deste atendeu-se ao grau de ajuste.

As fases apresentadas com símbolos têm as seguintes características: i) Fe₃O₄ (85-1436) – designada de óxido de ferro ou magnetite, cristaliza no sistema cúbico e tem parâmetros de rede $a = b = c = 8.393 \text{ \AA}$ (ii) FeO (06-0615) – designada de óxido de ferro ou wustite, cristaliza no sistema cúbico e tem parâmetros de rede $a = b = c = 4.307 \text{ \AA}$; iii) Fe (85-1410) – designada de ferro, cristaliza no sistema cúbico e tem parâmetros de rede $a = b = c = 2.886 \text{ \AA}$; iv) AlFeO₃ (30-0024) – designada de óxido de ferro alumínio, cristaliza no sistema ortorrômbico e tem parâmetros de rede $a = 8.566 \text{ \AA}$, $b = 9.249 \text{ \AA}$ e $c = 4.989 \text{ \AA}$. Estas fases estão sobrepostas com as fases maioritárias e exibem intensidade baixa, o que tornou muito difícil a sua selecção. Por exemplo, para o FeO e o Fe₃O₄ existem muitas fichas na base de dados com padrão de difracção com sobreposição quase perfeita com as fases escolhidas. Para a selecção avaliou-se o grau de ajuste, eliminaram-se as fases características de pressão elevada e as de composição não estequiométrica e considerou-se que os picos de uma dada fase poderiam apresentar desvio em relação ao padrão da base de dados. No entanto, a incerteza na selecção destas fases é elevada. De acrescentar que os picos das fases Fe₃O₄ e AlFeO₃ se encontram deslocados para a esquerda relativamente ao padrão de difracção da base de dados, sendo o desvio ligeiro no primeiro caso e acentuado no segundo caso. Estes desvios podem justificar-se pelas razões já apontadas para a fase α -Al₂O₃. A presença de Fe₃O₄ e de FeO pode ser justificada pela redução térmica do Fe₂O₃ junto aos 1400 °C. Durante o arrefecimento em ar é provável que uma grande parte do Fe₃O₄ e do FeO presentes a 1500 °C tenha reoxidado para Fe₂O₃, justificando assim a reduzida intensidade com que os primeiros foram detectados. Esta análise está de acordo com o que foi observado experimentalmente por Higuchi e Heerema (2003) para o Fe₃O₄, no arrefecimento rápido de amostras de hematite aquecidas até 1400 °C; por comparação dos compostos presentes após a têmpera em ar e em água concluíram que, em ar, o Fe₃O₄ era quase todo reoxidado a Fe₂O₃ durante o arrefecimento. A formação de parte do Fe₂O₃ a partir da reoxidação do Fe₃O₄ e do FeO pode ter contribuído para que o Fe₂O₃ apresentasse uma rede cristalina um pouco diferente da do reagente inicial.

O ferro metálico reduzido pode ter sido produzido por pequenos focos da reacção termite, mas é mais razoável atribuí-lo à redução térmica do FeO entre 1400 e 1500 °C tendo em atenção a quantidade de óxidos de ferro presentes.

A fase AlFeO₃ foi a única encontrada que permitiu descrever alguns picos ainda relevantes, nomeadamente a 46.4° e 61.8° (2θ), e outros menores, com uma relação de intensidade dos picos no contexto do difractograma obtido. No entanto, o deslocamento desta fase em relação ao padrão de difracção da base de dados é acentuado, como já referido. Isto significa que a fase presente pode ser uma solução sólida, com composição próxima da fase AlFeO₃ e resultante do aquecimento dos óxidos de ferro e de alumínio a temperatura elevada. Esta hipótese é consolidada pelo procedimento experimental de preparação da fase AlFeO₃ descrito na ficha 30-0024, que se baseia no aquecimento

de um gel de hidróxidos de ferro e de alumínio até 1350 °C e que propicia a formação de soluções sólidas óxido de ferro/óxido de alumínio.

Devido à grande quantidade de óxidos de ferro detectados, sobretudo na forma de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, conclui-se que a reacção termite não ocorreu ou ocorreu de forma incipiente até 1500 °C. Como existe também grande quantidade de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, esta resultou maioritariamente da oxidação do alumínio pelo ar. Os resultados aqui apresentados confirmam o que se concluiu nas Secs. 3.3.1 e 3.3.2 para as misturas termite aquecidas em ar a $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, relativamente à não ignição das mesmas, à oxidação gradual do alumínio com o oxigénio do ar e à decomposição térmica do Fe_2O_3 em óxidos de menor estado de oxidação e O_2 .

3.4 Análise Térmica dos Reagentes e Misturas Termite em Vácuo

Tal como no estudo dos reagentes e misturas termite por STA em ar ambiente, também se recorreu ao equipamento *NETZSCH STA 449 C Júpiter* para a análise térmica dos reagentes individuais e das misturas T100, T127 e T159 em vácuo; a calibração, condições de operação, e tratamento de resultados foram semelhantes (*vd.* Secs. 3.2.3 e 3.3.1). O vácuo foi de $\sim 1\text{ kPa}$ nas análises e calibração.

Nas Figs. 3.9 e 3.10 encontram-se as curvas de TG e de DSC resultantes das análises em vácuo. Nas Tabelas 3.10-3.14 apresentam-se a caracterização e interpretação dos fenómenos observados. A interpretação referida baseou-se na combinação dos resultados de TG e de DSC e no conhecimento já alicerçado dos fenómenos em ar, com os quais foi possível estabelecer uma comparação. Não foram encontrados na literatura trabalhos de análise térmica em vácuo para o sistema em estudo, pelo que esta parte do trabalho pode acrescentar conhecimento neste âmbito.

Apesar das análises terem decorrido em vácuo, a condição de vácuo não se revelou suficiente para evitar a participação significativa do O_2 residual em parte dos fenómenos (*vd.* Tabelas 3.10-3.14). Assim, a ocorrência da reacção termite ficou comprometida, mas a descrição das transformações faz-se apesar disso, pelas razões já indicadas nas análises em ar. Factores como a humidade e distribuição das amostras nos cadinhos, a sobreposição frequente de picos na DSC e de subidas/descidas na TG, a não repetição dos ensaios e a diminuição de sensibilidade da DSC para temperaturas elevadas aumentam a incerteza dos valores apresentados nas Tabelas 3.10-3.14, tal como nos ensaios em ar (*vd.* Sec. 3.3.1). Adicionalmente, as prováveis oscilações de pressão (nível de vácuo) originadas pelo funcionamento da bomba de vácuo podem ter causado variações nas curvas, pois alteram as características da atmosfera de análise ao longo de uma experiência, entre experiências e entre as experiências e a calibração. Este efeito é confirmado por algumas irregularidades – pequenas variações abruptas – detectadas nas curvas de correcção em vácuo. Na primeira curva adquirida, estas anomalias surgiram nas medidas de TG e de DSC. Adquiriu-se nova curva mas esta ainda apresentou irregularidades na medida de DSC: pequena subida brusca a $\sim 1320\text{ °C}$ e subida brusca mais acentuada a 1465 °C . Dado que a primeira irregularidade era muito ligeira e a segunda era junto ao final da gama

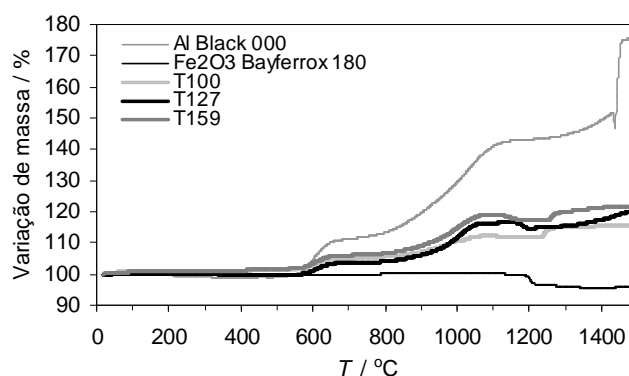


Figura 3.9 Curvas de TG para os reagentes individuais e misturas T100, T127 e T159, com velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e em vácuo.

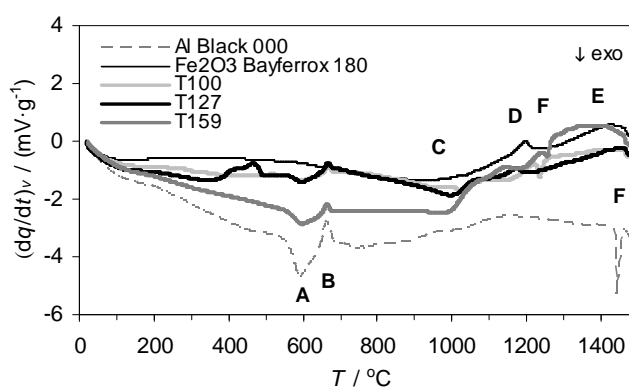


Figura 3.10 Curvas de DSC para os reagentes individuais e misturas T100, T127 e T159, com velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e em vácuo. As características dos picos A-F são apresentadas nas Tabelas 3.10-3.14.

de temperatura usada, seleccionaram-se, para apresentar neste trabalho, as experiências em que se utilizou esta curva de correcção. Observa-se na Fig. 3.10 que a anomalia a $1465\text{ }^{\circ}\text{C}$ é perceptível e causa descidas na parte final das curvas, que não foram interpretadas intencionalmente. Estes problemas resultaram da impossibilidade de controlar a pressão nos ensaios com condição de vácuo no equipamento usado. Pelo que se refere neste parágrafo, os valores apresentados nas Tabelas 3.10-3.14 são apenas de cariz indicativo, tal como acontecia para a atmosfera de ar.

A região das curvas que antecede o fenómeno em (A) é dominada por transformações físico-químicas de humidade, impurezas e do revestimento do alumínio à semelhança do que acontecia nas experiências em ar. O efeito das variações de pressão no interior do forno durante as análises pode ter estado na origem das variações de massa positivas nesta região em algumas curvas. A hipótese deste ganho de massa ser devido à reacção de impurezas ou do revestimento do alumínio com o O_2 do ar residual é pouco crível, uma vez que esse fenómeno teria que ser mais pronunciado na atmosfera de ar, o que não se verificou. O pico duplo endotérmico pronunciado na curva da DSC da mistura T127, ao qual não está associada uma variação de massa notória, aparece também de forma ténue na mistura T100 em vácuo e na mistura T100 em ar. Nota-se também um abrandamento na descida da linha de

Tabela 3.10 Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise do reagente *Al Black 000*, em vácuo, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

DSC {tipo de pico, $T_{i,e}$ (°C), T_p (°C), $T_{f,e}$ (°C)} ^(a)	TG {variação de massa (%) ^(b) , T_{ini}^{TG} (°C), T_{fin}^{TG} (°C) † $T_{i,e}^{TG}$ (°C), $T_{f,e}^{TG}$ (°C)}	Interpretação físico-química das transformações
▶ {endo, bossas ligeiras com $T_{ini} \approx 100$ °C e $T_{fin} \approx 400$ °C}	▶ {-1.17, 18, 387 -, -}	▶ vaporização de humidade e fusão/vaporização/ decomposição/reacção de impurezas e/ou revestimento do Al;
▶ {exo, 557.7, 589.7, 609.7} (A)	▶ {+12.61, 387, 714 565.9, 636.3}	▶ oxidação da superfície das partículas de Al pelo O ₂ residual com formação de um filme de alumina ou aumento da espessura deste;
▶ {endo, 649.6, 663.2, 676.5} (B)	▶ sem alteração de massa	▶ fusão do Al não oxidado; o Al fundido permanece dentro do filme de alumina;
▶ {1° exo, 698.7, 746.2, -} + {2° exo, -, 767.2, 804.5} + {3° exo, -, 843.1, -} + {4° exo, 1033.0, 1035.5, 1083.8} (C)	▶ {+31.61, 714, 1196 877.4, 1103.8}	▶ abertura de fissuras nos filmes de alumina que confinam o Al fundido (por pressão do fundido) e oxidação, pelo O ₂ residual, do Al líquido que sai por estas fissuras; processo lento e em estágios, onde o Al fundido vai sendo sempre recapsulado; em simultâneo, dá-se o transporte por difusão do O ₂ residual, através dos filmes de alumina das partículas, até ao Al fundido, ocorrendo aí a oxidação do Al;
▶ {exo, descida da curva com $T_{ini} \approx 1150$ °C} (F)	▶ {+8.65, 1196, 1431 1345.5, 1429.1}	▶ oxidação, pelo O ₂ residual, do Al fundido que se encontra agora confinado em filmes de alumina de maior espessura; o processo é idêntico ao estágio de oxidação anterior;
▶ {exo, 1434.3, 1441.6, 1459.2} (F)	▶ {-4.87, 1431, 1438 -, -} + {+28.93, 1438, 1502 1438.6, 1451.6}	▶ quebra total e rápida dos filmes de alumina que confinam o Al fundido restante (por pressão do fundido) e oxidação quase instantânea (inflamação), pelo O ₂ residual, do fundido que sai em jactos fortes; a diminuição momentânea e brusca de massa é originada pelos jactos e salpicos do Al fundido quando estes estão no ar.

Massa residual = 175.76 %

Σ (variações de massa positivas correspondentes à oxidação do Al pelo O₂ residual) = 76.93 %

Valor calculado para a variação de massa positiva se todo o Al fosse oxidado a Al₂O₃ pelo O₂ residual = 79.4 %^(c)

Valor calculado para a percentagem de Al oxidada pelo O₂ residual, considerando que se forma Al₂O₃ = 96.9 %^(c)

(a) Os códigos a negrito referem-se à localização dos picos na Fig. 3.10; (b) Em % da massa inicial; (c) Tomando como reais as purezas dadas pelos fabricantes.

base nesta zona para a mistura T127 em ar e para o reagente alumínio em vácuo. Não se encontrou uma correlação coerente para estas observações. Pensa-se que a maior ou menor evidência desta

Tabela 3.11 Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise do reagente Fe_2O_3 Bayferrox 180, em vácuo, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

DSC {tipo de pico, $T_{i,e}$ (°C), T_p (°C), $T_{f,e}$ (°C)} ^(a)	TG {variação de massa (%) ^(b) , T_{ini}^{TG} (°C), T_{fin}^{TG} (°C) † $T_{i,e}^{TG}$ (°C), $T_{f,e}^{TG}$ (°C)}	Interpretação físico-química das transformações
▶ {endo, bossa larga com $T_{ini} \approx 100$ °C e $T_{fin} \approx 700$ °C} + {exo ou concavidade da linha de base, bossa larga com $T_{ini} \approx 700$ °C e $T_{fin} \approx 1050$ °C}	▶ {-0.11, 18, 481 † -, -} + {+0.46, 481, 998 † 710.0, 951.9}	▶ vaporização de humidade e fusão/vaporização/ decomposição/reacção de impurezas; o ganho de massa pode ser resultante do efeito de variações no nível de vácuo dentro do forno;
▶ {endo, 1159.9, 1196.0, 1214.1} (D)	▶ {-3.81, 998, 1242 † 1190.3, 1210.1}	▶ decomposição do Fe_2O_3 em Fe_3O_4 e O_2 ;
▶ {endo, 1386.5, 1421.4, 1456.2} (E)	▶ {-1.04, 1242, 1396 † 1249.6, 1344.8} + {-0.07, 1396, 1419 † 1405.7, 1419.3}	▶ decomposição parcial do Fe_3O_4 em FeO e O_2 ;
▶ não perceptível, por anomalia na linha de base	▶ {+0.84, 1419, 1484 † 1422.6, 1468.8} + {-0.09, 1484, 1501 † -, -}	▶ existe a possibilidade de ocorrência e sobreposição de diversos fenómenos, de acordo com o diagrama de fases Fe-O (<i>vd.</i> Wriedt, 1990): redução do Fe_3O_4 a FeO (perda de massa, endo); redução do FeO a γ -Fe (perda de massa, endo); fusão do FeO e/ou Fe_3O_4 e dissolução de O_2 residual no fundido (ganho de massa, endo); redução do fundido a δ -Fe e/ou γ -Fe (perda de massa, endo); reoxidação do Fe e FeO , com o O_2 residual, a Fe_3O_4 (ganho de massa, exo).

Massa residual = 96.18 %

Σ (variações de massa negativas correspondentes à libertação de O_2 na redução do Fe_2O_3) = -5.01 %

Valor calculado para a variação de massa negativa se todo o Fe_2O_3 fosse convertido a Fe_3O_4 e O_2 = -3.21 %^(c)

Valor calculado para a variação de massa negativa se todo o Fe_2O_3 fosse convertido a FeO e O_2 = -9.62 %^(c)

Valor calculado para a percentagem de Fe_2O_3 reduzida, considerando que se forma apenas Fe_3O_4 = 156.1 %^(c)

(a) Os códigos a negrito referem-se à localização dos picos na Fig. 3.10; (b) Em % da massa inicial; (c) Tomando como reais as purezas dadas pelos fabricantes.

transformação endotérmica poderá estar relacionada com a maior ou menor concentração local de matérias gordas do revestimento do alumínio e sua decomposição. Por exemplo, o ácido esteárico começa a decompor-se a 360 °C à pressão atmosférica (ICT, 1994). Esta temperatura enquadra-se bem nos resultados obtidos para a transformação endotérmica referida. No entanto, a justificação proposta é incerta, dado que não há maior relevo desta transformação no reagente individual. Uma nova amostragem da mistura T127 e nova análise em vácuo revelou uma intensidade menor do fenómeno endotérmico. Estando correcta a justificação dada, pode dizer-se que a distribuição das matérias gordas no reagente alumínio não era uniforme.

Tabela 3.12 Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise da mistura T100, em vácuo, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

DSC {tipo de pico, $T_{i,e}$ (°C), T_p (°C), $T_{f,e}$ (°C)} ^(a)	TG {variação de massa (%) ^(b) , T_{ini}^{TG} (°C), T_{fin}^{TG} (°C) † $T_{i,e}^{TG}$ (°C), $T_{f,e}^{TG}$ (°C)}	Interpretação físico-química das transformações
▶ {endo, bossa larga com $T_{ini} \approx 100$ °C e $T_{fin} \approx 400$ °C} + {exo, 294.2, 300.9, -} + {endo, -, 521.0, -}	▶ {+1.16, 18, 367 † -, -}	▶ vaporização de humidade e fusão/vaporização/ decomposição/reacção de impurezas e/ou revestimento do Al; a dominância de ganho de massa pode ser resultante do efeito de variações no nível de vácuo dentro do forno;
▶ {exo, 556.8, 592.4, 617.2} (A)	▶ {+3.80, 367, 700 † 567.6, 643.7}	▶ como na Tabela 3.10 para o fenómeno em (A);
▶ {endo, 653.5, 665.5, 677.0} (B)	▶ sem alteração de massa	▶ como na Tabela 3.10 para o fenómeno em (B);
▶ {1° exo, 797.2, 968.1, 985.8} + {2° exo, 1006.8, 1024.4, 1065.1} (C)	▶ {+7.24, 700, 1085 † 884.4, 1027.4}	▶ como na Tabela 3.10 para o fenómeno em (C); este surge sobreposto com o fenómeno em (D), originando contribuições que se cancelam na transferência de calor e na variação de massa;
▶ {endo, oculto pela dominância dos picos em (C)} + {endo, 1087.1, 1097.5, 1140.0} (D)	▶ {-0.03, 1008, 1013 † -, -} + {-0.35, 1085, 1230 † 1088.0, 1231.4}	▶ como na Tabela 3.11 para o fenómeno em (D); este surge sobreposto com os fenómenos em (C) e (F), originando contribuições que se cancelam na transferência de calor e na variação de massa;
▶ {exo, 1224.5, 1235.2, 1247.0} (F)	▶ {+3.99, 1230, 1501 † 1233.9, 1256.2}	▶ como na Tabela 3.10 para o fenómeno em (F), mas a quebra dos filmes de alumina não é total, uma vez que a partir daí ocorre ainda ligeiro aumento de massa; também não há evidência da formação de jactos; o fenómeno surge sobreposto com o fenómeno em (D), originando contribuições que se cancelam na transferência de calor e na variação de massa;
▶ {endo, 1369.5, 1431.9, -} (E)	▶ não perceptível, por ser ainda dominante o ganho de massa devido a (F)	▶ como na Tabela 3.11 para o fenómeno em (E); o fenómeno surge ligeiramente sobreposto com o fenómeno em (F), originando contribuições que se cancelam na transferência de calor e na variação de massa.

Massa residual = 115.81 %

Σ (variações de massa positivas correspondentes à oxidação do Al pelo O₂ residual) = 15.03 %

Valor calculado para a variação de massa positiva se todo o Al fosse oxidado a Al₂O₃ pelo O₂ residual = 21.2 %^(c)

Valor calculado para a percentagem de Al oxidada pelo O₂ residual, considerando que se forma Al₂O₃ = 70.9 %^(c)

Σ (variações de massa negativas correspondentes à libertação de O₂ na redução do Fe₂O₃) = -0.38 %

Valor calculado para a variação de massa negativa se todo o Fe₂O₃ fosse convertido a Fe₃O₄ e O₂ = -2.35 %^(c)

Valor calculado para a variação de massa negativa se todo o Fe₂O₃ fosse convertido a FeO e O₂ = -7.05 %^(c)

Valor calculado para a percentagem de Fe₂O₃ reduzida, considerando que se forma apenas Fe₃O₄ = 16.2 %^(c)

(a) Os códigos a negrito referem-se à localização dos picos na Fig. 3.10; (b) Em % da massa inicial; (c) Tomando como reais as purezas dadas pelos fabricantes.

Tabela 3.13 Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise da mistura T127, em vácuo, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

DSC {tipo de pico, $T_{i,e}$ (°C), T_p (°C), $T_{f,e}$ (°C)} ^(a)	TG {variação de massa (%) ^(b) , T_{ini}^{TG} (°C), T_{fin}^{TG} (°C) † $T_{i,e}^{TG}$ (°C), $T_{f,e}^{TG}$ (°C)}	Interpretação físico-química das transformações
▶ {endo, bossa larga com $T_{ini} \approx 100$ °C e $T_{fin} \approx 300$ °C} + {endo, 381.9, 406.5, -} + {endo, 438.3, 467.0, 489.9}	▶ {-0.22, 17, 480 † -, -}	▶ vaporização de humidade e fusão/vaporização/ decomposição/reacção de impurezas e/ou revestimento do Al;
▶ {exo, 559.9, 594.0, 615.5} (A)	▶ {+3.73, 480, 708 † 577.5, 643.4}	▶ como na Tabela 3.10 para o fenómeno em (A);
▶ {endo, 652.1, 665.3, 676.6} (B)	▶ sem alteração de massa	▶ como na Tabela 3.10 para o fenómeno em (B);
▶ {1° exo, 709.3, 769.8, -} + {2° exo, -, 998.9, 1054.3} (C)	▶ {+13.06, 708, 1145 † 928.6, 1047.4}	▶ como na Tabela 3.10 para o fenómeno em (C);
▶ {endo, 1141.2, 1172.0, 1192.2} (D)	▶ {-1.79, 1145, 1200 † 1168.8, 1189.1}	▶ como na Tabela 3.11 para o fenómeno em (D);
▶ {exo, -, ~ 1429, -} (F)	▶ {+5.54, 1200, 1501 † 1359.6, 1476.3}	▶ como na Tabela 3.10 para o fenómeno em (F), mas não ocorre a quebra total e rápida dos filmes alumina, dado que o aumento de massa devido à oxidação do alumínio é suave; o fenómeno surge sobreposto com o fenómeno em (E), originando contribuições que se cancelam na transferência de calor e na variação de massa;
▶ {endo, 1399.7, 1454.4, -} (E)	▶ não perceptível, por ser dominante o ganho de massa devido a (F)	▶ como na Tabela 3.11 para o fenómeno em (E); o fenómeno surge interrompido e sobreposto com o fenómeno em (F), originando contribuições que se cancelam na transferência de calor e na variação de massa.

Massa residual = 120.32 %

Σ (variações de massa positivas correspondentes à oxidação do Al pelo O₂ residual) = 22.33 %

Valor calculado para a variação de massa positiva se todo o Al fosse oxidado a Al₂O₃ pelo O₂ residual = 25.1 %^(c)

Valor calculado para a percentagem de Al oxidada pelo O₂ residual, considerando que se forma Al₂O₃ = 89.0 %^(c)

Σ (variações de massa negativas correspondentes à libertação de O₂ na redução do Fe₂O₃) = -1.79 %

Valor calculado para a variação de massa negativa se todo o Fe₂O₃ fosse convertido a Fe₃O₄ e O₂ = -2.19 %^(c)

Valor calculado para a variação de massa negativa se todo o Fe₂O₃ fosse convertido a FeO e O₂ = -6.58 %^(c)

Valor calculado para a percentagem de Fe₂O₃ reduzida, considerando que se forma apenas Fe₃O₄ = 81.7 %^(c)

(a) Os códigos a negrito referem-se à localização dos picos na Fig. 3.10; (b) Em % da massa inicial; (c) Tomando como reais as purezas dadas pelos fabricantes.

A partir de ~ 500 °C as curvas de TG e de DSC das misturas termite apresentam perfis parecidos e conservam as características principais das curvas dos reagentes individuais (vd. Figs. 3.9 e 3.10),

Tabela 3.14 Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise da mistura T159, em vácuo, até 1500 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

DSC {tipo de pico, $T_{i,e}$ (°C), T_p (°C), $T_{f,e}$ (°C)} ^(a)	TG {variação de massa (%) ^(b) , T_{ini}^{TG} (°C), T_{fin}^{TG} (°C) † $T_{i,e}^{TG}$ (°C), $T_{f,e}^{TG}$ (°C)}	Interpretação físico-química das transformações
▶ {endo, bossa larga com $T_{ini} \approx 100$ °C e $T_{fin} \approx 300$ °C}	▶ {+1.13, 21, 370 †, -}	▶ vaporização de humidade e fusão/vaporização/ decomposição/reacção de impurezas e/ou revestimento do Al; a dominância de ganho de massa pode ser resultante do efeito de variações no nível de vácuo dentro do forno;
▶ {exo, 557.9, 592.8, 612.0} (A)	▶ {+4.94, 370, 702 † 567.4, 641.7}	▶ como na Tabela 3.10 para o fenómeno em (A);
▶ {endo, 648.5, 662.8, 673.9} (B)	▶ sem alteração de massa	▶ como na Tabela 3.10 para o fenómeno em (B);
▶ {exo, 819.9, 983.1, 1037.8} (C)	▶ {+12.95, 702, 1089 † 908.1, 1048.2}	▶ como na Tabela 3.10 para o fenómeno em (C);
▶ {endo, 1102.4, 1136.3, 1153.0} (D)	▶ {-1.97, 1089, 1240 † 1128.5, 1161.4}	▶ como na Tabela 3.11 para o fenómeno em (D); este surge sobreposto com o fenómeno em (F), originando contribuições que se cancelam na transferência de calor e na variação de massa;
▶ {exo, 1241.8, 1255.1, 1267.1} (F)	▶ {+4.70, 1240, 1499 † 1252.8, 1278.7}	▶ como na Tabela 3.10 para o fenómeno em (F), mas a quebra dos filmes de alumina não é total, uma vez que a partir daí ocorre ainda ligeiro aumento de massa; também não há evidência da formação de jactos; o fenómeno surge sobreposto com o fenómeno em (D) e em (E), originando contribuições que se cancelam na transferência calor e na variação de massa;
▶ {endo, 1297.9, 1379.2, -} (E)	▶ não perceptível, por ser ainda dominante o ganho de massa devido a (F)	▶ como na Tabela 3.11 para o fenómeno em (E); este surge interrompido e sobreposto com o fenómeno em (F), originando contribuições que se cancelam na transferência de calor e na variação de massa.

Massa residual = 121.75 %

Σ (variações de massa positivas correspondentes à oxidação do Al pelo O₂ residual) = 22.59 %

Valor calculado para a variação de massa positiva se todo o Al fosse oxidado a Al₂O₃ pelo O₂ residual = 29.1 %^(c)

Valor calculado para a percentagem de Al oxidada pelo O₂ residual, considerando que se forma Al₂O₃ = 77.6 %^(c)

Σ (variações de massa negativas correspondentes à libertação de O₂ na redução do Fe₂O₃) = -1.97 %

Valor calculado para a variação de massa negativa se todo o Fe₂O₃ fosse convertido a Fe₃O₄ e O₂ = -2.03 %^(c)

Valor calculado para a variação de massa negativa se todo o Fe₂O₃ fosse convertido a FeO e O₂ = -6.09 %^(c)

Valor calculado para a percentagem de Fe₂O₃ reduzida, considerando que se forma apenas Fe₃O₄ = 97.0 %^(c)

(a) Os códigos a negrito referem-se à localização dos picos na Fig. 3.10; (b) Em % da massa inicial; (c) Tomando como reais as purezas dadas pelos fabricantes.

confirmando que a reacção termite não ocorreu ou ocorreu em extensão desprezável. A variabilidade entre curvas na localização dos picos é maior a partir de 1100 °C. A comparação da interpretação dos resultados em ar e em vácuo (*vd.* Tabelas 3.2-3.6 e 3.10-3.14) revela que, no geral, os fenómenos que ocorreram foram os mesmos: oxidação do alumínio pelo oxigénio do ar (*vd.* reacção 3.7) e redução térmica do Fe_2O_3 a Fe_3O_4 e do último a FeO (*vd.* reacções 3.8 e 3.9). A oxidação gradual do alumínio pelo O_2 residual na condição de vácuo comprova-se pelos aumentos de massa observados. A libertação de O_2 das reacções 3.8 e 3.9 manifesta-se nas reduções de massa. Comparando agora as Figs. 3.4 e 3.9 e as Figs. 3.5 e 3.10, nota-se que as curvas em ar e em vácuo só apresentam diferenças mais significativas a partir de 1100 °C, apesar destas diferenças não corresponderem a dissemelhanças nas reacções ocorridas. Tomando os resultados para os reagentes individuais, onde não há sobreposição de fenómenos com contribuições opostas, conclui-se que os fenómenos com incorporação de O_2 (oxidação do alumínio) se deram em temperaturas maiores em vácuo do que em ar, devido à menor disponibilidade do gás oxidante no primeiro caso; por outro lado, os fenómenos com libertação de O_2 (redução dos óxidos de ferro) deram-se em temperaturas inferiores em vácuo do que em ar, uma vez que a libertação de gás é favorecida em vácuo pela diferença de pressão (*vd.* Tabelas 3.2, 3.3, 3.10 e 3.11). Estas relações mantêm-se nas misturas termite, mas a sobreposição de fenómenos com contribuições opostas dificulta a comparação em temperaturas elevadas.

As conclusões anteriores são corroboradas pelos resultados de calorimetria para o alumínio obtidos por Jones *et al.* (2000a, 2000b, 2003; *vd.* Tabela 3.7) e pela descrição dos processos industriais de redução do Fe_2O_3 feita por Higuchi e Heerema (2003). Os primeiros autores verificaram que uma menor pressão de ar na atmosfera da calorimetria conduzia a maiores temperaturas de início da oxidação do alumínio. Este resultado pode extrapolar-se para este trabalho, pois a condição de vácuo usada corresponde a uma pressão de ar menor que a atmosférica. Higuchi e Heerema (2003) referiram que o equilíbrio entre o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e o Fe_3O_4 em processos metalúrgicos de redução do Fe_2O_3 em vácuo, com pressão menor que 0.1 kPa, ocorre entre 900 e 1100 °C. A pressão utilizada no presente trabalho não é tão baixa e por isso as temperaturas onde a formação de Fe_3O_4 se deu mais intensamente situaram-se geralmente na gama ~ 1100-1200 °C.

A grande semelhança entre as curvas de STA em ar e em vácuo até ao segundo estágio de oxidação do alumínio (inclusive) permite concluir que os mecanismos das oxidações em (A) e em (C) na condição de vácuo foram semelhantes aos descritos para a atmosfera de ar (*vd.* Figs. 3.4, 3.5, 3.9 e 3.10). Não serão, portanto, pormenorizados de novo aqui. De referir apenas que os picos exotérmicos em questão são, no geral, um pouco menos pronunciados em vácuo do que em ar, o que se explica por uma menor extensão da oxidação do alumínio pelo O_2 da envolvente no vácuo (*vd.* também Tabelas 3.2, 3.4-3.6, 3.10 e 3.12-3.14). No caso dos fenómenos em (D) e (E), estes encontram-se significativamente deslocados para temperaturas inferiores (especialmente o fenómeno em (D)) nos resultados das experiências de vácuo relativamente aos das experiências em ar, como referido acima. Todavia, pensa-se que este deslocamento não constitui um sinal de modificação do mecanismo de redução, devendo este ter sido análogo em vácuo e em ar e, por isso, também não se descreve aqui. Apenas se registou um aumento da extensão da redução em vácuo, que se traduziu em picos de DSC um pouco mais largos e em valores de perda de massa mais elevados (*vd.* base das Tabelas 3.3-3.6 e 3.11-3.14). A mistura T100 apresentou perda de massa excepcionalmente baixa como resultado da sobreposição acentuada do fenómeno em (D) com os fenómenos em (C) e (F). O valor estimado da

quantidade de Fe_2O_3 convertido a Fe_3O_4 é superior a 100 % no caso do Fe_2O_3 Bayferrox 180 porque a suposição de a quantidade de Fe_3O_4 convertida a FeO ser desprezável não é válida. As curvas de DSC em vácuo (vd. Fig. 3.10), como as obtidas em ar, também apresentam picos característicos da fusão do alumínio. As temperaturas de pico são próximas mas um pouco acima (2.5-5 °C) da temperatura de fusão do metal puro à pressão atmosférica (660.4 °C). Finalmente, o fenómeno em (F) ocorreu em vácuo com um mecanismo de oxidação ligeiramente diferente do apresentado para o caso da atmosfera de ar. Este mecanismo será, portanto, descrito em maior detalhe mais adiante.

Tal como para a atmosfera de ar, a gama de temperaturas em que a oxidação ocorreu mais intensamente em (A) e (C) é aproximadamente a mesma no reagente individual e nas misturas termite, verificando-se só um retardamento muito ligeiro nas misturas termite (vd. Tabelas 3.10 e 3.12-3.14). Este é causado pelas mesmas razões apontadas nas experiências em ar para o retardamento das temperaturas de início destes estágios nas misturas termite. De notar também que, nas medidas em vácuo, as temperaturas de início das transformações em (A) e (C) nas misturas termite não apresentam um retardamento evidente e coerente em relação às do reagente individual, contrariamente ao que se verificou nos ensaios em ar; a variabilidade destas temperaturas é maior no vácuo. Esta maior variabilidade pode possivelmente justificar-se pelas variações de pressão na condição de vácuo e, logo, na disponibilidade de oxigénio residual. A variabilidade das temperaturas que caracterizam o fenómeno em (C) é maior do que as do fenómeno em (A), o que já foi também observado e justificado na atmosfera de ar. Em vácuo, os fenómenos em (D), (E) e (F) (vd. Tabelas 3.10-3.14) apresentam temperaturas características com uma variabilidade acrescida em relação aos fenómenos em (A), (B) e (C). Mais uma vez esta variação teve certamente origem nas oscilações de pressão (e de oxigénio) durante as análises e entre análises, e na incerteza causada pela maior influência da sobreposição de fenómenos com contribuição oposta na região de temperatura elevada. As temperaturas de *onset* e de pico dos fenómenos em (D) e (E) em vácuo são, no geral, menores para as misturas termite do que para o reagente individual, pelas mesmas razões já apontadas na discussão dos resultados em ar.

A transformação exotérmica em (F) aparece mais pronunciada nas experiências em vácuo do que em ar, com formação de picos bem definidos no primeiro caso em contraposição com as bossas largas e pouco intensas observadas no segundo caso. Explica-se esta diferença pelo efeito cumulativo da insuficiência de O_2 no vácuo. A menor disponibilidade de O_2 no vácuo motiva uma oxidação menos extensa do alumínio nas etapas de oxidação em (A) e (C). Havendo ainda uma quantidade significativa de alumínio fundido confinado pela alumina em temperaturas elevadas, a pressão exercida na alumina por efeito da expansão térmica do fundido é elevada, aumentando ainda mais devido ao aquecimento das partículas de alumínio provocado pelo início da terceira etapa de oxidação em ~ 1200 °C. Quando esta pressão atinge um valor que excede o limite de resistência da camada de alumina, abrem-se fissuras nesta camada. O alumínio que sai por estas fissuras não é tão prontamente oxidado em vácuo como na atmosfera de ar, não se restituindo rapidamente a integridade da camada de alumina. Assim, criam-se em dado instante condições para a ocorrência de quebra extensa e rápida deste confinamento, saindo o fundido de alumínio em quantidade abundante e oxidando rapidamente pelo maior contacto com o O_2 residual da atmosfera de análise. A extensão de quebra da camada de alumina nesta fase é dependente da sua espessura e da quantidade ainda existente de alumínio fundido, isto é, do grau de oxidação que o alumínio já sofreu até esse ponto. Este grau de oxidação, por sua vez, depende da pressão de O_2 na condição de vácuo. A menor espessura da alumina e/ou o menor grau de oxidação do

alumínio quando se atingem temperaturas elevadas proporcionam a quebra extensa da camada de alumina, se a atmosfera envolvente tiver carácter oxidante moderado. Esta quebra extensa conduz ao espalhamento de grandes quantidades de fundido, por vezes com formação de jactos fortes, tendo os mecanismos de transporte de massa por convecção maior preponderância relativamente ao transporte por difusão. O espalhamento do alumínio fundido proporciona uma oxidação quase completa deste (por vezes maior que em ar). Por outro lado, se na condição de vácuo não se atingir uma pressão de O_2 reduzida, o alumínio já se encontra mais extensamente oxidado em temperaturas elevadas, a quebra do filme de alumina é pouco significativa, o filme de alumina é reconstruído, e o terceiro estágio de oxidação do alumínio é aproximado ao que se observa em ar.

Na região de temperatura elevada das curvas das Figs. 3.9 e 3.10 nota-se que ocorreu quebra apreciável da camada de alumina nos casos do reagente *Al Black 000* e das misturas termite T100 e T159 e uma oxidação mais suave no caso da mistura T127. Esta última é quase imperceptível na curva de DSC da Fig. 3.10, mas é identificável com uma escala das ordenadas mais sensível. Para o reagente individual formaram-se jactos fortes, que momentaneamente estiveram suspensos no ar, provocando uma descida instantânea de massa no início do fenómeno de oxidação. O perfil obtido da curva de TG é muito próximo do degrau recto que Trunov *et al.* (2005) obtiveram quando observaram a inflamação do alumínio (*vd.* Tabela 3.7). Como não parece haver mais ganho de massa a partir do final do degrau, esta experiência poderá dar uma indicação da pureza real do *Al Black 000*. Assim, o valor 76.93 % de ganho de massa atribuído a oxidações do alumínio permite estimar uma pureza do *Al Black 000* de 86.49 %, considerando que este se converteu todo a alumina. Este valor é plausível e muito próximo da pureza fornecida pelo fabricante. A oxidação suave verificada para a mistura T127 revela que a pressão de O_2 neste caso não era tão baixa como nas experiências com as outras misturas, o que se confirma pela maior extensão de oxidação do alumínio em (A) + (C), pela maior extensão de oxidação global do alumínio e pelas maiores temperaturas características do fenómeno em (D) obtidas para a mistura T127 (*vd.* Tabelas 3.12-3.14 e comparar também com oxidações em (A) + (C) das misturas termite em atmosfera de ar).

Finalmente, no que respeita à inflamação das misturas termite ou do reagente alumínio, os aspectos que foram referidos no final da Sec. 3.3.1 são válidos também no caso das experiências em vácuo. Resumidamente, conclui-se que não ocorreram em vácuo frentes de combustão originadas pela reacção termite, o que se comprova pela elevada quantidade de alumínio oxidado pelo O_2 residual e pela quantidade expressiva de Fe_2O_3 que se decompõe com libertação de O_2 . Relativamente à inflamação do alumínio com o O_2 residual, pelo menos no caso do reagente individual, esta poderá ter ocorrido na região de temperatura elevada, onde se observou a oxidação praticamente completa do alumínio activo ainda presente. Considerando que se formou apenas alumina (reacção 3.7), a quantidade de alumínio oxidada pelo O_2 residual foi 70.8-96.9 %, sendo este o fenómeno dominante no comportamento térmico do *Al Black 000* e das misturas termite. Esta percentagem poderá estar subavaliada devido à sobreposição de fenómenos com contribuição contrária. Os resultados do *Fe₂O₃ Bayferrox 180* demonstram que não ocorreu apenas a redução do Fe_2O_3 a Fe_3O_4 com libertação de O_2 , pois este gás também se libertou na redução de uma parte do Fe_3O_4 a FeO (*vd.* valor superior a 100 % na base da Tabela 3.11). Nas misturas termite as perdas de massa devidas a estas reduções foram significativamente mais baixas, mas ainda elevadas, o que se pode ver pela estimativa da fracção de Fe_2O_3 reduzida a Fe_3O_4 . Esta diminuição das perdas de massa nas misturas em relação ao óxido de

ferro individual foi determinada, principalmente, pela sobreposição de contribuições opostas de variação de massa, a qual foi especialmente pronunciada na experiência da mistura T100 (fenómenos em (C) e (D)). Tal como explicado para os resultados em atmosfera de ar, parte da diminuição referida também pode ter sido causada pelo consumo, na oxidação do alumínio, do oxigénio libertado na redução do Fe_2O_3 . Conclui-se, então, que o alumínio e o Fe_2O_3 não reagiram ou reagiram de modo incipiente segundo o mecanismo da reacção termite, apesar de terem surgido condições favoráveis para o auto-aquecimento das partículas de alumínio nas várias etapas de oxidação do alumínio. Este auto-aquecimento não ocorreu na generalidade das situações propícias, pelas razões já apontadas no final da Sec. 3.3.1. Nos casos em que se deu a ruptura extensa da camada de alumina das partículas de alumínio, esta aconteceu a temperatura elevada, onde o alumínio e o Fe_2O_3 já tinham perdido parte significativa do seu potencial redutor e oxidante, respectivamente. Os resultados permitem ainda concluir que a oxidação do alumínio nas misturas termite se dá preferencialmente pelo oxigénio gasoso da atmosfera, se este estiver disponível, mesmo quando o fundido de alumínio se mistura a alta temperatura com o óxido de ferro. Não basta, portanto, para inflamar a termite que se cumpram as condições de auto-aquecimento das partículas de alumínio descritas na Sec. 3.3.1. É necessária uma elevada potência de aquecimento que proporcione, instantaneamente e em simultâneo, a quebra extensa dos filmes da alumina e a redução acentuada do óxido de ferro.

3.5 Análise Térmica do Reagente Alumínio em Árgon Puro e Árgon Hidrogenado

As experiências de análise térmica distribuíram-se por quase todo o período de execução experimental do presente trabalho. Logo no início realizaram-se os ensaios em ar ambiente estático e em vácuo. Após a interpretação dos resultados destes, concluiu-se que seriam necessárias experiências em atmosfera inerte para eliminar a oxidação do alumínio pelo do O_2 da atmosfera de análise. Por vários problemas técnicos com os equipamentos que possibilitavam estas análises, só no final do tempo útil para realização experimental do trabalho é que se tornaram exequíveis experiências nestas condições, apesar do empenho assíduo para a resolução dos referidos problemas. Devido ao escasso tempo disponível e ao custo elevado das experiências (custo dos cadinhos e do gás), a selecção das mesmas foi rigorosa, tendo-se efectuado apenas as que se consideraram essenciais para traçar algumas conclusões e um rumo para trabalho futuro. Assim, em atmosferas de árgon e de árgon hidrogenado apenas se realizaram experiências com o alumínio individual, pelas razões indicadas e principalmente porque se verificou que a influência do O_2 residual da atmosfera de análise ou adsorvido na amostra persistia. Na presente secção serão apresentados os resultados referentes a estas experiências.

O reagente *Al Black 000* foi, então, estudado por STA, em atmosfera dinâmica de árgon (99.9995 %), no equipamento *PL-STA 1500H* da *Rheometric Scientific* (vd. Sec. 3.2.3). A calibração, as condições de operação e o tratamento de resultados foram de acordo com o descrito na Sec. 3.2.3. De lembrar que a temperatura máxima foi 1450 °C, a velocidade de aquecimento foi 10 °C·min⁻¹, o caudal de gás foi de 40-45 cm³·min⁻¹ (0.1 MPa) e a massa de alumínio foi cerca de 7 mg. A Fig. 3.11

apresenta as curvas de TG e de DSC obtidas. Na Tabela 3.15 encontram-se caracterizadas e interpretadas as transformações observadas. A interpretação dos fenómenos baseou-se, por um lado, na combinação dos resultados de TG e de DSC e, por outro lado, no conhecimento acumulado das experiências em ar e em vácuo. De referir que o sentido dos picos da curva de DSC obtida com o equipamento referido (*vd.* Fig. 3.11) é contrário ao convencionado na literatura e usado nas secções anteriores, por se tratar de um equipamento antigo.

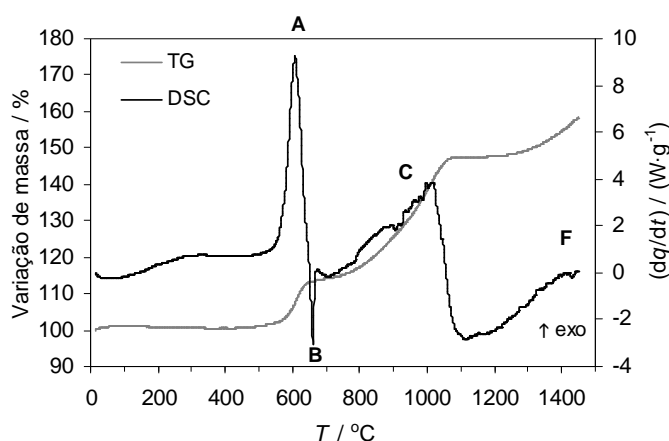


Figura 3.11 Curvas de TG e de DSC para o reagente *Al Black 000*, com velocidade de aquecimento de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera dinâmica de árgon puro.

As características dos picos A-C e F são apresentadas na Tabela 3.15.

Os resultados apresentados na Tabela 3.15 têm valor indicativo, pois são afectados pelos mesmos factores de incerteza apresentados para as experiências em ar, com excepção dos relacionados com a atmosfera de análise. As variações na composição da atmosfera dinâmica de árgon foram desprezáveis, mas as oscilações de caudal que possam ter ocorrido durante os ensaios são um factor de incerteza a ter em conta. O ligeiro ganho de massa registado no início da curva de TG pode ter sido causado por variações no caudal de árgon durante o período de estabilização da atmosfera dinâmica ou, eventualmente, pelo efeito de flutuação na TG (*vd.* Tabela 3.15 e Sec. 3.2.5).

O padrão global das curvas de DSC e de TG obtidas (*vd.* Fig. 3.11) é muito semelhante ao observado nas Figs. 3.4 e 3.5 para o alumínio em atmosfera de ar. Corresponde a uma oxidação do alumínio pelo O_2 da envolvente, em três etapas, como comprovam os três estágios de aumento de massa a partir de $\sim 400\text{ °C}$. Isto significa que o O_2 residual na atmosfera de análise, apesar de se ter utilizado um gás inerte de elevada pureza, foi suficiente para oxidar extensamente o alumínio, o que é evidente pela análise dos valores da base da Tabela 3.15. A fracção de alumínio oxidado estimada é um pouco inferior à calculada nas experiências deste reagente individual em ar ou vácuo. Podem apontar-se duas razões para esta diferença: menor disponibilidade de oxigénio na atmosfera de árgon relativamente às anteriores e/ou temperatura final da experiência menor no caso do ensaio em árgon.

Sendo o perfil de oxidação do alumínio semelhante ao observado em ar, os mecanismos de oxidação para os fenómenos em (A), (C) e (F) também foram certamente análogos, dispensando-se aqui a sua descrição uma vez que foi feita na Sec. 3.3.1. Existiram, no entanto, variações nas temperaturas de início e de maior intensidade dos fenómenos e também na intensidade de oxidação.

Tabela 3.15 Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise do reagente *Al Black 000*, em atmosfera dinâmica de argon puro, até 1450 °C e com velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

DSC {tipo de pico, $T_{i,e}$ (°C), T_p (°C), $T_{f,e}$ (°C)} ^(a)	TG {variação de massa (%) ^(b) , T_{ini}^{TG} (°C), T_{fin}^{TG} (°C) † $T_{i,e}^{TG}$ (°C), $T_{f,e}^{TG}$ (°C)}	Interpretação físico-química das transformações
▶ {endo, bossa ligeira com $T_{ini} \approx 100$ °C e $T_{fin} \approx 400$ °C}	▶ {+1.23, 15, 85 † -, -} + {-0.81, 85, 410 † -, -}	▶ vaporização de humidade e fusão/vaporização/ decomposição/reacção de impurezas e/ou revestimento do Al; o ganho de massa pode ter sido causado pelo período de estabilização da atmosfera dinâmica;
▶ {exo, 568.6, 607.1, 645.0} (A)	▶ {+13.55, 410, 692 † 569.8, 637.6}	▶ oxidação da superfície das partículas de Al pelo O ₂ residual com formação de um filme de alumina ou aumento da espessura deste;
▶ {endo, 645.0, 660.4, 667.3} (B)	▶ sem alteração de massa	▶ fusão do Al não oxidado; o Al fundido permanece dentro do filme de alumina;
▶ {1° exo, 731.3, 892.3, -} + {2° exo, -, 1011.5, 1072.3} (C)	▶ {+33.59, 692, 1113 † 802.3, 1049.0}	▶ abertura de fissuras nos filmes de alumina que confinam o Al fundido (por pressão do fundido) e oxidação, pelo O ₂ residual, do Al líquido que sai por estas fissuras; processo lento e em estágios, onde o Al fundido vai sendo sempre recapsulado; em simultâneo, dá-se o transporte por difusão do O ₂ residual, através dos filmes de alumina das partículas, até ao Al fundido, ocorrendo aí a oxidação do Al;
▶ {exo, 1236.5, -, -} (F)	▶ {+3.85, 1113, 1450 † 1313.6, -}	▶ oxidação, pelo O ₂ residual, do Al fundido que se encontra agora confinado em filmes de alumina de maior espessura; o processo é idêntico ao estágio de oxidação anterior, mas com maior contribuição do mecanismo de difusão.

Massa residual = 151.41 %

Σ (variações de massa positivas correspondentes à oxidação do Al pelo O₂ residual) = 50.99 %

Valor calculado para a variação de massa positiva se todo o Al fosse oxidado a Al₂O₃ pelo O₂ residual = 79.4 %^(c)

Valor calculado para a percentagem de Al oxidada pelo O₂ residual, considerando que se forma Al₂O₃ = 64.2 %^(c)

(a) Os códigos a negrito referem-se à localização dos picos na Fig. 3.11; (b) Em % da massa inicial; (c) Tomando como reais as purezas dadas pelos fabricantes.

Para o fenómeno em (A) as temperaturas de início e de maior intensidade da transformação foram superiores às observadas em ar, e até às registadas em vácuo, o que se justifica por uma menor disponibilidade de O₂ na atmosfera de argon. Porém, este factor não se manifestou na porção de alumínio oxidada neste estágio, pois esta foi equivalente à medida em ar e um pouco maior que a obtida em vácuo. Nos fenómenos em (C) e (F) as temperaturas obtidas em argon foram, no geral, semelhantes ou inferiores às verificadas em ar, e quase sempre inferiores às obtidas com a condição de vácuo, mas a extensão de oxidação foi menor em argon, especialmente em (F), em comparação com os

resultados observados em ar e em vácuo (excepto na comparação do alumínio oxidado em (C) em árgon e em vácuo). Estas observações podem indicar que a disponibilidade de oxigénio foi diminuindo ao longo da análise, e que este gás pode não ter sido apenas proveniente do gás de arraste. Outras fontes possíveis são os gases misturados/adsorvidos na amostra sólida ou zonas estagnantes do forno com maior riqueza de oxigénio. Tendo em conta a menor extensão de oxidação do alumínio em árgon relativamente às obtidas em atmosfera de ar e em vácuo, seria de esperar que as temperaturas de ocorrência dos fenómenos em (C) e em (F) fossem maiores por efeito da menor disponibilidade de O₂, o que não se verificou. Pode explicar-se, em parte, esta dissonância pela maior variabilidade das temperaturas nestes fenómenos relativamente ao fenómeno em (A), tendo esta origem na natureza dos mecanismos de reacção. As oscilações maiores que se distinguem na curva de DSC da Fig. 3.11 para os fenómenos em (C) e (F) demonstram a natureza variável da reacção nestas etapas de oxidação. Por outro lado, o equipamento usado para este ensaio era significativamente diferente do utilizado para os ensaios em ar e em vácuo, o que pode ter influenciado a localização e o decurso destes fenómenos.

A oxidação de alumínio de granulometria fina por O₂ residual em experiências de análise térmica com atmosferas inertes foi observada também em outros trabalhos. Mench *et al.* (1998) registaram a oxidação de alumínio nanométrico (180 nm) em ensaios de DTA com atmosferas de árgon e de hélio e velocidade de aquecimento de 5 °C·min⁻¹. A temperatura de *onset* da oxidação foi ~ 580 °C e esta foi atribuída à acção do O₂ residual do gás de purga e do O₂ adsorvido na amostra. Esta temperatura é concordante com a temperatura de *onset* do fenómeno em (A) apresentada na Tabela 3.15. Tepper *et al.* (1998) também fizeram experiências de DTA em árgon com alumínio nanométrico e observaram a libertação de calor entre 450 e 500 °C. Justificaram esta transformação exotérmica pela oxidação do alumínio com O₂ das impurezas do gás de purga e com oxidantes adsorvidos na amostra. Jones *et al.* (2000a, 2000b) não observaram a oxidação de alumínio nanométrico no registo de DSC em hélio até 600 °C, a 0.5 °C·min⁻¹. No entanto, a apreciação cuidada da curva que apresentam permite vislumbrar a emergência de uma bossa exotérmica no final da gama de temperatura usada. Finalmente, Sandén (1998) descreveu algumas medidas especiais que implementou para eliminar pequenos traços de O₂ em experiências de TG com alumínio nanométrico em árgon (a 10 °C·min⁻¹): i) ligar o fluxo de árgon e colocar a amostra no cadinho sob este fluxo; ii) colocar uma tampa no cadinho e iniciar a análise. Com este procedimento verificou que não ocorria ganho de massa até à temperatura final da análise, ou seja, 600 °C. Com o equipamento usado no presente trabalho não é possível adicionar a amostra sob o fluxo de árgon, pois o porta-amostras tem de sair do forno para esta operação. Sendo esta adicionada em ambiente de ar, optou-se por não colocar tampa no cadinho, pois isso evitaria a extracção pelo gás de purga dos agentes oxidantes adsorvidos na amostra. Porém, no ensaio realizado, após introdução da amostra no forno, aguardou-se 15 minutos até iniciar a análise e neste período a amostra esteve sob atmosfera dinâmica de árgon.

A fusão do alumínio em atmosfera de árgon de 0.1 MPa ocorreu entre 645 e 667 °C, de acordo com único pico endotérmico na curva de DSC da Fig. 3.11. A temperatura de pico (*vd.* Tabela 3.15) é coincidente com a temperatura de fusão do alumínio tabelada.

De forma a averiguar se a proveniência principal do O₂ residual seria o gás adsorvido na amostra, fez-se uma experiência semelhante à que acabou de se descrever, mas com o alumínio imerso em n-heptano (*Petrosol D Heptano*, CEPSA, 97 % em volume, 694.2 kg·m³). Os objectivos da adição do n-heptano foram: i) molhar as partículas de alumínio e ocupar os espaços do leito do material

sólido, reduzindo a quantidade de ar incorporada na amostra; ii) remover gases adsorvidos ou humidade da amostra, por arraste com o vapor do n-heptano durante o aquecimento; a vaporização do n-heptano deverá ocorrer na gama 90-100 °C, conforme especificação do fabricante.

O resultado da análise térmica ao alumínio misturado com n-heptano encontra-se na Fig. 3.12. Apesar de se terem determinado, não se apresentam os dados pormenorizados das temperaturas e variações de massa que caracterizam as transformações nesta amostra, pois não é esse o objectivo desta experiência. Referir-se-ão apenas alguns valores chave para a discussão do resultado obtido.

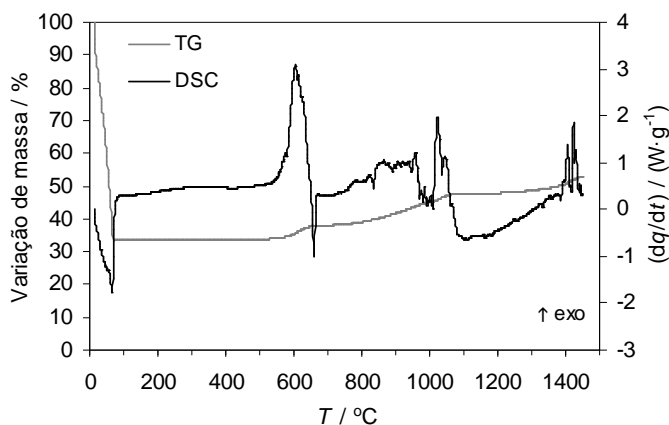


Figura 3.12 Curvas de TG e de DSC para o reagente *Al Black 000* misturado com n-heptano, com velocidade de aquecimento de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera dinâmica de árgon puro.

O primeiro pico endotérmico na curva de DSC corresponde à vaporização do n-heptano. Esta ocorreu até 75 °C, com uma temperatura de pico igual a 66.4 °C. Estes valores são mais baixos do que os indicados pelo fabricante, mostrando que a fracção de hidrocarbonetos com um número de carbonos inferior a sete no *Petrosol D Heptano* é significativa. Na amostra inicial com 19.537 mg, 33.75 % da massa (6.594 mg) correspondia a *Al Black 000*, considerando a massa que restou logo após a vaporização do n-heptano. A partir desta vaporização o padrão de oxidação do alumínio é próximo do observado na Fig. 3.11. Na segunda e terceira etapas da oxidação surgem picos exotérmicos mais acentuados, que poderão ser explicados como se segue. Quando se deu a vaporização do n-heptano, o leito ficou mais fechado (como que compactado), o que favoreceu o auto-aquecimento das partículas de alumínio e a destruição significativa do filme de alumina na sua superfície em determinados momentos do aquecimento. Sempre que isso sucedeu, o alumínio fundido saiu em quantidades apreciáveis do invólucro de alumina e oxidou por contacto directo com o O_2 residual.

A observação da amostra após análise revelou que a sua superfície oxidou mais extensamente, pois apresentava cor branca. O interior da amostra exibia uma mistura de tons cinzentos e pontos brancos e negros, comprovando que ainda existia algum alumínio por oxidar e algum resíduo de carbono proveniente da decomposição do revestimento do alumínio ou de restos de n-heptano. Este resultado mostra que a atmosfera é uma fonte importante de O_2 residual e é suficiente para promover a oxidação acentuada do alumínio. A estimativa da percentagem global de alumínio oxidada neste ensaio é 72.2 %, admitindo que só se formou alumina e que a pureza do *Al Black 000* era a dada pelo

fabricante. O aumento desta estimativa em relação à da experiência apresentada na Tabela 3.15 deve-se ao aumento significativo da fracção de alumínio oxidado na terceira etapa de oxidação.

De acordo com os resultados obtidos na atmosfera de árgon, é de esperar que as misturas termite apresentem também uma extensão apreciável de oxidação do alumínio pelo O_2 presente no ambiente de análise. Botta *et al.* (2002) observaram esta oxidação na análise térmica (DTA; $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) em árgon de amostras da termite Fe_3O_4/Al (partículas de diâmetro $< 44\text{ }\mu\text{m}$) junto a $550\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$. Relativamente aos estudos de análise térmica da termite Fe_2O_3/Al em atmosferas inertes (Ar, He) descritos na Sec. 3.1, é possível que alguns dos picos exotérmicos largos atribuídos à reacção termite ou a reacções intermédias desta tenham sido originados, predominantemente, pela oxidação do alumínio com o O_2 residual da atmosfera de análise. São os casos dos picos exotérmicos largos observados nos trabalhos de Fan *et al.* (2006), Wang *et al.* (2002) e do primeiro pico exotérmico registado por Turetsky e Young (1992). Nos trabalhos de Chakraborty *et al.* (1998, 2001, 2003), Frolov e Pivkina (1993) e de Travitzky *et al.* (2003) a análise dos resultados e conclusões apresentadas é mais complexa, pois não foram incluídas as curvas de DTA e/ou existiam outros constituintes além do Fe_2O_3 e do alumínio na mistura reagente. A inexistência de resultados de TG nestes trabalhos não permite avançar conclusões definitivas. No trabalho de Mei *et al.* (1999; *vd.* Sec. 3.1) a ocorrência da reacção termite em extensão não desprezável parece provável, pelo menos no caso das amostras prensadas, dada a forma estreita e intensa do pico exotérmico registado a temperatura mais elevada. Estes autores verificaram adequadamente as fases presentes nas temperaturas em que ocorreram os picos exotérmicos para as amostras prensadas, com base em ensaios de cozedura em forno e têmpera em atmosfera de árgon. As fases encontradas a $1060\text{ }^\circ\text{C}$ comprovam a ocorrência da reacção termite.

Fizeram-se ainda dois ensaios rápidos de STA ao reagente *Al Black 000*, em atmosfera dinâmica de árgon hidrogenado (5 % de H_2), a $40\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e até $750\text{ }^\circ\text{C}$, no equipamento *PL-STA 1500* da *Polymer Laboratories* descrito na Sec. 3.2.3. O caudal e pressão do gás e os procedimentos de calibração e de tratamento de resultados foram de acordo com o descrito nessa secção e semelhantes aos aplicados no ensaio com árgon puro. As massas de alumínio utilizadas foram 23.21 e 20.32 mg. Os ensaios conduziram a curvas de DSC e de TG concordantes. Na Fig. 3.13 encontra-se representado um dos resultados obtidos. Na Tabela 3.16 apresentam-se os dados médios que caracterizam essas curvas e interpretam-se as transformações ocorridas. A interpretação dos fenómenos inferiu-se do conhecimento acumulado das experiências em ar, em vácuo e em árgon. O sentido dos picos da curva de DSC, tal como nos ensaios em árgon puro, é contrário ao convencionado na literatura.

Os resultados indicam que 5 % de hidrogénio na atmosfera de árgon permite torná-la redutora. Nesta condição o aumento de massa obtido na TG até $750\text{ }^\circ\text{C}$ é muito baixo comparativamente com os aumentos registados até essa temperatura nas outras atmosferas testadas ($\sim 1/5\text{-}1/4$, *vd.* Tabelas 3.2, 3.10, 3.15 e 3.16). Este aumento de massa foi atribuído à oxidação ténue do alumínio, por ser esta a única explicação plausível. O alumínio não se combina facilmente com o H_2 ; os hidretos de alumínio referidos na literatura, como o AlH , AlH_3 e Al_2H_6 , formam-se geralmente com descargas eléctricas por arco em eléctrodos de alumínio em atmosfera de H_2 (logo, com alumínio vaporizado), mas têm tempos de vida muito curtos por serem muitíssimo instáveis (Staley e Haupin, 1992, Thorpe e Whiteley, 1966, Wade e Banister, 1973). Não é, por isso, provável a sua formação no decorrer desta experiência.

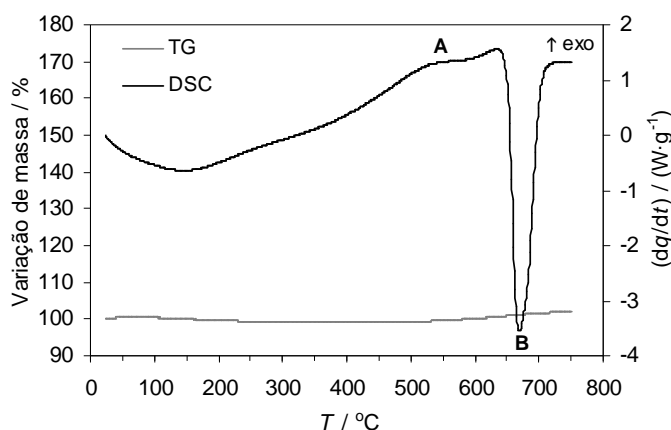


Figura 3.13 Curvas de TG e de DSC para o reagente *Al Black 000*, com velocidade de aquecimento de $40\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera dinâmica de argon hidrogenado. As características dos picos A e B são apresentadas na Tabela 3.16.

Tabela 3.16 Caracterização e interpretação das curvas de DSC e TG resultantes da análise do reagente *Al Black 000*, em atmosfera dinâmica de argon hidrogenado, até 750 °C e com velocidade de aquecimento de $40\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.^(a)

DSC {tipo de pico, $T_{i,e}$ (°C), T_p (°C), $T_{f,e}$ (°C)} ^{(a)(b)}	TG {variação de massa (%) ^(c) , T_{ini}^{TG} (°C), T_{fin}^{TG} (°C) † $T_{i,e}^{TG}$ (°C), $T_{f,e}^{TG}$ (°C)}	Interpretação físico-química das transformações
▶ {endo, bossa ligeira com $T_{ini} \approx 100\text{ °C}$ e $T_{fin} \approx 250\text{ °C}$ }	▶ $\{+0.57 \pm 0.05, 22, 69 \pm 5\}$ † -, -} + $\{-1.53 \pm 0.01, 69 \pm 5,$ $398 \pm 3\}$ †, -, -}	▶ vaporização de humidade e fusão/vaporização/ decomposição/reacção de impurezas e/ou revestimento do Al; o ganho de massa pode ter sido causado pelo período de estabilização da atmosfera dinâmica;
▶ {possível exo, $385.6 \pm 5.0,$ $552.5 \pm 3.5, -$ } (A)	▶ $\{+3.20 \pm 0.01, 398 \pm 3,$ $750\}$ † $528.5 \pm 3.1, -$ }	▶ oxidação ténue da superfície das partículas de Al pelo O_2 residual com formação de um filme de alumina ou ligeiro aumento da espessura deste;
▶ {endo, $651.8 \pm 0.2, 669.9 \pm 0.4,$ 702.1 ± 0.4 } (B)	▶ sem alteração de massa	▶ fusão do Al não oxidado; o Al fundido permanece dentro do filme de alumina.

Massa residual = $102.24 \pm 0.04\%$

Σ (variações de massa positivas correspondentes à oxidação do Al pelo O_2 residual) = $3.20 \pm 0.01\%$

Valor calculado para a variação de massa positiva se todo o Al fosse oxidado a Al_2O_3 pelo O_2 residual = 79.4% ^(d)

Valor calculado para a percentagem de Al oxidada pelo O_2 residual, considerando que se forma Al_2O_3 = 4.03% ^(d)

(a) Valores médios com base em dois ensaios concordantes; a incerteza é dada em termos do desvio padrão; (b) Os códigos a negrito referem-se à localização dos picos na Fig. 3.13; (c) Em % da massa inicial; (d) Tomando como reais as purezas dadas pelos fabricantes.

Verifica-se um deslocamento para temperaturas maiores do pico da fusão em relação ao obtido em argon puro – $\sim 10\text{ °C}$ na temperatura de pico. Esta diferença deve-se certamente à utilização de uma velocidade de aquecimento superior na atmosfera de argon hidrogenado.

Uma vez que o aumento de massa da amostra até 750 °C foi muito reduzido, pode dizer-se que a atmosfera de árgon hidrogenado é a mais promissora, de entre as testadas, para promoção da ignição da termite em ensaios de análise térmica. Porém, o fornecedor indica o valor 900 °C como temperatura limite para garantir a segurança na operação com esta atmosfera, aumentando o limite para 1100 °C se a quantidade de hidrogénio for 3 %. São temperaturas limites algo baixas para ignição da termite, dado que a decomposição térmica do Fe₂O₃ se dá a temperaturas mais altas. Contudo, os picos estreitos que Mei *et al.* (1999) atribuíram à reacção termite ocorreram na gama 900-1100 °C (*vd.* Sec. 3.1).

O prosseguimento futuro desta parte do trabalho de investigação incidirá na tentativa renovada de promoção da ignição das misturas termite em experiências de STA, reunindo as condições que se concluiu serem as mais propícias ao longo deste capítulo. Poderá, então, testar-se a atmosfera de árgon com 3 % de hidrogénio com misturas compactadas. No trabalho de Mei *et al.* (1999) ficou provado que a compactação reduzia a temperatura de ignição e tornava os picos mais estreitos e altos. A massa de amostra terá que ser reduzida (3-5 mg) para salvaguardar a integridade do cadinho e dos sensores se ocorrer ignição da termite. A velocidade de aquecimento poderá ser ainda 10 °C·min⁻¹.

Se com as condições anteriores não se observar a inflamação das misturas termite, estas poderão submeter-se a um período curto de activação mecânica, em moinho de bolas com atmosfera de árgon, antes da análise térmica. A activação mecânica das misturas permitirá reduzir a granulometria e criar defeitos na rede cristalina dos reagentes, e favorecer um contacto íntimo entre estes. Estas alterações proporcionam a mistura dos reagentes à nanoescala, o aumento das difusividades das espécies, o surgimento de sítios activos privilegiados para iniciação e/ou um abaixamento da energia de activação da reacção. Botta *et al.* (2002) observaram que uma activação mecânica prévia de 20-30 minutos em misturas Fe₃O₄/Al possibilitou a ocorrência apreciável da reacção termite em experiências de DTA até 750 °C. A transformação exotérmica ocorreu sobreposta com a fusão do alumínio. Bernard, Gaffet e colaboradores (Gaffet *et al.*, 1999, *vd.* Mossino, 2004) mostraram que tempos de moagem inferiores a uma hora permitem reduzir em algumas centenas de kelvin a temperatura de ignição de sistemas heterogéneos condensados. Mostraram também que a forma de transferência de energia mecânica para a mistura influencia o nível de activação da mistura, sendo o modo de fricção mais eficiente na redução da temperatura de ignição do que o modo de choque directo. Takacs (2002) concluiu igualmente que a activação mecânica permite reduzir a temperatura de ignição em sistemas termite e outros sistemas reactivos heterogéneos condensados de elevada exotermicidade, com base em trabalhos experimentais de vários autores e num modelo de Schaffer e McCormick que prevê a variação da temperatura de ignição em função do tempo de moagem. Dreizen *et al.* (2005) verificaram que a activação mecânica de misturas Fe₂O₃/Al durante 20-25 minutos tornou-as mais sensíveis a estímulos de ignição e conferiu-lhes melhores desempenhos na combustão. Cuadrado-Laborde *et al.* (2001) observaram que a ignição da combustão auto-sustentada da mistura Fe₂O₃/Al (10 % em massa de excesso de Al) acontecia durante a moagem num moinho de bolas (ou seja, a baixa temperatura), quando as partículas de Fe₂O₃ atingiam um tamanho menor que 25 nm. Assim, se o objectivo for apenas a activação mecânica da mistura Fe₂O₃/Al, o tempo de moagem deve ser tal que as partículas de Fe₂O₃ não sejam reduzidas até tamanho da ordem de grandeza deste valor crítico.

Se for possível realizar a combustão da termite em experiências de análise térmica com estas condições alternativas, os dados termoanalíticos recolhidos poderão usar-se na selecção de um modelo cinético e na estimativa de parâmetros cinéticos que descrevam a reacção termite no sistema Fe₂O₃/Al.

Referências

- Assovskii, I. G., Kuznetsov, G. P., Kolesnikov-Svinarev, V. I., Zhigalina, O. M., 1998, "Aluminum Particle Combustion in Low-Gravity Environment", in *Proc. of the 24th International Pyrotechnics Seminar*, Monterey (CA), USA, July 27-31, 1998, International Pyrotechnics Seminars USA, IIT Research Institute, Chicago, pp.719-724.
- Aumann, C. E., Skofronick, G. L., Martin, J. A., 1995, "Oxidation Behavior of Aluminum Nanopowders", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 13 (3), pp.1178-1183.
- Becker, K. D., Niemeier, D., Wissmann, S., Oversluizen, M., Couves, J. W., Chadwick, A. V., 1995, "A High-Temperature XAFS Study of the Iron Oxides", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 97, pp.111-114.
- Boehler, R., 1994, "The Phase Diagram of Iron to 2 Mbar: New Static Measurements", in *High-Pressure Science and Technology-1993*, Part 1, Schmidt, S. C., Shaner, J. W., Samara, G. A., Ross, M. (Eds.), Vol. 309 of *AIP Conference Proceedings Series*, The American Institute of Physics, Woodbury (NY), USA, pp.919-922.
- Botta, P. M., Aglietti, E. F., Porto López, J. M., 2002, "Mechanochemical Synthesis of Hercynite", *Materials Chemistry and Physics*, 76, pp.104-109.
- Bowen, C. R., Derby, B., 1995, "Finite-Difference Modelling of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials", *Acta Metallurgica et Materialia*, 43 (10), pp.3903-3913.
- Chakraborty, S. P., Sharma, I. G., Bose, D. K., 1998, "A Study on the Preparation of Iron Aluminium Based Alloy by Aluminothermic Smelting Technique", *Journal of Alloys and Compounds*, 280, pp.255-261.
- Chakraborty, S. P., Sharma, I. G., Suri, A. K., Bose, D. K., 2001, "Studies on Preparation, Characterization and Evaluation of Properties of Fe₃Al-Based Intermetallic Alloy of Composition Fe-16Al-5.44Cr-1Nb-0.5C", *Journal of Materials Processing Technology*, 115, pp.413-422.
- Chakraborty, S. P., Sharma, I. G., Menon, P. R., Suri, A. K., 2003, "Preparation and Characterization of Iron Aluminide Based Intermetallic Alloy from Titaniferous Ore", *Journal of Alloys and Compounds*, 359, pp.159-168.
- Charsley, E. L., Griffiths, T. T., Berger, B., 1998, "The Characterization of Pyrotechnic Systems Using Thermal Methods", in *Proc. of the 24th International Pyrotechnics Seminar*, Monterey (CA), USA, July 27-31, 1998, International Pyrotechnics Seminars USA, IIT Research Institute, Chicago, pp.133-146.
- Chávez, L. E. G., 1988, "Aluminum Combustion Efficiency", in *Proc. of the 19th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, June 29 – July 1, 1988, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.69.1-69.17.
- Chernenko, E. V., Afanas'eva, L. F., Lebedeva, V. A., Rozenband, V. I., 1988, "Inflammability of Mixtures of Metal Oxides with Aluminum", *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 24 (6), pp.639-646.
- Cuadrado-Laborde, C., Damonte, L. C., Mendoza-Zélis, L., 2001, "Mechanochemical Reactions in Fe₂O₃-M (M: Al, Ti)", *Hyperfine Interactions*, 131, pp.131-140.
-

- Dreizen, E. L., 1996, "Experimental Study of Stages in Aluminum Particle Combustion in Air", *Combustion and Flame*, 105 (4), pp.541-556.
- Dreizen, E. L., 2000, "Phase Changes in Metal Combustion", *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, pp.57-78.
- Dreizen, E. L., Schoenitz, M., Shoshin, Y. L., Trunov, M. A., 2005, "Highly-Energetic Nanocomposite Powders Produced by Arrested Reactive Milling", in *Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT combined with 32nd International Pyrotechnics Seminar*, Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.138.1-138.12.
- Dremov, V. V., Kutepov, A. L., Petrovtsev, A. V., Sapozhnikov, A. T., 2002, "Equation of State and Phase Diagram of Iron", in *Shock Compression of Condensed Matter-2001*, Part 1, Furnish, M. D., Thadhani, N. N., Horie, Y. (Eds.), Vol. 620 of *AIP Conference Proceedings Series*, The American Institute of Physics, Woodbury (NY), USA, pp.87-90.
- Durães, L., Santos, R., Correia, A., Campos, J., Portugal, A., 2006c, "Thermal Behaviour of Fe₂O₃/Al Thermite Mixtures in Air and Vacuum Environments", in *Shock Compression of Condensed Matter-2005*, Part 2, Furnish, M. D., Elert, M. L., Russell, T. P., White, C. T. (Eds.), Vol. 845 of *AIP Conference Proceedings Series*, The American Institute of Physics, Woodbury (NY), USA, pp.956-959.
- Fan, R.-H., Lü, H.-L., Sun, K.-N., Wang, W.-X., Yi, X.-B., 2006, "Kinetics of Thermite Reaction in Al-Fe₂O₃ System", *Thermochimica Acta*, 440 (2), pp.129-131.
- Frolov, Y. V., 2000b, "Some Phenomenological Aspects of Heterogeneous Combustion of Condensed Systems", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 25 (4), pp.161-167.
- Frolov, Y. V., Pivkina, A. N., 1993, "Structure and Combustion of Heterogeneous Condensed Systems", in *Proc. du 5^e Congrès International de Pyrotechnie du Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale – EUROPYRO93*, Strasbourg, Juin 6-11, 2003, Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale, pp.149-154.
- Gaffet, E., Bernard, F., Niepce, J.-C., Charlot, F., Gras, C., Le Caër, G., Guichard, J.-L., Delcroix, P., Mocellin, A., Tillement, O., 1999, "Some Recent Developments in Mechanical Activation and Mechanochemistry", *Journal of Materials Chemistry*, 9, pp.305-314.
- Gallagher, P. K., 1998, "Thermogravimetry and Thermomagnetometry", in *Principles and Practice*, Brown, M. (Ed.), Vol. 1 of *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Gallagher, P. K. (Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp.225-278.
- Galwey, A. K., Brown, M. E., 1998, "Kinetic Background to Thermal Analysis and Calorimetry", in *Principles and Practice*, Brown, M. (Ed.), Vol. 1 of *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Gallagher, P. K. (Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp.147-224.
- Gromov, A., Förster-Barth, U., Teipel, U., Ilyin, A., 2005, "DTA-TG Study of Aluminum Nanopowders Passivated by Reactive Coatings", in *Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT combined with 32nd International Pyrotechnics Seminar*, Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.35.1-35.15.
- Gromov, A., Ilyin, A., An, V., Kwon, Y.-S., Kim, J.-S., 2003, "Kinetic and Thermodynamic Features on Combustion of Superfine Aluminum Powders in Air", in *Proc. of the 34th International Annual Conference of*
-

- ICT, Karlsruhe, Germany, June 24-27, 2003, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.58.1-58.13.
- Haines, P. J., Reading, M., Wilburn, F. W., 1998, "Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry", in *Principles and Practice*, Brown, M. (Ed.), Vol. 1 of *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Gallagher, P. K. (Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp.279-361.
- Heilbron, I., Emeléus, H. J., Melville, H. W., Todd, A., Whiteley, M. A., Welch, A. J. E. (Eds.), 1967, *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry*, Vol. VII, 4th Ed., Longmans, Green and Co Ltd, London, pp.29-61.
- Hemminger, W., Sarge, S. M., 1998, "Definitions, Nomenclature, Terms and Literature", in *Principles and Practice*, Brown, M. (Ed.), Vol. 1 of *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Gallagher, P. K. (Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp.1-73.
- Higuchi, K., Heerema, R. H., 2003, "Influence of Sintering Conditions on the Reduction Behaviour of Pure Hematite Compacts", *Minerals Engineering*, 16, pp.463-477.
- Hlavacek, V., Puszynski, J. A., 1996, "Chemical Engineering Aspects of Advanced Ceramic Materials", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35, pp.349-377.
- ICDD, 2000, *ICDD PDF2 Database*, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore.
- ICT, 1994, *Database of Thermochemical Data*, v. 15-06-94, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen).
- Ralph, J., Chau, I., 1993-2006, *Hematite*, www.mindat.org/min-1856.html, Jul. 2006.
- Jones, D. E. G., Brousseau, P., Fouchard, R. C., Turcotte, A. M., Kwok, Q. S. M., 2000a, "Thermal Characterization of Passivated Nanometer Size Aluminium Powders", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 61, pp.805-818.
- Jones, D. E. G., Lightfoot, P. D., Fouchard, R. C., Turcotte, A. M., Kwok, Q. S. M., Brousseau, P., 2000b, "Thermal Characterization of Passivated Nanometer-Sized Aluminium Powders", in *Proc. of the 27th International Pyrotechnics Seminar*, Grand Junction (CO), USA, July 16-21, 2000, International Pyrotechnics Seminars USA, IIT Research Institute, Chicago, pp.821-830.
- Jones, D. E. G., Turcotte, R., Kwok, Q. S. M., Vachon, M., 2003, "Comparative Studies of the Thermal Hazards of Aluminum Nanopowders", in *Proc. of the 34th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, June 24-27, 2003, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.33.1-33.15.
- Kashporov, L. Y., Sheludyak, Y. E., Obeziaev, N. V., 1994, "Temperature of the Aluminum Based Mixtures Ignition by the Stationary Burning Wave", in *Proc. of the 20th International Pyrotechnics Seminar*, Colorado Springs (CO), USA, July 25-29, 1994, IIT Research Institute, Chicago, pp.543-555.
- Khusid, B. M., Kulebyakin, V. V., Bashtovaya, E. A., Khina, B. B., 1999, "Mathematical and Experimental Modelling of Quenching a Self-Propagating High-Temperature Synthesis Process", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 42, pp.4235-4252.
- Kraeutle, K. J., 1980, "The Development and Application of Test Methods for the Quality Control of Aluminum Powders Used in Solid Propellants", in *Proc. of the Internationale Jahrestagung 1980 – Mess- und*
-

- Prüfmethoden für Treib- und Sprengstoffe*, Karlsruhe, Germany, June 25-27, 1980, Fraunhofer-Institut für Treib- und Explosivstoffe, Pfinztal (Berghausen), pp.377-398.
- Laritchev, M., Leipunsky, I., Laricheva, O., Pshechenkov, P., Jigatch, A., Kuskov, M., Sedoi, V., 2005, “New Reactive Surface Coatings for Al Metal Nanoparticles”, in *Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT combined with 32nd International Pyrotechnics Seminar*, Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.110.1-110.11.
- Mackenzie, R. C., 1970, “Basic Principles and Historical Development”, in *Differential Thermal Analysis*, Vol. 1: Fundamental Aspects, Mackenzie, R. C. (Ed.), Academic Press, London, pp.3-30.
- Mackenzie, R. C., Berggren G., 1970, “Oxides and Hydroxides of Higher-Valency Elements”, in *Differential Thermal Analysis*, Vol. 1: Fundamental Aspects, Mackenzie, R. C. (Ed.), Academic Press, London, pp.271-302.
- Mackenzie, R. C., Mitchell, B. D., 1970, “Technique”, in *Differential Thermal Analysis*, Vol. 1: Fundamental Aspects, Mackenzie, R. C. (Ed.), Academic Press, London, pp.101-122.
- MacZura, G., 1992, “Aluminum Oxide (Calcined)”, in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 2, 4th Ed., Howe-Grant, M., Kroschwitz, J. I. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, pp.302-317.
- Makino, A., 2001, “Fundamental Aspects of the Heterogeneous Flame in the Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Process”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 27, pp.1-74.
- Matteazzi, P., Alcalà, M., 1997, “Mechanomaking of Fe/Al₂O₃ and FeCr/Al₂O₃ Nanocomposites Powders Fabrication”, *Materials Science and Engineering A*, 230, pp.161-170.
- Mantell, C. L. (Ed.), 1958, *Engineering Materials Handbook*, McGraw-Hill, New York.
- Mei, J., Halldearn, R. D., Xiao, P., 1999, “Mechanisms of the Aluminum-Iron Oxide Thermite Reaction”, *Scripta Materialia*, 41 (5), pp.541-548.
- Mench, M. M., Yeh, C. L., Kuo, K. K., 1998, “Propellant Burning Rate Enhancement and Thermal Behavior of Ultra-Fine Aluminum Powders (Alex)”, in *Proc. of the 29th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, June 3 – July 27, 1998, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.30.1-30.15.
- Merzhanov, A. G., 1980, “Combustion Processes in Chemical Reaction Engineering”, *International Chemical Engineering*, 20 (1), pp.150-171.
- Merzhanov, A. G., 1990, “Structural Aspects of the Flame Propagation Theory”, *Pure and Applied Chemistry*, 62 (5), pp.861-875.
- Merzhanov, A. G., 1993a, “Combustion Processes that Synthesize Materials”, in *International Conference on Advances in Materials and Processing Technology – AMPT93*, Dublin, Ireland, August 24-27.
- Merzhanov, A. G., 1994, “Pyrotechnical Aspects of Self-Propagating High-Temperature Synthesis”, in *20th International Pyrotechnics Seminar*, Colorado Springs (CO), USA, July 25-29.
- Merzhanov, A. G., 1995, “History and Recent Developments in SHS”, *Ceramics International*, 21, pp.371-379.
-

- Merzhanov, A. G., 1997, "Fundamentals, Achievements, and Perspectives for Development of Solid-Flame Combustion", *Russian Chemical Bulletin*, 46 (1), pp.1-27.
- Merzhanov, A. G., Rogachev, A. S., 1992, "Structural Macrokinetics of SHS Processes", *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7), pp.941-953.
- Moore, J. J., Feng, H. J., 1995a, "Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part I. Reaction Parameters", *Progress in Materials Science*, 39, pp.243-273.
- Mossino, P., 2004, "Some Aspects in Self-Propagating High-Temperature Synthesis", *Ceramics International*, 30, pp.311-332.
- NETZSCH, 2000a, *NETZSCH Measurement Software*, v. 4.0+ (14-08-2000), NETZSCH-Gerätebau GmbH, Bayern.
- NETZSCH, 2000b, *NETZSCH Proteus – Thermal Analysis Software*, v. 4.0+ (14-08-2000), NETZSCH-Gerätebau GmbH, Bayern.
- Nicholls, D., 1973, "Iron", in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Bailar, J. C., Emeléus, H. J., Nyholm, R., Trotman-Dickenson, A. F. (Eds.), Pergamon Press, Oxford, pp.979-1051.
- Orrù, R., Simoncini, B., Carta, D., Cao, G., 1997a, "On the Mechanism of Structure and Product Formation in Self-Propagating Thermite Reactions", *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 6 (1), pp.15-27.
- Orrù, R., Simoncini, B., Viridis, P. F., Cao, G., 1997b, "Self-Propagating Thermite Reactions: Effect of Alumina and Silica in the Starting Mixture on the Structure of the Final Products", *Metallurgical Science and Technology*, 15 (1), pp.31-38.
- Paulik, F., 1995, *Special Trends in Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, Chichester.
- Pearson, A., 1992, "Aluminum Oxide (Activated)", in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 2, 4th Ed., Howe-Grant, M., Kroschwitz, J. I. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, pp.291-302.
- Polymer, s/data, *Simultaneous Thermal Analyser STA-1500: Instruction Manual*, Polymer Laboratories Ltd., London.
- Ramaswamy, A. L., Kaste, P., 2003, "Combustion Modifiers for Energetic Materials", in *Proc. of the 34th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, June 24-27, 2003, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.21.1-21.14.
- Redfern, J. P., 1970, "Complementary Methods", in *Differential Thermal Analysis*, Vol. 1: Fundamental Aspects, Mackenzie, R. C. (Ed.), Academic Press, London, pp.123-158.
- Rheometric, 1996, *STA 1500+, Plus V Software*, v. 5.44, Rheometric Scientific Ltd., Surrey.
- Rheometric, s/data, *STA Simultaneous Thermal Analysers – User Manual*, Rheometric Scientific Ltd., Surrey.
- Richardson, M. J., Charsley, E. L., 1998, "Calibration and Standardisation in DSC", in *Principles and Practice*, Brown, M. (Ed.), Vol. 1 of *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Gallagher, P. K. (Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp.547-575.
-

- Rogachev, A. S., Shugaev, V. A., Kachelmyer, C. R., Varma, A., 1994, "Mechanisms of Structure Formation during Combustion Synthesis of Materials", *Chemical Engineering Science*, 49 (24B), pp.4949-4958.
- Rouquerol, J., Boivinet, P., 1972, "Calorimetric Measurements", in *Differential Thermal Analysis*, Vol. 2: Applications, Mackenzie, R. C. (Ed.), Academic Press, London, pp.23-46.
- Sandén, R., 1998, "Characterization of Electro-Exploded Aluminum", in *Proc. of the 29th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, June 30 – July 3, 1998, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.77.1-77.10.
- Sarangi, A., Sarangi, B., Ray, H. S., Misra, S., 1990, "Thermoanalytical Investigation of the Aluminothermic Reduction of Iron(III) Oxide", *Journal of Thermal Analysis*, 36, pp.513-527.
- Sarangi, B., Sarangi, A., Ray, H. S., 1996, "Kinetics of Aluminothermic Reduction of MnO_2 e Fe_2O_3 : A Thermoanalytical Investigation", *ISIJ International*, 36 (9), pp.1135-1141.
- Schicker, S., García, D. E., Bruhn, J., Janssen, R., Claussen, N., 1998, "Reaction Synthesized Al_2O_3 -Based Intermetallic Composites", *Acta Materialia*, 46 (7), pp.2485-2492.
- Sedoi, V. S., Ivanov, Y. F., Osmonoliev, M. N., 2003, "Study of Ultra-Fine Powders Produced by the Exploding Wire Method", in *Proc. of the 34th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, June 24-27, 2003, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.145.1-145.13.
- Sedoi, V., Ivanov, V., Ivanov, Y., Osmonoliev, M., Larichev, M., Laricheva, O., 2005, "Synthesis by the Exploding Wire Method and Characterization of Nanoaluminum Powders with Inorganic Coatings", in *Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT combined with 32nd International Pyrotechnics Seminar*, Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.98.1-98.11.
- Speyer, R. F., 1994, *Thermal Analysis of Materials*, Marcel Dekker, New York.
- Staley, J. T., Haupin, W., 1992, "Aluminum and Aluminum Alloys", in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 2, 4th Ed., Howe-Grant, M., Kroschwitz, J. I. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, pp.185-251.
- Stolzenberg, A. M., 1995, "Iron Compounds", in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 14, 4th Ed., Howe-Grant, M., Kroschwitz, J. I. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, pp.873-902.
- Takacs, L., 2002, "Self-Sustained Reactions Induced by Ball Milling", *Progress in Materials Science*, 47, pp.355-414.
- Tepper, F., Ivanov, G., Lerner, M., Davidovich, V., 1998, "Energetic Formulations from Nanosize Metal Powders", in *Proc. of the 24th International Pyrotechnics Seminar*, Monterey (CA), USA, July 27-31, 1998, International Pyrotechnics Seminars USA, IIT Research Institute, Chicago, pp.519-530.
- Thorpe, J. F., Whiteley, M. A. (Eds.), 1966, *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry*, Vol. I, 4th Ed., Longmans, Green and Co Ltd, London, pp.264-296.
- Tomasi, R., Munir, Z. A., 1999, "Effect of Particle Size on the Reaction Wave Propagation in the Combustion Synthesis of Al_2O_3 - ZrO_2 - Nb Composites", *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (8), pp.1985-1992.
-

- Travitzky, N., Kumar, P., Sandhage, K. H., Janssen, R., Claussen, N., 2003, "Rapid Synthesis of Al_2O_3 Reinforced Fe-Cr-Ni Composites", *Materials Science and Engineering A*, 344, pp.245-252.
- Trunov, M. A., Schoenitz, M., Zhu, X., Dreizen, E. L., 2005, "Effect of Polymorphic Phase Transformations in Al_2O_3 Film on Oxidation Kinetics of Aluminum Powders", *Combustion and Flame*, 140, pp.310-318.
- Turetsky, A. L., Young, G., 1992, "New Insights in High Temperature Pyronol Chemistry", in *Proc. of the 18th International Pyrotechnics Seminar*, Breckenridge (CO), USA, July 13-17, 1992, IIT Research Institute, Chicago, pp.879-897.
- van Humbeeck, J., 1998, "Simultaneous Thermal Analysis", in *Principles and Practice*, Brown, M. (Ed.), Vol. 1 of *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Gallagher, P. K. (Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp.497-508.
- van Oss, J. F. (late Ed.), 1968, *Air, Water, Inorganic Chemicals and Nucleonics*, Vol. I of *Materials and Technology*, Codd, L. W., Dijkhoff, K., Fearon, J. H., van Oss, C. J., Roebersen, H. G., Stanford, E. G., van Thoor, T. J. W. (Eds.), Longman e J. H. de Bussy, London e Amsterdam.
- Varma, A., Lebrat, J.-P., 1992, "Combustion Synthesis of Advanced Materials", *Chemical Engineering Science*, 47 (9-11), pp.2179-2194.
- Vyazovkin, S., Wight, C., 1998, "Isothermal and Non-Isothermal Kinetics of Thermally Stimulated Reactions of Solids", *International Reviews in Physical Chemistry*, 17 (3), pp.407-433.
- Wade, K., Banister, A. J., 1973, "Aluminium, Gallium, Indium and Thallium", in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Bailar, J. C., Emeléus, H. J., Nyholm, R., Trotman-Dickenson, A. F. (Eds.), Pergamon Press, Oxford, pp.993-1064.
- Wang, L. L., Munir, Z. A., Maximov, Y. M., 1993, "Thermite Reactions: their Utilization in the Synthesis and Processing of Materials", *Journal of Materials Science*, 28, pp.3693-3708.
- Wang, S., Liang, K., Zhang, X., Li, H., Gu, S., 2002, "Analysis of the Aluminothermic Reaction Process", *Key Engineering Materials*, 224-226, pp.745-748.
- Wiedemann, H. G., Felder-Casagrande, S., "Thermomicroscopy", in *Principles and Practice*, Brown, M. (Ed.), Vol. 1 of *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Gallagher, P. K. (Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp.473-496.
- Wriedt, H. A., 1990, "Fe-O (Iron-Oxygen)", in *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 2, 2nd Ed., Massalsky, T., Okamoto, H., Subramanian, P., Kacprzak, L. (Eds.), American Society for Metals International, Materials Park (OH), USA, pp.1739-1744.
- Yamaguchi, T., Mian, G., 1991, "Sintering of Platelike Iron(III) Powders", *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (8), pp.1955-1958.
-

Capítulo 4

Combustão Autopropagada das Misturas Termite

Como se concluiu no Cap. 3, a iniciação das misturas termite não ocorre facilmente por aquecimento gradual das amostras, pois necessita de uma elevada concentração de energia numa dada massa crítica e num curto intervalo de tempo. Esta concentração de energia deve permitir um aumento súbito e muito significativo da temperatura na massa referida, que irá promover a ocorrência, em simultâneo, dos fenómenos de fusão do alumínio (e/ou vaporização), de quebra rápida e extensa do filme natural de alumina que envolve as partículas de alumínio, de decomposição do óxido de ferro e, em consequência, da reacção termite. A massa crítica mencionada pode ser apenas uma ínfima parte da amostra, desde que seja suficiente para gerar por reacção o calor necessário para a iniciação das camadas reagentes vizinhas e compensar as perdas de calor para o exterior (Moore e Feng, 1995a). Nestas condições, a reacção exotérmica é iniciada localmente, propagando-se depois de modo auto-sustentado através da mistura reagente sob a forma de onda de combustão – combustão em modo de autopropagação (*vd.* Sec. 1.3), se em nenhum momento as perdas de calor para o exterior comprometerem o calor disponível para a ignição da camada reagente seguinte.

Portanto, a ocorrência local da reacção de combustão é condição necessária mas não suficiente para o desenvolvimento de um processo de combustão autopropagada; este último só acontece quando se reúnem condições favoráveis à acumulação de um agente activo, de natureza térmica ou química, que possibilite a auto-aceleração da reacção logo após a sua ignição (Merzhanov, 1980). Pampuch (1999) referiu que a combustão em sistemas sólidos é exequível quando a entalpia de reacção é da ordem de $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou superior, mas a autopropagação da reacção após a ignição depende em larga medida do tamanho das partículas dos reagentes e da condutividade térmica do leito. Esta ideia foi também expressa por Lihmann e Chermant (1995). A velocidade de propagação da combustão é, então, maior em leitos de elevada condutividade térmica constituídos por reagentes finamente

divididos; porém, deve notar-se que uma condutividade térmica do leito demasiado elevada pode conduzir ao aumento das perdas de calor do sistema, caso este não esteja isolado, tendo como consequência uma diminuição da temperatura e um refreamento da combustão (Carrillo-Heian *et al.*, 1999, Conkling, 1996, Moore e Feng, 1995a). O valor de exotermicidade indicado por Pampuch é largamente excedido pela entalpia de reacção da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (*vd.* reacção 1.2). Existem, pois, em princípio, condições favoráveis à autopropagação da combustão neste sistema, uma vez que a elevada exotermicidade da reacção é um agente activo de natureza térmica muito forte. A temperatura de combustão adiabática, avaliada por cálculo, poderá também servir de indicador (empírico) para a possibilidade de ocorrência de combustão no modo de autopropagação, conforme sugeriram Munir e colaboradores (*vd.*, p. ex. Moore e Feng, 1995a, Munir, 2000a, Takacs, 2002, Varma e Lebrat, 1992, e Wang *et al.*, 1993). Estes autores referiram que a autopropagação se dá para temperaturas de combustão adiabática acima de 1800 K. Por outro lado, Hardt e Phung (*vd.* Fischer e Grubelich, 1998, *vd.* Kallio *et al.*, 2000) indicaram a condição da temperatura de combustão adiabática ser superior à temperatura de fusão de um dos produtos. Fischer e Grubelich (1998) calcularam a temperatura de combustão adiabática para a termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, com e sem mudanças de fase, tendo obtido 3135 e 4382 K, respectivamente. Wang *et al.* (1993) apresentaram também um valor desta temperatura para este sistema, desprezando a vaporização dos produtos – 3622 K. Os valores anteriores estão significativamente acima do valor mínimo para autopropagação e acima da temperatura de fusão do ferro (1811 K; Wriedt, 1990) e da alumina (2327 K; ICT, 1994), reforçando a análise efectuada acima para a autopropagação da combustão nesta termite. De referir, no entanto, que a condição empírica de autopropagação baseada na temperatura de combustão tem apenas em conta considerações termodinâmicas, existindo sistemas em que esta condição é satisfeita que não apresentam, por limitações cinéticas, combustão autopropagada (Munir, 2000a).

A combustão em modo de autopropagação pode ser vista como uma propagação bem organizada da reacção química exotérmica através do meio heterogéneo, seguida da síntese de produtos condensados. As características da onda de combustão desenvolvida são determinadas pelos fenómenos físico-químicos que ocorrem nas zonas de aquecimento, de reacção e de pós-combustão e de formação de estruturas, descritas sucintamente na Sec. 1.3. A Fig. 4.1 esquematiza os fenómenos físico-químicos que se dão nas zonas citadas, no caso em que pelo menos um dos reagentes funde.

A estrutura da onda de combustão apresentada na Fig. 4.1 corresponde a um mecanismo de não equilíbrio, o qual é actualmente bem aceite para descrever a estrutura da onda em combustões autopropagadas rápidas ou de velocidade moderada. Uma vez que nestas combustões a escala de tempo da reacção é muito menor que o tempo exigido para estruturação, cristalização e arrefecimento dos produtos, o mecanismo referido prevê a formação de produtos de não equilíbrio na zona de reacção, que se transformam posteriormente nos produtos finais na zona de pós-combustão e de formação de estruturas. Estas transformações não se podem seguir com base em diagramas de fases. O mecanismo de não equilíbrio está associado a Borovinskaya, que introduziu a ideia da possibilidade de formação de produtos no estado metastável quando estudava, no final do anos setenta do século XX, a combustão autopropagada de elementos químicos em azoto (*vd.* Merzhanov, 1994, 1997, *vd.* Merzhanov e Rogachev, 1992, *vd.* Varma e Lebrat, 1992). Mais tarde, Merzhanov especificou e formulou melhor este mecanismo (Merzhanov, 1990, 1993a, 1993b, 1994, 1997, Merzhanov e Rogachev, 1992, *vd.* Crider, 2001, *vd.* Shteinberg e Knyazik, 1992, *vd.* Varma e Lebrat, 1992).

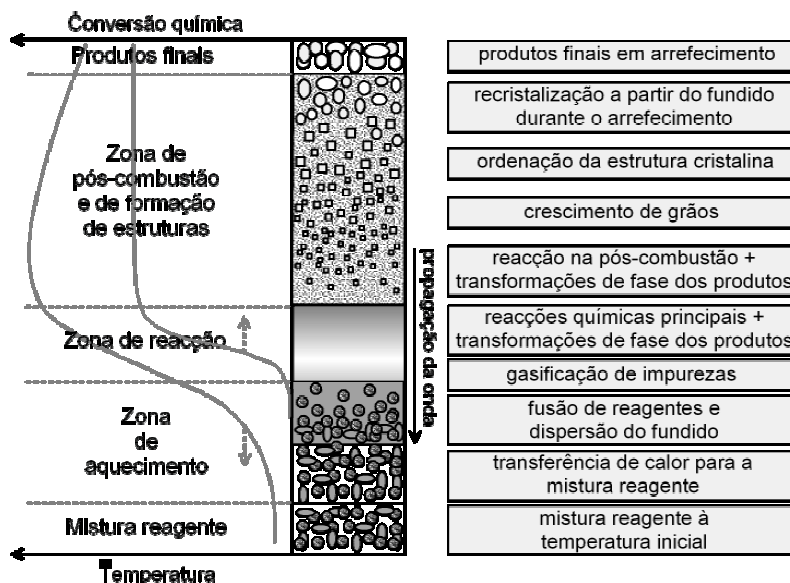


Figura 4.1 Estrutura típica da onda de combustão no modo de autopropagação e identificação dos fenómenos físico-químicos que ocorrem (adaptada de Merzhanov e Rogachev, 1992, e de Varma, 2001; com contribuições de Merzhanov, 1994, 1997).

Nos primeiros estudos de reacções autopropagadas de elevada temperatura, os fenómenos eram geralmente descritos com base no mecanismo de equilíbrio de Khaikin-Merzhanov-Aldushin (proposto em 1972-1973), descrito na Sec. 3.3.1, e que difere do mecanismo anterior por estabelecer um mecanismo difusional de controlo da reacção sem formação de produtos de não equilíbrio. No mecanismo de equilíbrio não há lugar, portanto, para uma zona de pós-combustão e de formação de estruturas (atrás da zona de reacção apenas ocorrerá arrefecimento), pois os produtos finais formam-se na zona de reacção, onde se atinge a conversão e temperatura máximas. Os pressupostos do mecanismo de equilíbrio são verificados apenas em casos limites de chamas extremamente lentas. Na verdade, este mecanismo baseia-se em pressupostos muito semelhantes aos que suportam a teoria de propagação de chama em estado estacionário de Zel'dovich e Frank-Kamenetskii, desenvolvida em 1938 para chamas gasosas, mas representa uma extensão desta teoria para alguns aspectos de sistemas condensados (*vd.* Merzhanov, 1980, 1990, 1994).

De seguida, abordam-se de forma sintética alguns aspectos importantes da estrutura da onda de combustão fundamentados no mecanismo de não equilíbrio.

A espessura da zona de aquecimento varia tipicamente entre 0.05 e 0.3 mm (Merzhanov e Rogachev, 1992, Varma, 2001). Nesta, a ocorrência de fenómenos como a fusão de reagentes e posterior dispersão do fundido proporciona um aumento muito significativo da superfície de contacto entre os reagentes, contribuindo de forma preponderante para a auto-sustentação da reacção e autopropagação da onda de combustão (Aldushin *et al.*, 1995a, Rogachev *et al.*, 1994). No caso da termite estudada, a fusão do reagente alumínio, a quebra completa dos filmes de alumina que retêm o fundido e a subsequente dispersão capilar do fundido pela matriz de óxido de ferro acontecem seguramente nesta zona, dado o baixo ponto de fusão daquele reagente.

O mecanismo de não equilíbrio está associado a regiões de reacção largas, resultantes da forte inibição da interacção dos reagentes pela presença de camadas de produto e da própria natureza heterogénea da mistura reagente (com partículas de vários tamanhos e com distribuições diversas na

mistura). A espessura total da onda é, no entanto, muito variável, pois depende ainda do mecanismo de reacção; em geral, varia de 0.1 a 5 mm, mas em algumas reacções com múltiplos estágios pode atingir 2-3 cm de espessura (Luss, 1990, Merzhanov e Rogachev, 1992, Varma, 2001, Yuxhvid, 1992). A formação de produtos dá-se principalmente na zona de reacção, com intensa libertação de calor, mas prolonga-se apreciavelmente pela primeira parte da zona de pós-combustão e de formação de estruturas. A *driving force* para a formação de novas ligações químicas é a diminuição da energia livre de Gibbs, que acontece, neste caso, em condições de não equilíbrio. Na restante parte desta zona, onde os fenómenos físicos predominam, há ainda lugar para um decréscimo adicional da energia livre do sistema, através da redução da superfície interfacial e ordenação da estrutura cristalina dos produtos, as quais ocorrem em condições de quase-equilíbrio quando o arrefecimento é lento/natural. Impondo um arrefecimento rápido, por meio de têmpera/apagamento, a formação de estruturas cristalinas e a separação de fases é incipiente e os produtos de não equilíbrio presentes no início da zona de pós-combustão e de formação de estruturas permanecem até se atingir a temperatura ambiente.

A temperatura na onda de combustão varia acentuadamente desde a temperatura inicial do sistema até um valor máximo – temperatura de combustão – inferior ao correspondente a uma transformação adiabática completa dos reagentes. A variação da temperatura num dado elemento de volume da amostra depende dos fenómenos de geração e de transferência de calor nesse volume. Assim, o balanço energético em todos os pontos do sistema determina, em cada instante, quão próxima a temperatura de combustão se encontra da temperatura de combustão adiabática, ou seja, o grau de desvio do sistema em relação à condição adiabática, ou ainda, a dimensão das perdas de calor (Moore e Feng, 1995a). O perfil de temperatura pode apresentar uma subida em estágios ou mais ou menos suave, consoante o mecanismo da reacção envolva ou não reacções intermédias e/ou transformações de fase (vd. Lihmann e Chermant, 1995, Merzhanov, 1990, 1997). Os fenómenos de geração e transferência de calor têm ainda uma influência decisiva no valor da velocidade quase-estacionária com que a zona de reacção se propaga na amostra. Este é atingido após a auto-aceleração inicial da onda de combustão e é específico de cada sistema reactivo e das condições/características da amostra e do confinamento. Não é, portanto, surpreendente que exista uma relação forte entre a temperatura na zona de reacção e a velocidade de combustão, a qual se traduz de forma diferente em cada mecanismo: i) no mecanismo de equilíbrio, com zonas de reacção estreitas, a velocidade de combustão pode relacionar-se de forma directa com a temperatura de combustão, pois o valor máximo de temperatura situa-se no final da zona de reacção (aspecto equivalente à teoria de Zel'dovich e Frank-Kamenetskii); ii) no mecanismo de não equilíbrio, a velocidade de combustão relaciona-se frequentemente com uma dada temperatura intermédia, um pouco inferior à temperatura de combustão, e que caracteriza a zona de reacção (Merzhanov, 1990, 1994). No segundo caso, quer a temperatura intermédia referida, quer a conversão de reagentes na zona de reacção, não se podem estimar com base em considerações termodinâmicas. Novilok, Maslov, Borovinskaya e Merzhanov (Merzhanov, 1994) estudaram as relações da velocidade de combustão com a temperatura de combustão adiabática e com a temperatura de combustão experimental para os sistemas Hf/B e Ni/Al, respectivamente; concluíram que a velocidade de combustão pode aumentar em algumas ordens de grandeza com a temperatura de combustão, principalmente se a última ultrapassar as temperaturas de fusão de reagentes ou produtos.

Do que foi referido, pode dizer-se que a velocidade de propagação da onda de combustão é principalmente determinada pela geração e transferência de calor na região onde a reacção ocorre

vigorosamente, não sendo muito influenciada pelos fenómenos que se dão na zona de pós-combustão e de formação de estruturas. Por outro lado, a estrutura e propriedades dos produtos finais dependem das transformações químicas, mas também das condições na zona de pós-combustão e de formação de estruturas (p. ex., velocidade de arrefecimento).

Comparando o modo de combustão aqui abordado com o descrito no capítulo anterior, isto é, o modo de autopropagação e o modo de explosão térmica, conclui-se que: i) no primeiro, estabelece-se uma propagação espontânea da combustão ao longo da amostra (camada-a-camada), com velocidade linear constante, após um período inicial de auto-aceleração da onda de combustão no espaço; ii) no segundo, a combustão desenvolve-se muito rapidamente no todo da amostra, após se terem atingido as condições críticas que permitem a transição de uma reacção global muito lenta para muito rápida, ou seja, que permitem uma auto-aceleração da combustão no tempo (Merzhanov, 1980).

Algumas das especificidades que tornam as combustões no modo de autopropagação atractivas, nomeadamente as elevadas velocidades de aquecimento e temperaturas, as curtas escalas de tempo para reacções intensas e completas, a síntese de produtos únicos (vd. Tabela 1.1; Sec. 1.3), também contribuem para dificultar o estudo e controlo experimental dos mecanismos de reacção, de propagação da onda de combustão, de arranjo estrutural dos produtos e de libertação de calor. De acordo com Merzhanov (Merzhanov, 1997, Merzhanov e Rogachev, 1992, Merzhanov e Sytshev, 2001), podem definir-se três níveis de diagnósticos experimentais, com complexidade crescente, neste tipo de combustões: i) fenomenológico – restrito a medidas de variáveis facilmente observáveis, como os limites de propagação, a estabilidade e velocidade da frente de combustão, a composição dos produtos finais, *etc.*, e sua relação com os parâmetros e condições do sistema; ii) estudo térmico da onda de combustão – realizado com microtermopares ou métodos espectrais, e onde se obtêm perfis de temperatura que podem revelar, quando combinados com outros dados experimentais, a natureza complexa da estrutura da onda de combustão e o mecanismo físico-químico das transformações; iii) estudo directo do mecanismo de reacção e da dinâmica das transformações de fase e estruturais – por difracção de raios-X *in-situ* com resolução temporal ou por apagamento da reacção e análise dos produtos em várias camadas da amostra. Do ponto de vista do estudo da estrutura dos produtos e das transformações químicas que ocorrem, o primeiro nível de diagnóstico inclui-se numa parte da macrocinética estrutural designada por estática estrutural; o terceiro nível inclui-se noutra parte denominada por dinâmica estrutural; o nível ii) pode incluir-se numa ou noutra partes, dependendo da informação extraída dos resultados (Merzhanov e Rogachev, 1992, vd. Varma e Lebrat, 1992).

Neste capítulo apresentar-se-á o estudo da combustão das misturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ no modo de autopropagação realizado no âmbito do presente trabalho de investigação. Este estudo foi, em grande parte, publicado em Durães *et al.* (2004, 2005b, 2006a, 2006b, 2007). As experiências efectuadas envolveram medidas que se enquadram nos dois primeiros níveis de diagnósticos experimentais indicados por Merzhanov, podendo a maior parte ser incluídas no primeiro nível. A natureza violenta do fenómeno estudado e a indisponibilidade de meios de análise avançados justificam esta incidência.

Optou-se por promover a combustão em amostras circulares finas, de modo a desenvolver-se uma propagação radial da frente de combustão. A combustão radial possibilita a detecção de distorções na propagação provocadas por heterogeneidades nas amostras. A utilização desta geometria permitiu ainda uma comparação directa de resultados de combustão autopropagada em geometria

radial e plana, dado que, em trabalho anterior (Morgado *et al.*, 2004), duas misturas deste trabalho foram testadas confinadas num canal quadrado longo. A geometria de propagação radial constitui uma inovação em relação aos trabalhos publicados com estudos experimentais da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$.

No caso das misturas constituídas por via seca, avaliou-se a influência da composição das misturas e das propriedades térmicas do confinamento na velocidade da frente de propagação, na temperatura e composição dos produtos de combustão. A composição das misturas estudadas encontra-se na Tabela 2.6 (*vd.* Sec. 2.4) e usaram-se confinamentos em aço inoxidável e PVC. Parâmetros como a densidade, a temperatura inicial e a espessura das amostras variaram pouco e foram sempre medidos e controlados, não tendo sido objectivo deste trabalho analisar o efeito da sua variação. Outros parâmetros como o diâmetro da amostra (~ 50 mm), a pressão inicial (~ 0.1 MPa) e a percentagem de diluentes e/ou aditivos (sempre nula) foram considerados fixos e conhecidos.

Nas misturas com o óxido/hidróxido de ferro nanométrico, obtidas por sol-gel, estudou-se a viabilidade de propagação da combustão e mediu-se a velocidade de propagação quando viável, de modo a comparar o desempenho destes nanocompósitos energéticos com o das misturas com óxido de ferro micrométrico. A última secção deste capítulo é reservada à descrição destes resultados.

A escolha da composição das misturas e do tamanho das partículas do óxido de ferro como parâmetros a estudar baseou-se em dados da literatura que apontam para uma maior influência destes nas variáveis de combustão (*vd.* Sec. 1.5). O modo como estes parâmetros podem influenciar a combustão já se discutiu na parte introdutória do Cap. 2 e na Sec. 2.4. O uso de um confinamento com elevada condutividade térmica e outro com carácter isolante justifica-se pela pretensão de investigar a combustão da termite em condições claramente não adiabáticas e quase-adiabáticas (*vd.* Sec. 1.5), respectivamente, para que os resultados constituam uma orientação para aplicações dos dois tipos.

4.1 Instalação e Procedimentos Experimentais

Nesta secção descrevem-se os elementos da instalação experimental que foi concebida e utilizada para a realização dos ensaios de combustão no modo de autopropagação e explicam-se os procedimentos usados nas experiências com as misturas termite constituídas a seco. Abordar-se-ão aspectos desde a preparação dos provetes até à análise dos produtos de combustão e transmitir-se-á também uma visão integrada da instalação experimental.

4.1.1 Preparação e Caracterização dos Provetes para Combustão

Como referido, um dos objectivos deste trabalho é o estudo da combustão autopropagada das misturas termite em geometria radial. Para promover uma combustão radial preferencial da termite e possibilitar a sua visualização em tempo real, projectou-se um confinamento para as amostras que permitisse: i) tornar desprezável a componente axial da propagação, usando amostras na forma de disco com uma razão espessura/diâmetro muito reduzida (1.5 mm / 50 mm, isto é, ~ 3 %); ii) efectuar

a ignição da combustão no ponto central da amostra, prevendo a abertura de um canal de ignição no confinamento neste ponto; iii) filmar a propagação da combustão pelo topo da amostra, utilizando aí um material de confinamento transparente – PMMA. Além destas particularidades, para estudar a propagação da combustão em condições não adiabáticas e quase-adiabáticas, e uma vez que o PMMA seria sempre o material de confinamento do topo da amostra, foi necessário escolher materiais diferentes para o confinamento da parte inferior e lateral da amostra. Optou-se pela utilização de um material com condutividade térmica elevada, o aço inoxidável AISI 304, e de outro com reduzida condutividade térmica, o PVC rígido. As condutividades térmicas destes materiais são: $16.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (0-100°C) e $21.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (a 500 °C) para o aço e $0.12\text{-}0.25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para o PVC (Cern, 2003, Goodfellow, 2006a, 2006c, Lanema, 2004a, Osswald e Menges, 1995). Então, desenhou-se e produziu-se um confinamento para as amostras, em que a parte inferior é uma caixa circular de aço ou PVC e a parte superior é uma tampa circular de PMMA que encaixa na anterior (*vd.* Fig. 4.2). A tampa serve de êmbolo na operação de compactação da amostra.

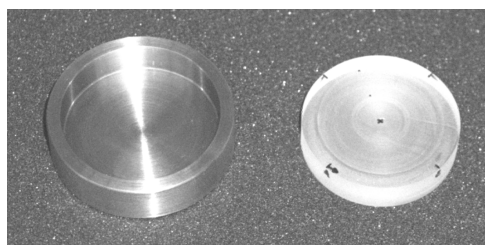


Figura 4.2 Confinamento das misturas termite para a combustão autopropagada (exemplo do aço): caixa em aço inoxidável (à esquerda) e tampa em PMMA (à direita).

A propagação radial da combustão permite observar facilmente assimetrias na frente de propagação originadas por eventuais heterogeneidades na amostra, como variações na sua espessura, densidade ou composição. A reduzida espessura das amostras propicia perdas de calor significativas (geometria com elevada razão {área de superfície/volume}), quando se usa o confinamento em aço, e permite avaliar se o sistema mantém uma propagação estável em condições manifestamente não adiabáticas. Apesar desta espessura fina, é de esperar que a autopropagação da combustão não fique comprometida, mesmo quando as perdas de calor forem mais significativas, dada a elevada exotermicidade do sistema reactivo em estudo. Embora se saiba que as espessuras de extinção para combustões autopropagadas em sistemas heterogéneos condensados são geralmente baixas – da ordem de milímetros ou menores (Merzhanov, 1993a, 1997), existem casos em que é necessário pré-aquecer as misturas para se obter uma combustão autopropagada. Tal facto deve-se às elevadas perdas de calor do sistema, nomeadamente em filmes finos. Roy e Biswas mediram temperaturas e velocidades de combustão crescentes com espessuras crescentes – 0.15-2 mm – de mistura Ti/B confinada entre placas de 80 mm de comprimento (*vd.* Mossino, 2004). Verificaram que a temperatura atrás da zona de reacção decaía mais abruptamente para as misturas mais finas, mas em nenhuma espessura testada a reacção deixou de se autopropagar. Ainda, em Moore e Feng (1995b) pode consultar-se uma pequena revisão de trabalhos de síntese de filmes finos por combustão autopropagada em sistemas heterogéneos condensados, onde se prova que é possível a reacção exotérmica se autopropagar sem dificuldade com espessuras de amostra extremamente pequenas (p. ex. 1 μm).

A gama de temperatura de fusão do aço usado é 1400-1455 °C e as temperaturas máximas em serviço por períodos curtos de tempo para o PVC (rígido) e PMMA são, respectivamente, 75-100 °C e 85-100 °C (Cern, 2003, Goodfellow, 2006a, Lanema, 2004b, Osswald e Menges, 1995). São temperaturas muito abaixo das temperaturas de combustão típicas dos sistemas termite (*vd.* Sec. 1.3), principalmente no caso dos polímeros. Porém, uma vez que a propagação da combustão se prevê muito célere, o dano das superfícies dos confinamentos em contacto com os produtos quentes será pouco significativo e a integridade daqueles deverá manter-se durante e após a combustão.

A compactação das amostras é uma etapa importante no processamento das mesmas, pois permite, pelo reempacotamento e deformação das partículas, atingir uma maior massa volúmica da amostra, que induz um aumento do calor produzido na combustão por unidade de volume. No entanto, uma variação sensível na massa volúmica das amostras pode influenciar a iniciação, propagação e extensão da combustão, sendo a massa volúmica óptima determinada pelo compromisso de ter o maior contacto entre reagentes que não conduza a perdas de calor excessivas da zona de reacção por aumento da condutividade térmica (*vd.* início do Cap. 2). Não sendo objectivo deste trabalho estudar esta influência e uma vez que a matriz das misturas é constituída maioritariamente por óxido de ferro, o qual tem condutividade térmica muito baixa, optou-se por compactar o mais possível as amostras, e de forma a que o processo de prensagem fosse reproduzível para que estas apresentassem massa volúmica próxima. Assim sendo, o valor da carga aplicada na prensagem das amostras foi determinado pelas propriedades mecânicas dos materiais do confinamento, como se descreve a seguir.

No processo de compactação das amostras utilizou-se uma prensa hidráulica *COMPAC P60*, com carga máxima de 60 toneladas. Sendo a área útil de prensagem das amostras igual à área de um círculo com 50 mm de diâmetro (área de contacto da tampa de PMMA com o pistão da prensa), a máxima força de compressão possível é de 300 MPa. De acordo com a literatura e dados dos fabricantes, as resistências à tracção/compressão do aço AISI 304, do PMMA e do PVC (rígido) são 460-1000 MPa, 50-80 MPa e 50-75 MPa, respectivamente (Cern, 2003, Goodfellow, 2006a, 2006b, Lanema, 2004b, Osswald e Menges, 1995). Portanto, testaram-se e calibraram-se apenas os materiais do confinamento cuja resistência era inferior a 300 MPa, tendo-se desprezado a deformação no aço.

De início avaliou-se o limite de carga na prensa que originava uma deformação apreciável em peças circulares de PMMA e de PVC com 50 mm de diâmetro e 10 mm de altura (dimensões das tampas de PMMA). Para isso, submeteram-se várias peças de cada material a períodos de prensagem de 5 minutos, com cargas crescentes, e mediu-se a deformação no diâmetro e na altura das peças com um paquímetro (precisão de 0.02 mm) e um micrómetro (precisão de 0.01 mm), respectivamente. Num conjunto de peças as etapas de prensagem foram cumulativas e noutra conjunto cada peça só foi sujeita a uma prensagem. Os resultados obtidos encontram-se na Fig. 4.3, onde a deformação é dada pela razão $\{\text{medida actual} - \text{medida inicial}\} / \{\text{medida inicial}\}$. Cada ponto nos gráficos representa a média de três réplicas. Conclui-se que o PMMA e o PVC suportam, sem deformar significativamente, uma carga até 30 e 15 toneladas (150 e 75 MPa), respectivamente. Se a carga for isolada o PMMA resiste bem até 35 toneladas (175 MPa). Além disso, observou-se em testes prévios que a tampa de PMMA confinada pela caixa de aço resiste sem deformar apreciavelmente até cargas de 40 toneladas, e apresenta linhas de fractura para cargas superiores. Definiu-se, então, que a carga a aplicar na compactação das amostras da termite seria de 40 toneladas – 200 MPa – para o confinamento aço/PMMA e de 15 toneladas – 75 MPa – para o confinamento PVC/PMMA.

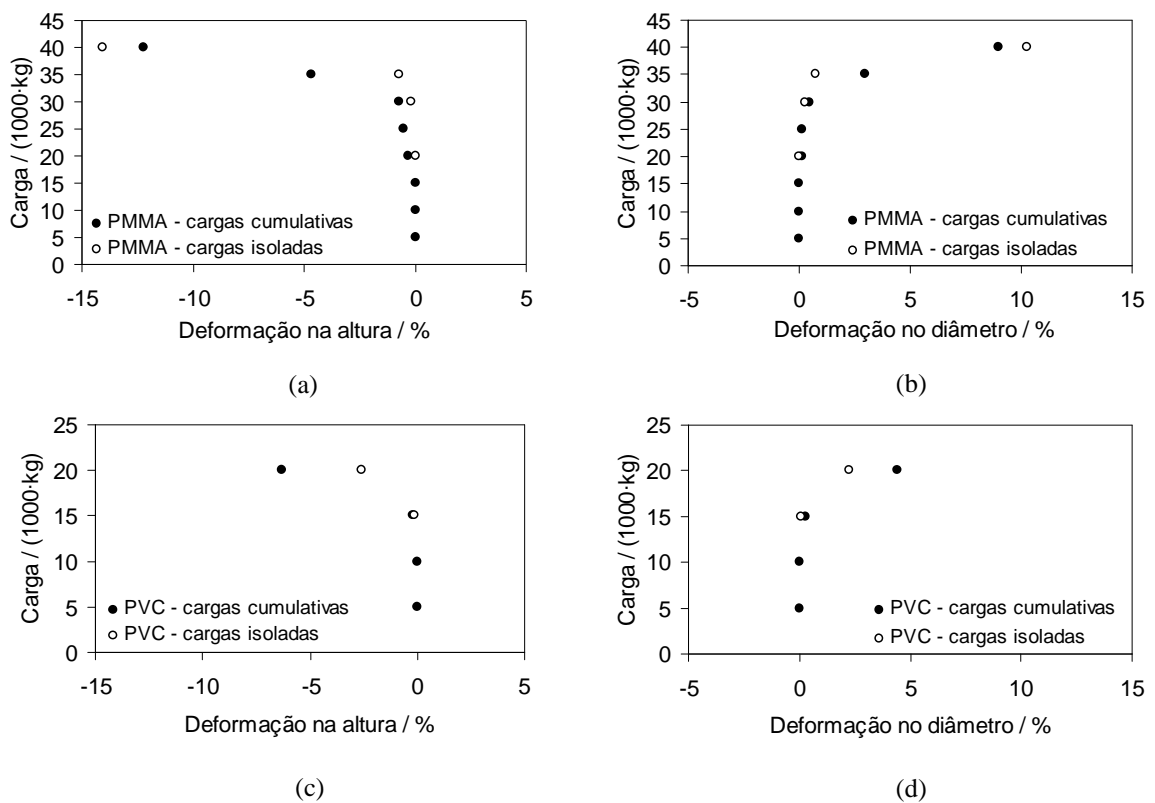


Figura 4.3 Deformação na altura e no diâmetro de peças circulares de (a) (b) PMMA e de (c) (d) PVC. Percentagens definidas em relação ao diâmetro inicial (~ 50 mm) e altura inicial (~ 10 mm) das peças.

As dimensões das peças dos confinamentos, medidas antes da prensagem de cada amostra, e a altura da tampa de PMMA acima do bordo da caixa exterior, medida após prensagem, usaram-se para definir o volume da amostra, o qual se utiliza no cálculo da massa volúmica da mesma. Por isso, calibraram-se os conjuntos aço/PMMA com 40 toneladas e PVC/PMMA com 15 toneladas, avaliando a deformação média nas dimensões do PMMA e do PVC, de modo a deduzir nos cálculos o erro sistemático da deformação das peças. Utilizando um disco em aço com 50 mm de diâmetro e 1.5 mm de altura para substituir a amostra, sujeitaram-se os conjuntos acima a duas prensagens de 5 minutos com as cargas referidas e intervaladas de 5-10 minutos. Após cada prensagem, mediram-se os diâmetros e as alturas das tampas de PMMA nos dois conjuntos e, adicionalmente, mediram-se os diâmetros internos e externos e as alturas internas e externas das caixas no segundo conjunto, recorrendo ao paquímetro e micrómetro referidos anteriormente. Para cada peça, a deformação no diâmetro obteve-se por média das deformações nos diâmetros de duas direcções ortogonais, e a deformação na altura avaliou-se por média das deformações das alturas nos quatro extremos dessas direcções. As tampas de PMMA no segundo conjunto não apresentaram deformação, o que era de esperar tendo em atenção os resultados das Figs. 4.3(a) e (b). Por outro lado, também não ocorreu deformação nos diâmetros das caixas de PVC. A Tabela 4.1 apresenta os resultados médios obtidos da deformação na altura das tampas de PMMA (conjunto aço/PMMA) e na altura interna das caixas de PVC, com base em quatro réplicas concordantes. O diâmetro das tampas de PMMA sofreu um aumento, mas a deformação nesta direcção foi limitada pela dimensão interna das caixas de aço e reflectiu-se de algum modo na deformação na altura. O aumento da altura interna das caixas de PVC

resulta da diminuição de espessura do fundo da caixa e do aumento da altura externa da caixa. O aumento da altura externa da caixa observou-se apenas na primeira etapa de prensagem e resultou da fluência de material do fundo para a parede lateral. Dos valores apresentados na Tabela 4.1, conclui-se que a deformação é maior que a precisão do micrómetro usado, o que justifica a correção do volume de amostra com base nos valores da deformação das alturas obtidos.

Tabela 4.1 Deformações médias na altura das tampas de PMMA do confinamento aço/PMMA e na altura interna das caixas de PVC do confinamento PVC/PMMA após prensagem.

Deformação na altura das tampas de PMMA ^(a)		Deformação na altura interna das caixas de PVC	
(%)		(mm)	
1ª prensagem (200 MPa; 5 minutos)	2ª prensagem (200 MPa; + 5 minutos)	1ª prensagem (75 MPa; 5 minutos)	2ª prensagem (75 MPa; + 5 minutos)
-0.130 ± 0.019	-0.192 ± 0.089	0.08 ± 0.02	0.12 ± 0.03

(a) Relativa à altura inicial da tampa (~ 10 mm).

Descreve-se agora o procedimento típico de preparação dos provetes para combustão. Em primeiro lugar mediram-se as alturas e os diâmetros da tampa de PMMA e as alturas internas e os diâmetros internos da caixa de aço ou PVC, com os instrumentos já referidos e para o mesmo número de pontos de medida (2 para o diâmetro e 4 para a altura). Pesou-se depois o conjunto do confinamento, espatulou-se uma cola de base epóxico de endurecimento lento sobre a superfície interna da caixa e sobre a parte inferior e lateral da tampa, espalhou-se uma quantidade pré-pesada da mistura termite pelo fundo da caixa o mais homoganeamente possível, colocou-se a tampa de PMMA e pressionou-se esta sobre a mistura manualmente. Nas pesagens utilizou-se uma balança *Mettler PM600* com precisão de 0.01 g. A aplicação da cola teve como fins: i) inibir as superfícies mistura/confinamento, para que a combustão não se propagasse preferencialmente por esta interface; ii) colar a tampa à caixa de aço ou PVC no momento da prensagem. De seguida, procedeu-se à prensagem uniaxial a frio do conjunto, durante 5 minutos, com as cargas e prensa já definidas anteriormente. Recorreu-se a uma segunda etapa de prensagem nas mesmas condições sempre que se considerou que o grau de compactação estava abaixo do esperado. Pesou-se novamente o conjunto e reservou-se durante, pelo menos, dois dias, para completo endurecimento da cola. Antes do ensaio de combustão propriamente dito, perfurou-se a tampa de PMMA em três locais, tendo o cuidado de perfurar a mistura até ao confinamento inferior mas sem o perfurar. Assim, abriu-se o canal de ignição no centro, com 3 mm de diâmetro, e abriram-se dois furos numa dada direcção radial, com 1 mm de diâmetro e a 10 e 20 mm do centro, para colocação de termopares. O esquema do provete resultante encontra-se na Fig. 4.4. Montaram-se desta forma, com o confinamento aço/PMMA, 5 provetes para cada mistura composta a seco, perfazendo um total de 25 provetes ou ensaios. Com o confinamento PVC/PMMA só foram ensaiadas as misturas T100, T127 e T159, tendo-se montado 5 provetes para a T127 e 6 para as restantes. A Tabela 4.2 resume as médias das dimensões dos confinamentos antes das prensagens e as médias das massas de mistura (com e sem cola) utilizadas.

As massas volúmicas das amostras foram obtidas a partir das dimensões e massas particulares de cada provete, tendo-se usado a altura da tampa de PMMA acima do bordo da caixa de aço ou PVC para obter, por considerações geométricas, a espessura da amostra. No cálculo da espessura da amostra consideraram-se ainda os valores da deformação média dos polímeros do confinamento na prensagem

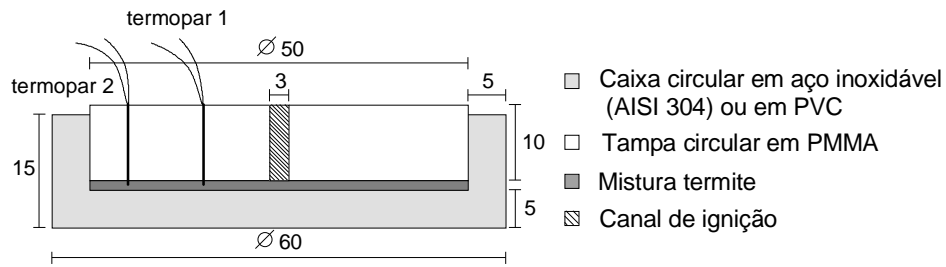


Figura 4.4 Esquema do provete usado nos ensaios de combustão autopropagada: corte frontal em tamanho real. Dimensões em milímetros.

Tabela 4.2 Médias e intervalos de variação das dimensões dos confinamentos antes das prensagens e das massas de mistura utilizadas.

Altura das tampas de PMMA (mm)	Diâmetro interno das caixas de aço/PVC (mm)	Altura interna das caixas de aço/PVC (mm)	Massa de mistura termite (g)	Massa de mistura termite e cola (g)
Confinamento aço/PMMA:				
9.77 ± 0.10	49.85 ± 0.04	10.09 ± 0.02	6.99 ± 0.01	7.28 ± 0.04
9.31-10.10	49.64-50.08	9.99-10.24	6.94-7.04	7.18-7.49
Confinamento PVC/PMMA:				
10.02 ± 0.02	50.08 ± 0.03	10.09 ± 0.02	6.99 ± 0.01	7.34 ± 0.03
9.94-10.07	50.00-50.22	10.03-10.15	6.94-7.02	7.23-7.45

(*vd.* Tabela 4.1). As massas volúmicas das amostras foram normalizadas com base na massa volúmica teórica máxima de cada mistura (*vd.* Tabela 2.6; Sec. 2.4), exprimindo-se o resultado em % TMD. Define-se deste modo a percentagem de espaço ocupado pela mistura, sendo a porosidade dada por {100 – % TMD}. As espessuras e graus de compactação de todas as amostras ensaiadas situaram-se nos intervalos 1.3-1.8 mm e 53-70 % TMD, com o confinamento aço/PMMA, e 1.5-1.8 mm e 54-62 % TMD, com o confinamento PVC/PMMA. Apresentam-se estes resultados nas Figs. 4.5 e 4.6, bem como os valores médios para cada mistura.

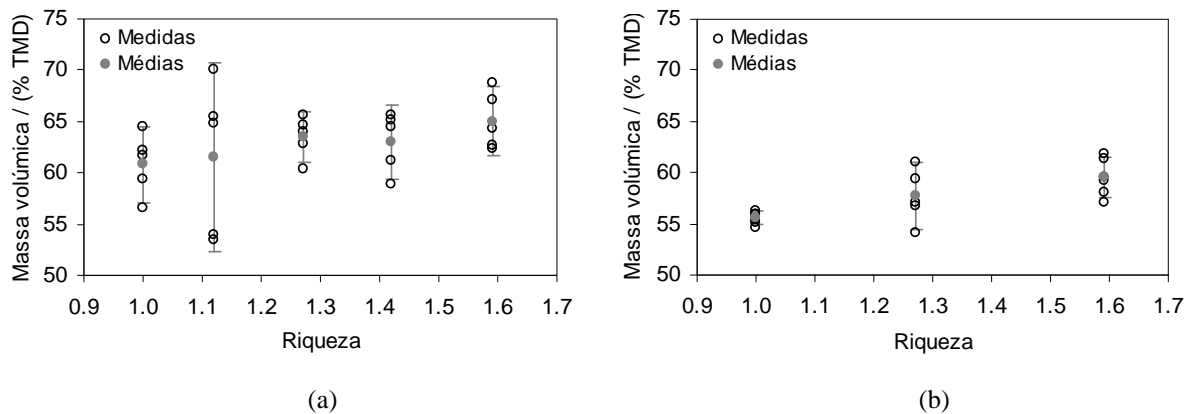


Figura 4.5 Massas volúmicas das amostras para combustão autopropagada com os confinamentos (a) aço/PMMA e (b) PVC/PMMA.

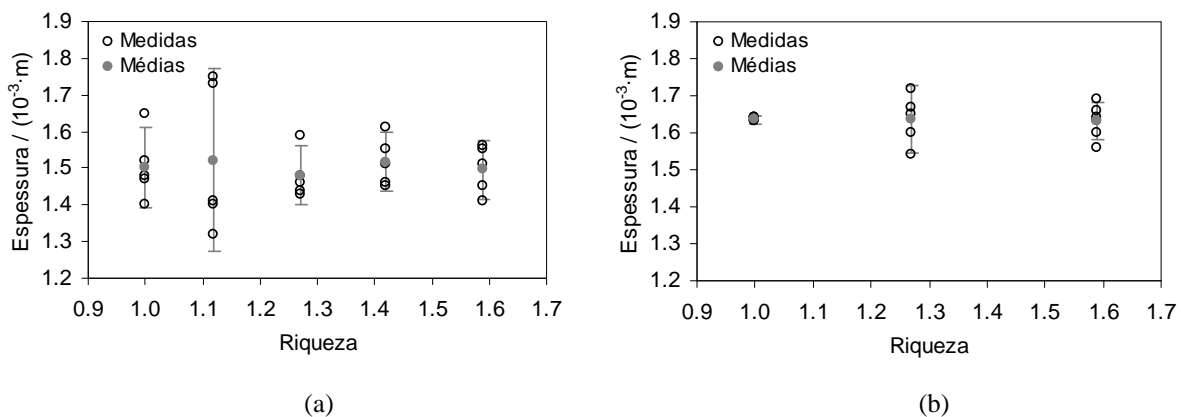


Figura 4.6 Espessuras das amostras para combustão autopropagada com os confinamentos (a) aço/PMMA e (b) PVC/PMMA.

Na Fig. 4.5 pode observar-se uma ténue proporcionalidade directa entre a massa volúmica média das amostras e a sua riqueza. Isto significa que uma maior concentração de alumínio na amostra pode facilitar a ocupação dos espaços vazios desta durante a prensagem. Assim sendo, o alumínio funciona como um ligante e lubrificante das partículas de óxido de ferro no processo de compactação, dadas as suas características dúcteis. Moore e Feng (1995a) referiram que, geralmente, partículas com dureza menor possibilitam um maior grau de compactação e partículas de tamanho menor são mais difíceis de compactar devido ao maior número de pontos de contacto. Os resultados obtidos estão de acordo com estas ideias. No entanto, considerando os intervalos de incerteza das médias na Fig. 4.5, a proporcionalidade referida acima deve ser encarada com alguma reserva. De acordo com a Fig. 4.6, a espessura da amostra não depende da riqueza desta. As massas volúmicas e espessuras das amostras no confinamento PVC/PMMA são em média menores e maiores, respectivamente, em relação às observadas no confinamento aço/PMMA, devido à menor carga aplicada na prensagem das primeiras.

Munir e Anselmi-Tamburini (*vd.* Mossino, 2004) referiram que, quando um reagente funde a uma temperatura inferior à temperatura de combustão, é obtido um maior benefício do fenómeno de dispersão capilar quando o volume de fundido preenche todos os espaços vazios da amostra inicial. É, então, possível determinar, por um balanço de volume, o valor da % TMD da amostra inicial que será óptimo, admitindo que o volume do subsistema onde ocorre fusão completa do metal não se altera. Efectuou-se este cálculo para as misturas termite constituídas por via seca, considerando as relações mássicas dos reagentes nas misturas (*vd.* Tabela 2.6), as massas volúmicas experimentais à temperatura ambiente do *Al Black 000* e do *Fe₂O₃ Bayferrox 180* (*vd.* Tabela 2.4 e Sec. 2.2.4) e o aumento de volume do alumínio desde a temperatura ambiente até ao fundido à temperatura de fusão. De acordo com Mantell (1958), Staley e Haupin (1992) e Wade e Banister (1973), este aumento é de ~ 12 a 14 %. Os valores óptimos de % TMD obtidos para as cinco misturas encontram-se entre 93.4 e 94.9, para 14 % de aumento de volume do alumínio, e entre 94.4 e 95.6, para 12 % de aumento de volume. O valor óptimo diminui com o aumento da percentagem de alumínio na mistura. Observando a Fig. 4.5 conclui-se que os valores óptimos são muito superiores aos conseguidos experimentalmente e, por isso, o fundido de alumínio ocupará apenas uma parte dos espaços vazios existentes nas misturas termite prensadas. Isto significa que a área de contacto entre os reagentes após a fusão do alumínio não dependerá apenas da granulometria do óxido de ferro.

Frolov *et al.* (1991) e Frolov e Pivkina (1993) obtiveram libertação de calor máxima em experiências de DTA com misturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (razão molar 2:1; alumínio em folhas) com uma porosidade de 0.35 (65 % TMD), conforme descrito na Sec. 3.1. Por análises microscópicas da microestrutura das misturas e por medida da sua resistência eléctrica, avaliaram também a superfície do alumínio e a condutividade eléctrica, respectivamente. Concluíram que estas apresentavam o mesmo padrão de variação do calor libertado, tendo máximos num valor muito próximo de porosidade (~ 0.37 ; 63 % TMD). Estas porosidades são coincidentes ou muito próximas das utilizadas no presente trabalho. São significativamente mais elevadas do que as correspondentes às massas volúmicas relativas obtidas no parágrafo anterior, o que leva a concluir que a ocupação total dos interstícios da matriz reagente pelo alumínio fundido pode não ser a situação mais favorável, podendo o espaço vazio ter um papel importante na micromistura de reagentes e produtos durante a combustão. No entanto, deve ressaltar-se que a forma de ignição em DTA é diferente da utilizada no modo de autopropagação e os resultados obtidos por Frolov e colaboradores dependem deste factor e também da forma e tamanho inicial das partículas dos reagentes e da composição da mistura.

A técnica de prensagem usada no presente trabalho não é a melhor do ponto de vista da homogeneidade na massa volúmica ao longo das coordenadas espaciais da amostra, sendo preferível o uso de prensagem isostática (*vd.* Moore e Feng, 1995a). Apesar da pequena espessura das amostras não propiciar heterogeneidades significativas na densidade ao longo da coordenada radial, tentou-se ainda assim averiguar se estas heterogeneidades eram perceptíveis. Para isso usou-se uma técnica não intrusiva baseada em ultra-sons, mas os resultados obtidos não foram conclusivos – *vd.* Apêndice C.

Nas experiências com confinamento PVC/PMMA foi utilizada uma caixa exterior em aço, com quatro parafusos para reter a tampa durante a combustão (*vd.* Fig. 4.7). Adoptou-se esta configuração após se ter observado, em ensaios de combustão preliminares, que a tampa de PMMA saltava. Explica-se isto facilmente tendo em atenção os valores do coeficiente de expansão (linear) térmica para o aço, PVC e PMMA: $17\text{-}19 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $70\text{-}100 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e $70\text{-}77 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectivamente (Cern, 2003, Goodfellow, 2006a, 2006b, 2006c, Lanema, 2004a, 2004b, Osswald e Menges, 1995). Nas combustões com o confinamento aço/PMMA, a maior expansão térmica do PMMA relativamente ao aço promove um melhoramento na retenção da tampa dos provetes durante o ensaio. No caso do confinamento PVC/PMMA, o PVC apresenta uma expansão térmica equivalente ou maior que a do PMMA, favorecendo o desprendimento da tampa durante a combustão apesar da cola aplicada.

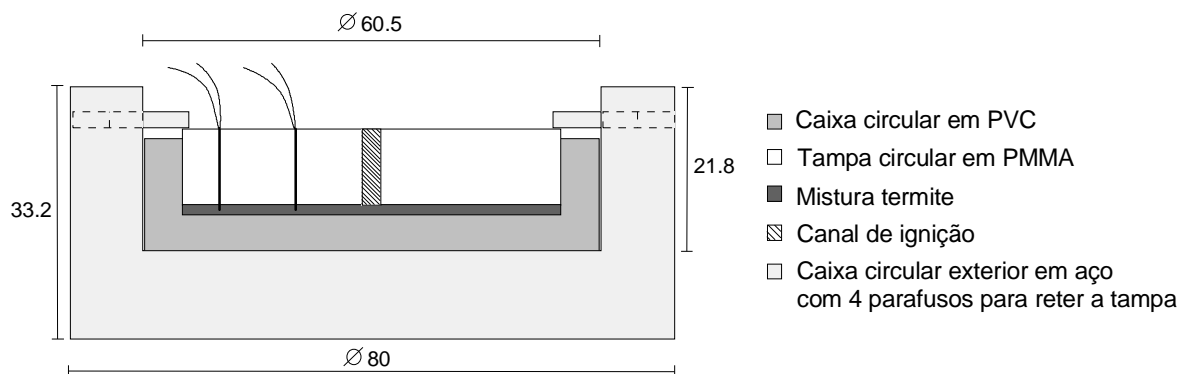


Figura 4.7 Esquema da montagem do conjunto provete/caixa de retenção da tampa usado nos ensaios de combustão autopropagada em confinamento de PVC: corte frontal em tamanho real. Dimensões em milímetros.

4.1.2 Sistema de Ignição das Misturas

A propagação auto-sustentada da combustão num material energético é sempre precedida por uma etapa de ignição, em que intervém uma fonte externa de energia. Para que a autopropagação da combustão se desenvolva, o fornecimento de energia por esta fonte terá que promover o aquecimento de um dado volume de material até uma temperatura em que a reacção exotérmica se inicie, e este volume terá que ser suficiente para gerar por reacção uma energia que permita aquecer as camadas reagentes vizinhas até à sua ignição e que compense ainda as perdas. Para além disso, a velocidade com que se fornece a energia ao sistema também é um factor importante, como se concluiu no capítulo anterior para o caso da termite em estudo. De acordo com Enig, para acontecer a inflamação, a velocidade de fornecimento de energia ao sistema reactivo pela fonte externa terá que igualar a velocidade de geração de energia característica da reacção química desse sistema (*vd.* Moore e Feng, 1995a, *vd.* Barzykin, 1992). Pode dizer-se, então, que o processo de ignição se dá basicamente em dois estágios (*vd.* Chow e Mohler, 1987, Makino, 2001): i) estágio de pré-aquecimento, onde a amostra é aquecida como um material inerte por uma fonte de energia externa; ii) estágio de reacção, governado pela reacção química que se desenvolve no volume de amostra aquecido no estágio anterior e em que ocorre a aceleração desta reacção até ao valor estacionário observado em autopropagação. Dado que, geralmente, a ignição se opera a partir da superfície da amostra, o aspecto relacionado com a quantidade de material envolvido na ignição é comumente contemplado utilizando a grandeza fluxo de energia de ignição (energia/(área-tempo)), em vez de velocidade de fornecimento de energia ou potência (energia/tempo), para caracterizar a energia cedida pela fonte externa.

É reconhecida a dificuldade de promover a iniciação em sistemas reactivos heterogéneos condensados, sendo necessário usar elevadas energias de ignição. De acordo com resultados de Barzykin (Barzykin, 1992, *vd.* Merzhanov, 1994), uma particularidade da iniciação das combustões autopropagadas de elevada temperatura, onde se enquadram as reacções termite, é a exigência simultânea de uma elevada energia de ignição por unidade de área e de um elevado fluxo de energia de ignição. As energias de ignição requeridas por estes sistemas são 1-2 ordens de grandeza mais altas do que as necessárias para a iniciação de sistemas energéticos com produtos predominantemente gasosos (propergóis, explosivos). Mais, os tempos de ignição da combustão naqueles apresentam uma dependência invulgarmente acentuada em relação ao fluxo de energia de ignição.

As dificuldades de ignição exibidas por muitas composições termite resultam em parte da sua elevada condutividade térmica, que proporciona que uma grande massa de material fora da zona crítica de ignição seja aquecida desnecessariamente, aumentando muito a energia necessária nesta etapa da combustão (Bickes *et al.*, 1996, Chow e Mohler, 1987). Por outro lado, a estabilidade química e física dos óxidos reagentes tem um efeito muito importante na inflamabilidade das misturas termite. Chernenko *et al.* (1988) estudou a inflamabilidade de misturas óxido de metal/alumínio, com base em ensaios de DTA e aquecimentos em forno (*vd.* Sec. 3.3.1), e classificou os óxidos em quatro classes consoante a estabilidade destes até 1100 °C: i) química e fisicamente estáveis; ii) quimicamente estáveis e fisicamente instáveis; iii) quimicamente instáveis, que se decompõem com libertação de oxigénio; iv) quimicamente instáveis, que oxidam para estados de oxidação superiores com consumo de oxigénio. Concluíram que as transformações químicas ou físicas que ocorreram nos óxidos de metal com o aquecimento tiveram um papel importante na ignição das misturas. Os óxidos da classe i),

onde se pode enquadrar o Fe_2O_3 , comportaram-se como inertes até ao momento da inflamação, tendo esta sido desencadeada por oxidação parcial do alumínio pelo oxigénio do ar. Para as misturas nesta classe, observaram que a temperatura de ignição diminuiu com o aumento da quantidade de alumínio, o que prova que é a partir do alumínio que se desencadeia a ignição. Concluíram ainda que o filme de alumina em torno das partículas de alumínio tem que fracturar para se dar a ignição. Depreende-se assim que a estabilidade do Fe_2O_3 até temperaturas elevadas torna a ignição das misturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ mais difícil. É necessário atingir temperaturas superiores a $\sim 1375^\circ\text{C}$ (*vd.* Tabelas 3.3-3.6; Sec. 3.3.1), pelo menos localmente, para que o Fe_2O_3 se decomponha em Fe_3O_4 e oxigénio e possa contribuir para a oxidação do alumínio. Além disso, a presença dos filmes de alumina que envolvem o alumínio são um factor que acresce a dificuldade de ignição, de acordo com o que se discutiu no Cap. 3.

A técnica mais usada para ignição de combustões no modo de autopropagação em sistemas heterogéneos condensados, designadamente em sistemas termite, é a ignição por onda de combustão (Barzykin, 1992, Moore e Feng, 1995a, Wang *et al.*, 1993), já referida na Sec. 1.3. Esta consiste na iniciação de uma mistura de transição ou de ignição, por contacto com um enrolamento de fio resistivo de tungsténio ou de uma liga níquel-crómio (nicrómio), instantaneamente aquecido por uma descarga capacitiva. O calor libertado pela onda de combustão desenvolvida na mistura de transição é o meio de ignição do sistema reactivo principal, que se encontra em contacto com aquela. Por vezes prescinde-se da mistura de transição e coloca-se o fio resistivo em contacto directo com o sistema principal.

Neste trabalho optou-se pela utilização da técnica de ignição descrita e seleccionou-se para mistura de transição, em cada ensaio, a própria mistura termite a experimentar, colocada de modo a encher o canal de ignição (*vd.* Fig. 4.4) e compactada manualmente. Estas opções foram tomadas atendendo às exigências de ignição do sistema em estudo, nomeadamente procurou ter-se: i) uma mistura de transição que assegurasse uma velocidade de fornecimento de energia à mistura principal idêntica à velocidade de geração de energia nesta mistura; ii) um elevado fluxo de energia de ignição para iniciar as misturas termite de transição; iii) massa volúmica intermédia da mistura de transição, para que a sua condutividade térmica não fosse demasiado elevada.

O sistema de ignição usado no presente trabalho era composto por um explosor, com descarga capacitiva até 100 V (*vd.* Fig. 4.8), e por um enrolamento de 1-2 cm de fio resistivo de nicrómio (diâmetro = 0.44 mm), ligado ao explosor por fios de cobre e introduzido no seio da mistura de transição. Quando uma diferença de potencial é aplicada às extremidades do fio resistivo fino, este é atravessado por um pulso de corrente eléctrica e, por efeito de Joule, atinge temperaturas muito elevadas, produzindo-se um plasma do metal em microssegundos (Sedoi *et al.*, 2003, Tepper *et al.*, 1998). O pulso cria um campo electromagnético que mantém o vapor do metal na forma de fio até que se atinja uma temperatura crítica em que o campo deixa de poder conter o vapor. Aí ocorre a explosão do fio e o circuito de descarga é interrompido. A temperatura na explosão do fio pode atingir 15 000 K (Tepper *et al.*, 1998). A transferência de calor do fio/plasma para a amostra dá-se sobretudo por condução e radiação, sendo estes os mecanismos mais importantes no estágio de pré-aquecimento deste processo de ignição; porém, a condução térmica é significativamente mais lenta do que o transporte por radiação, ocorrendo numa escala de milissegundos (Lee, 1998).

Para que a ignição ocorresse sem falhas nos ensaios de combustão, testaram-se previamente vários valores de potenciais de descarga. Utilizou-se a mistura T100 para esse fim, por ser aquela com menos alumínio e, logo, a mais difícil de inflamar (de acordo com Chernenko *et al.*, 1988). Nestes

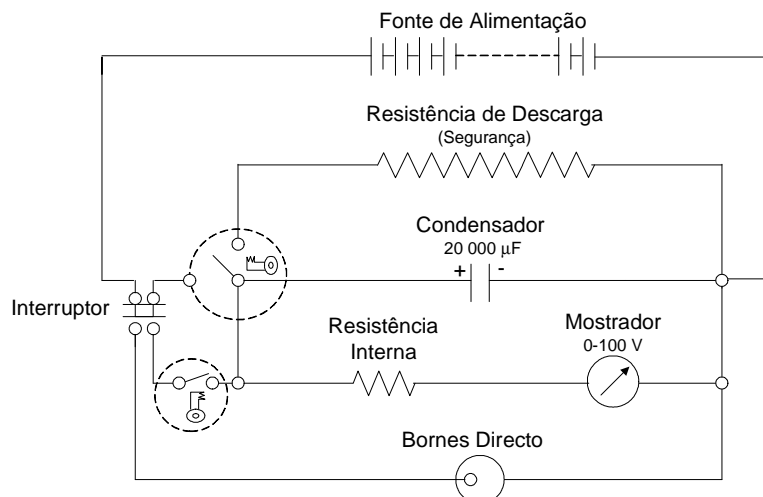


Figura 4.8 Esquema do circuito eléctrico do explosor.

testes observou-se que, abaixo de 50 V, nunca ocorreu a ignição da mistura. Entre 50 e 90 V, a ignição ocorreu sempre que o fio resistivo estava colocado no seio da mistura, e apenas esporadicamente quando este estava à sua superfície. Com 100 V foi possível promover sempre a ignição imediata da mistura com qualquer extensão de contacto entre o fio e esta. Dado que a área de contacto entre o fio e a mistura pode sofrer redução por dispersão das partículas no instante da explosão do fio, utilizou-se uma diferença de potencial de 100 V em todas as experiências de combustão.

Para avaliar a energia descarregada pelo condensador e a energia e potência dissipadas no fio resistivo, realizaram-se descargas capacitivas nas mesmas condições das experiências mas com o fio resistivo ao ar ambiente. A intensidade de corrente eléctrica que atravessou o fio resistivo após cada descarga mediu-se junto a este, nas extensões de fio de cobre, recorrendo a um medidor *Pearson 411* (*Pearson Electronics*) com saída de 0.1 V/A. O sinal deste foi monitorizado num osciloscópio *HP 54600 B* (100 MHz, 1 MΩ, ~ 13 pF, 400 V máx.), o qual possuía uma interface de armazenamento de sinal *HP 54657 A* que se encontrava ligada a um computador com o *software* de apoio *HP 34810 B Benchlink Scope* (HP, 1996). A Fig. 4.9 apresenta um resultado típico destas medidas.

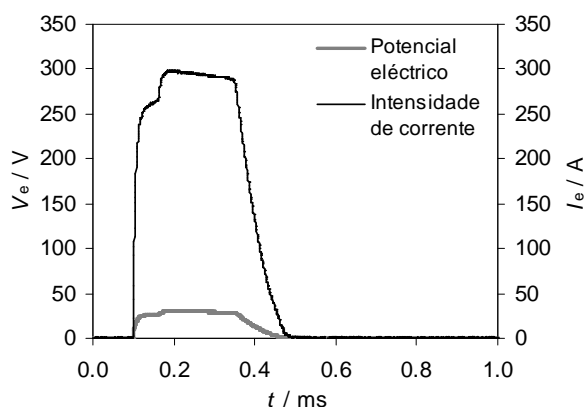


Figura 4.9 Potencial eléctrico e intensidade de corrente eléctrica característicos das descargas capacitivas efectuadas com o fio resistivo de nícrómio ao ar. O início da subida do sinal corresponde ao instante da descarga do condensador.

A energia máxima que o condensador pode descarregar equivale à energia nele armazenada e pode ser dada por (Bessonov, 1977, Hughes, 1972, Jarman *et al.*, 2003, Smallwood, 1991):

$$E_C = C \int_0^{V_e} V_e dV_e = \frac{CV_e^2}{2} \quad (4.1)$$

onde C é a capacidade do condensador e V_e o potencial eléctrico com que é carregado. O condensador, com capacidade de 20 000 μF , foi sempre carregado até 100 V, obtendo-se uma energia armazenada de 100 J. Dado que nas experiências realizadas as descargas foram interrompidas pela explosão do fio, a energia descarregada foi apenas uma parte da anterior. Esta pode calcular-se considerando um limite inferior no integral da Eq. 4.1 igual ao valor de voltagem indicado no explosor após a descarga.

Quando ocorre a explosão do fio resistivo, pode considerar-se que quase toda a energia descarregada no circuito pelo condensador é libertada na resistência do fio durante o pulso de corrente eléctrica, isto é, a eficiência de conversão da energia eléctrica para térmica é aproximadamente 100 % (Sedoi *et al.*, 2003). Assim, a energia e potência dissipadas pelo fio podem obter-se pelas Eqs. 4.2 e 4.3, respectivamente (Bessonov, 1977, Hughes, 1972, Jarman *et al.*, 2003, Sedoi *et al.*, 2003, Smallwood, 1991). Nestas, I_e é a intensidade de corrente eléctrica registada (*vd.* Fig. 4.9), R_e é a resistência eléctrica do fio resistivo e t é o tempo em que decorre o pulso de corrente.

$$E_{\text{fio}} = \int_0^t V_e(t) I_e(t) dt = \int_0^t I_e^2(t) R_e dt \quad (4.2)$$

$$P_{\text{fio}} = \frac{E_{\text{fio}}}{\int_0^t dt} \quad (4.3)$$

A resistência do fio é dependente da temperatura deste, a qual sobe apreciavelmente durante a descarga. Portanto, não é independente do tempo que decorreu após a descarga. A Eq. 4.4 traduz uma dependência simplificada e de proporcionalidade directa entre a resistência e a temperatura de um fio, válida apenas para pequenas gamas de temperatura (Figueiredo *et al.*, 1993, Hughes, 1972).

$$R_e^T = R_e^{20^\circ\text{C}} [1 + \alpha_T (T - 20)] = \frac{\rho_e^{20^\circ\text{C}} L}{A_{\text{sr}}} [1 + \alpha_T (T - 20)] \quad (4.4)$$

Nesta equação, T representa a temperatura, α_T é o coeficiente de temperatura do material do fio resistivo, e ρ_e , L e A_{sr} são a resistividade eléctrica, o comprimento e a área de secção recta do fio, respectivamente. Apesar do valor do coeficiente de temperatura para o nícrómio se encontrar na literatura ($\alpha_T = 0.00017 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; Figueiredo *et al.*, 1993, Kuphaldt, 2003), usou-se o valor de resistência a 20 $^\circ\text{C}$ para o cálculo da energia dissipada no fio, uma vez que: i) não foi medida a variação de temperatura do fio com o tempo; ii) a temperatura do fio durante a descarga ultrapassou largamente o limite da gama de validade do valor do coeficiente de temperatura tabelado, que é cerca de 100 $^\circ\text{C}$; iii) o coeficiente de temperatura do nícrómio é particularmente baixo, logo a sua resistência varia

muito pouco com a temperatura. No cálculo da resistência do fio de nícrômio a 20 °C usou-se uma resistividade igual a $1.1 \mu\Omega\cdot\text{m}$ (Figueiredo *et al.*, 1993, Kuphaldt, 2003), um comprimento médio de fio de 1.5 cm e o diâmetro da secção recta do fio indicado anteriormente. O valor obtido foi 0.109Ω .

Na Fig. 4.10 apresentam-se a energia e a potência dissipadas no fio resistivo em função da energia libertada pelo condensador, para as descargas capacitivas sobre o fio de nícrômio ao ar. Conclui-se que a energia libertada pelo condensador foi apenas cerca de metade da energia armazenada e não existe uma relação inequívoca entre aquela e a energia dissipada no fio, variando muito pouco esta última. O padrão de variação da potência dissipada é próximo do observado para a energia dissipada, o que era de esperar, pois a primeira depende directamente da segunda e o intervalo de tempo até à explosão do fio foi sempre idêntico. Os valores médios e respectivas incertezas calculados para estas experiências encontram-se na Tabela 4.3. A duração do pulso de corrente está em concordância com a gama indicada por van der Heijden *et al.* (2006) para descargas eléctricas em circuitos com resistências em série de cerca de $10 \text{ k}\Omega - 0.1\text{-}1 \text{ ms}$. As ordens de grandeza das energias envolvidas na ignição das misturas termite serão idênticas às presentes na Tabela 4.3, uma vez que o processo de explosão do fio, devido à sua celeridade, não deverá apresentar uma dependência significativa em relação à constituição do meio envolvente. Para obter um fluxo de energia de ignição médio, dividiu-se o valor médio da potência dissipada no fio pela área de transferência de calor do fio para a envolvente (área lateral de um cilindro longo com diâmetro e comprimento iguais aos do fio). O valor obtido foi $0.29 \text{ GJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ e é muito superior aos valores típicos apresentados por Barzykin para a ignição de termites – $0.4\text{-}4 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (vd. Merzhanov, 1994), o que significa que, neste trabalho, as energias aplicadas para ignição das misturas são excessivas.

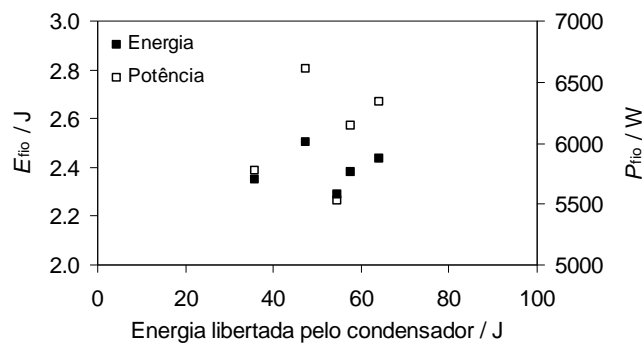


Figura 4.10 Energias e potências dissipadas pelo fio de nícrômio para a envolvente em função da energia libertada na descarga do condensador. Conjunto de cinco experiências concordantes.

Tabela 4.3 Caracterização energética do sistema de ignição da combustão autopropagada das misturas termite: valores médios de cinco experiências concordantes de descarga capacitiva sobre um fio resistivo de nícrômio ao ar.

Energia descarregada pelo condensador (J)	Intervalo de tempo do pulso de corrente (ms)	$\int_0^t I_c^2 dt$ ($\text{A}^2\cdot\text{s}$)	E_{fio} (J)	P_{fio} (kW)
51.9 ± 13.3	0.394 ± 0.019	$22.03 \pm 0.95^{(a)}$	2.4 ± 0.1	6.1 ± 0.5

(a) Integral estimado com a regra dos trapézios, sendo o erro inerente a este cálculo da ordem de $10^{-7}\text{-}10^{-5} \text{ A}^2\cdot\text{s}$.

Com o sistema e condições de ignição descritos foi possível promover, sem falhas, a inflamação das misturas termite em todos os provetes montados para as experiências de combustão autopropagada. Nestas ignições registou-se apenas a diferença de potencial da descarga capacitiva. As médias das energias descarregadas para o fio resistivo em cada mistura apresentam-se na Tabela 4.4. Pode observar-se que a incerteza é muito elevada, o que se deve a uma variabilidade significativa da diferença de potencial nas descargas. Não se pode, por isso, inferir nenhuma relação entre a energia descarregada pelo condensador e a composição da mistura termite onde está inserido o fio resistivo, o que reforça a ideia da quase independência do processo de descarga relativamente ao meio envolvente do fio. Agrupando os resultados de todas as misturas no mesmo confinamento (*vd.* Tabela 4.4), a incerteza da média diminui para cerca de metade devido ao aumento do número de dados. Neste caso, conclui-se que existe uma tendência notória para que as energias descarregadas pelo condensador quando a amostra está sobre o confinamento de aço sejam maiores do que no caso do confinamento de PVC. Uma justificação plausível para esta diferença é a hipótese de transferência de carga eléctrica através das partículas de alumínio para o confinamento metálico, o qual descarrega para a terra, e/ou a hipótese de migração de cargas do fio resistivo para a periferia metálica da amostra por efeito de gaiola de Faraday (Wikimedia, 2006). O valor médio global da energia descarregada pelo condensador em todas as ignições efectuadas foi 60 ± 7 J. Este valor é um pouco superior ao obtido nas descargas sobre o fio resistivo ao ar, mas é próximo deste, como se esperava. Em estudos de ignição, por descarga capacitiva, da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ com reagentes de tamanho nanométrico, van der Heijden *et al.* (2006) obtiveram energias de descarga da ordem de unidades de joule, demonstrando novamente que as energias de ignição usadas no presente trabalho poderão ser excessivas.

Tabela 4.4 Médias das energias descarregadas pelo condensador (em J) nas ignições das combustões autopropagadas das misturas termite.

T100	T112	T127	T142	T159	Todas as misturas
Confinamento aço/PMMA:					
68 ± 32	68 ± 23	63 ± 20	58 ± 22	83 ± 18	69 ± 8
Confinamento PVC/PMMA:					
39 ± 24		70 ± 23		40 ± 20	48 ± 12

É importante observar que a energia efectivamente usada para promover a reacção durante o processo de ignição é apenas uma parte da energia dissipada pelo fio de nícrmio. Assim sendo, a mesma energia dissipada pelo fio poderá não conduzir à mesma inflamabilidade da mistura energética, como mostraram experimentalmente Carpenter e Davies (1958). Poder-se-ia obter uma estimativa da energia absorvida pela mistura reagente utilizando a Eq. 4.2, se se identificasse, através de fibras ópticas, o instante em que se inicia a reacção química (Jarman *et al.*, 2003). Esta estimativa, ainda assim, estaria sobredimensionada dado que não contemplaria as perdas para a envolvente. Conforme se percebe das revisões de Barzykin (1992), Moore e Feng (1995a) e Wang *et al.* (1993), até 1995 apenas Chow e Mohler (1987), recorrendo à ignição induzida por laser, tentaram investigar a iniciação da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ colocando o enfoque na mistura. O objectivo era obter o perfil de temperatura da amostra durante a ignição, com base na monitorização espacial e temporal da intensidade de radiação

infravermelha emitida por esta. Os perfis recolhidos para várias potências do laser (5-45 W) permitiriam quantificar o calor absorvido pela amostra e a temperatura e o tempo em que se dava a transição do estágio de pré-aquecimento para o estágio de reacção em função da energia cedida pelo laser, possibilitando a definição de modelos para o processo de ignição. Esta medida de infravermelho foi aplicada com sucesso aos sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}$ e Ti/B , mas os resultados com a mistura $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ foram erráticos devido à ineficiência do sensor na presença da fuligem e dos produtos voláteis que se libertaram. Os autores referidos determinaram ainda assim algumas características da ignição desta termite, como a sensibilidade e o tempo de ignição, que serão usadas para fins comparativos mais adiante neste capítulo. Recentemente, Dreizen *et al.* (2005) utilizaram um método afim do anterior, mas mais limitado. Aplicaram-no a misturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ activadas mecanicamente. As partículas de um reagente tinham tamanho de 1-100 μm e inclusões de tamanho nanométrico do outro reagente. No método citado, reveste-se um filamento de metal ou carbono com a termite e aquece-se este por via eléctrica de forma controlada. Regista-se a temperatura do filamento durante o aquecimento através de um pirómetro óptico focado numa parte não revestida daquele. Um fotodíodo recebe a intensidade de radiação da amostra e permite detectar o instante da ignição. A temperatura obtida no pirómetro nesse instante corresponde à temperatura de ignição, isto é, à temperatura de transição do estágio de pré-aquecimento para o estágio de reacção. Usando várias velocidades de aquecimento do filamento pode avaliar-se, em termos relativos, a energia de activação da ignição. Estes autores obtiveram temperaturas de ignição de cerca de 1000 K para o sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ em atmosfera de ar.

Por fim, de referir ainda um trabalho de Menon *et al.* (2004) em que foi estudada a ignição, por fio resistivo aquecido, de nanocompósitos $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, nos quais um filme de alumínio com 25 nm de espessura se encontrava embutido numa matriz de nanofios de óxido com ~ 50 nm de diâmetro. A densidade da matriz era $\sim 10^{10}$ fios $\cdot\text{cm}^{-2}$. Os autores concluíram que a ignição se dava desde que a temperatura do fio resistivo fosse superior a ~ 410 °C, não dependendo a temperatura de combustão da temperatura do fio a partir deste valor. Estes resultados mostram que um excesso de energia cedida na ignição não se traduz numa alteração do processo de combustão autopropagada, o que deixa antever que o excesso de energia de ignição utilizado nas experiências do presente trabalho não afectará as características da autopropagação. Mostram também, comparando a temperatura anterior com a obtida por Dreizen *et al.* (2005), que a utilização de reagentes de tamanho nanométrico pode reduzir as dificuldades inerentes à ignição da termite, mesmo sendo um dos reagentes muito estável.

4.1.3 Medida da Temperatura de Combustão

A temperatura de combustão é uma característica central das reacções autopropagadas de elevada temperatura. As condições e padrões da frente de propagação, a conversão química e mecanismo da reacção, a composição e estrutura dos produtos dependem do seu valor.

Nos sistemas em que os produtos da combustão se podem prever, é possível calcular a temperatura de combustão adiabática por um balanço entálpico global e por minimização da energia livre de Gibbs do sistema, considerando o sistema isolado e equilíbrio termodinâmico dos produtos da reacção. Muitas vezes usa-se esta temperatura calculada para caracterizar termicamente certos sistemas reactivos onde a medição da temperatura é difícil devido às condições extremas existentes.

Experimentalmente, identifica-se a temperatura de combustão como a temperatura máxima atingida durante o processo, sendo esta retirada de termogramas de combustão (Merzhanov, 1994). Podem obter-se termogramas da combustão, isto é, perfis de temperatura da onda de combustão, através de dois métodos: os termopares ou microtermopares, aplicáveis até temperaturas próximas de 3000 K, e as técnicas de espectroscopia óptica em tempo real, com maior ênfase de aplicação para temperaturas superiores a 2000 K (Merzhanov, 1994, 1997, Merzhanov e Sytshev, 2001, Shteinberg e Knyazik, 1992). Por estas vias mede-se a variação de temperatura em função do tempo num ou em vários pontos da amostra, podendo o perfil de temperatura obtido ser transformado numa função do espaço da amostra se a onda de combustão se deslocar com velocidade uniforme. Os termogramas podem revelar a estrutura da onda de combustão (espessura da zona de reacção, conversão nesta zona, tempos e velocidades de aquecimento/arrefecimento, *etc.*) e outros aspectos, como transformações de fase, alteração do mecanismo de reacção ou instabilidades/oscilações na velocidade da frente de combustão.

De entre as combustões autopropagadas, as combustões de termites são as que originam maiores temperaturas de combustão. À pressão atmosférica, a temperatura de combustão nestes sistemas atinge facilmente 3000 K, e sob pressão elevada (> 10 MPa), com a vaporização e dissociação dos compostos suprimidas, calculam-se valores da ordem de 5500 K (Merzhanov, 1994). As condições severas de temperatura justificam a escassez de dados experimentais relativos a esta variável do processo para sistemas termite, pois surgem dificuldades consideráveis na sua medida. Ainda assim, neste trabalho envidaram-se esforços para obter dois termogramas em cada ensaio de combustão radial, recorrendo a termopares especiais para temperaturas ultra-elevadas. Estabeleceu-se também uma colaboração com um laboratório alemão para obter as temperaturas de combustão da termite por espectroscopia óptica. Descrevem-se, de seguida, as características destes sistemas de medição de temperatura.

Medida da Temperatura de Combustão Utilizando Termopares

Os termopares são constituídos por dois fios metálicos diferentes, unidos em dois pontos – junções de medida (ou quente) e de referência (ou fria), de modo a formar um circuito fechado. O funcionamento dos termopares baseia-se no efeito de Seebeck (1821): uma diferença de temperatura entre as junções gera uma diferença de potencial ou força electromotriz (*f.e.m.*) entre elas, que promove uma corrente eléctrica no circuito (Jones, 1974, Wightman, 1972). Este efeito termoeléctrico foi estudado depois por Peltier e Thomson que concluíram que: i) se uma corrente eléctrica circula na junção de dois metais, há absorção ou libertação de calor conforme a direcção da corrente, sendo a quantidade calor proporcional à intensidade da mesma; logo, a intensidade da corrente estabelecida num termopar pela absorção e libertação de calor nas junções quente e fria, respectivamente, é proporcional à diferença de temperatura destas – efeito de Peltier; ii) uma diferença de temperatura entre as extremidades de um condutor homogéneo gera uma força electromotriz devida à mobilidade dos electrões da zona mais quente para a mais fria, a qual é proporcional à diferença de temperatura – efeito de Thomson (Jones, 1974, Wightman, 1972). A combinação destes dois efeitos resulta numa dependência quadrática da *f.e.m.* em relação às temperaturas das junções do termopar ($T_{j,\text{quente}}$ e $T_{j,\text{fria}}$):

$$f.e.m. = a_1 (T_{j,\text{quente}} - T_{j,\text{fria}}) + a_2 (T_{j,\text{quente}}^2 - T_{j,\text{fria}}^2), \quad (4.5)$$

sendo a_1 e a_2 constantes que dependem dos metais usados.

Em cada experiência de combustão radial mediu-se a variação da temperatura com o tempo em dois pontos da amostra. Estes estavam localizados sobre um semidiâmetro da amostra e nos raios 10 e 20 mm, de acordo com a Fig. 4.4 (vd. Sec. 4.1.1). O sistema de medição de temperatura era composto por: dois termopares de tungsténio/rénio, um amplificador, um osciloscópio e um computador.

Os termopares usados neste trabalho eram do tipo C, da marca *Omega*, e os seus dois fios eram constituídos por ligas W-5%Rh e W-26%Rh e não possuíam bainha de protecção. Adquiriram-se termopares sem bainha para minimizar o tempo de resposta e permitir a reconstrução da junção de medida para utilizar cada termopar em várias experiências. Encontram-se disponíveis no mercado diâmetros dos fios dos termopares usados entre 76 e 500 μm , mas a gama de medida de temperatura é mais restringida na parte superior para os diâmetros menores que 250 μm . Um menor diâmetro do fio conduz a temperaturas medidas de natureza mais local, uma vez que o diâmetro da junção de medida se aproxima mais da escala de tamanho das partículas dos reagentes. Tendo isto em consideração e a elevada temperatura atingida na combustão da termite, seleccionou-se o diâmetro de 250 μm . O modelo escolhido (*T5R-010-12*) permite medir temperaturas na gama 0-2320 $^{\circ}\text{C}$ em operação normal e até 2760 $^{\circ}\text{C}$ (3033 K) em exposições de curta duração, com um erro relativo máximo de $\pm 1\%$. A relação entre a *f.e.m.* gerada no termopar seleccionado e a temperatura da sua junção de medida, quando a junção de referência se encontra a 0 $^{\circ}\text{C}$, encontra-se na literatura em tabelas de referência (Croarkin *et al.*, 1993). Estes dados foram fornecidos também pelo fabricante. Ajustou-se uma função polinomial aos dados tabelados, colocando em abcissa a variável medida e não a temperatura (vd. Fig. 4.11), para simplificar o tratamento dos resultados. Utilizou-se um polinómio de grau três, pois foi o polinómio de menor grau em que se obteve um coeficiente de correlação unitário.

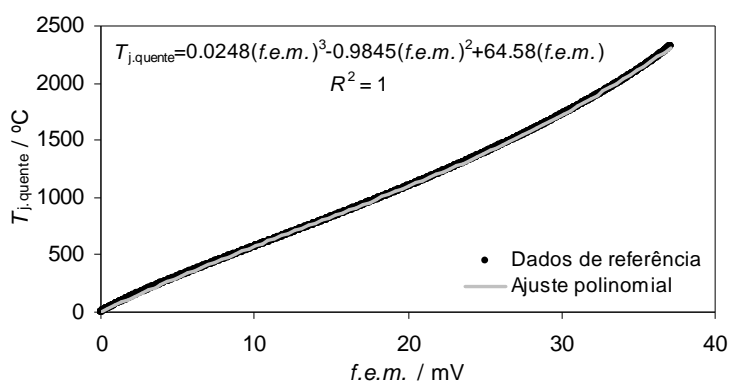


Figura 4.11 Função de calibração para os termopares de tungsténio/rénio do tipo C, considerando que a junção de referência se encontra a 0 $^{\circ}\text{C}$.

Uma vez que as ligas usadas nos fios do termopar não eram muito dissemelhantes, a *f.e.m.* gerada por grau de temperatura (sensibilidade) era baixa. Usou-se, então, um amplificador de sinal, montado no LEDAP, com oito canais independentes de amplificação. Cada canal possuía o componente de amplificação propriamente dito – amplificador *AD595AQ* – e uma resistência variável *TRIMPOT 3006P 25_3* de 25 k Ω . O componente *AD595AQ* acomoda num *chip* um amplificador linear e um sistema de compensação de junção fria, com referência de 0 $^{\circ}\text{C}$, para um termopar standard (AISI) do tipo K (Analog Devices, 1999). Isto significa que o amplificador foi pré-calibrado de modo a que o sinal de saída amplificado de um termopar do tipo K com as junções de referência e de medida à

temperatura ambiente seja equivalente à *f.e.m.* amplificada gerada por uma diferença de temperatura entre 0 °C e a temperatura ambiente nas junções desse termopar. Porém, os termopares usados neste trabalho não eram do tipo K e, por isso, optou-se por regular as resistências variáveis dos canais utilizados de forma a anular a compensação de junção fria dos amplificadores. Procurou-se assim ter uma *f.e.m.* nula quando as junções de referência e de medida se encontravam à temperatura ambiente, o que equivale a ter temperatura de referência igual à temperatura ambiente. A temperatura do laboratório foi medida em todas as calibrações e ensaios para possibilitar a transformação da *f.e.m.* medida para uma *f.e.m.* com referência de 0 °C e a utilização da curva de calibração da Fig. 4.11.

Os sinais obtidos à saída do amplificador foram monitorizados, armazenados e tratados com recurso ao osciloscópio, interface de armazenamento e *software* descritos na Sec. 4.1.2. De referir que o osciloscópio tinha dois canais de entrada de sinal, o que permitiu a aquisição do sinal dos dois termopares em simultâneo. Possuía também vários modos de controlar o arranque do sinal, sendo um deles por estímulo externo através de dois bornes de disparo (bornes de *trigger*).

O sistema de medida de temperatura foi calibrado de forma a obter a relação linear da amplificação para cada canal utilizado do amplificador. Para isso, usou-se uma placa de aquecimento e regulou-se a sua temperatura sucessivamente para: 100, 150, 200, 250 e 290 °C. Adquiriram-se os sinais amplificados dos dois termopares do tipo C nestas temperaturas, utilizando uma configuração das ligações (termopares/canais do amplificador/canais do osciloscópio) e escalas de medida no osciloscópio (2 V/divisão; 200 ms/divisão) idênticas às das experiências de combustão. Mediu-se a temperatura estacionária da placa de aquecimento em cada patamar com um termómetro digital *Lutron TM-902C*, baseado num termopar do tipo K e com resolução de 1 °C. A *f.e.m.* de entrada em cada canal do amplificador, correspondente à *f.e.m.* gerada em cada termopar do tipo C, foi obtida por: {*f.e.m.* lida na Fig. 4.11 para a temperatura medida pelo termómetro digital} – {*f.e.m.* lida na Fig. 4.11 para a diferença de temperatura entre 0 °C e a temperatura ambiente}. Efectuaram-se 5 sessões de calibração em vários dias e horas, e realizaram-se 4 amostragens por sessão para cada patamar de temperatura em cada canal. O valor da *f.e.m.* amplificada de cada amostragem obteve-se pela média da *f.e.m.* amplificada no intervalo de tempo amostrado pelo osciloscópio (2 s). A temperatura ambiente durante a calibração do amplificador foi 19 ± 1 °C. Os resultados da calibração, tratados com o *software STATISTICA 6* (Statsoft, 2003), encontram-se na Fig. 4.12. Observa-se que o amplificador tem resposta linear, esperando-se, de acordo com os dados do fabricante, que a linearidade se mantenha para voltagens mais elevadas. O aumento da variabilidade dos dados com a temperatura teve origem na maior diferença entre as temperaturas da placa e ambiente, que causou variações locais de temperatura mais significativas. Os declives das rectas de calibração são próximos e um pouco abaixo do valor indicado pelo fabricante – 247.3 (Analog Devices, 1999). A mínima variação de *f.e.m.* detectável no osciloscópio com a escala usada é de 62.5 mV, logo as ordenadas na origem das rectas, sendo da ordem deste valor, podem considerar-se nulas.

Relativamente aos ensaios de combustão, os termopares foram introduzidos nas perfurações da tampa de PMMA efectuadas para esse efeito (*vd.* Sec. 4.1.1), de modo a ficarem com a junção de medida no seio da amostra, e foram colados à tampa com uma cola forte instantânea. Encontravam-se ligados ao amplificador, e o sinal amplificado em função do tempo decorrido após o disparo de ignição foi medido pelo osciloscópio e adquirido pelo computador para processamento dos resultados. A sincronização entre o disparo de ignição e o arranque da medida do osciloscópio foi conseguida

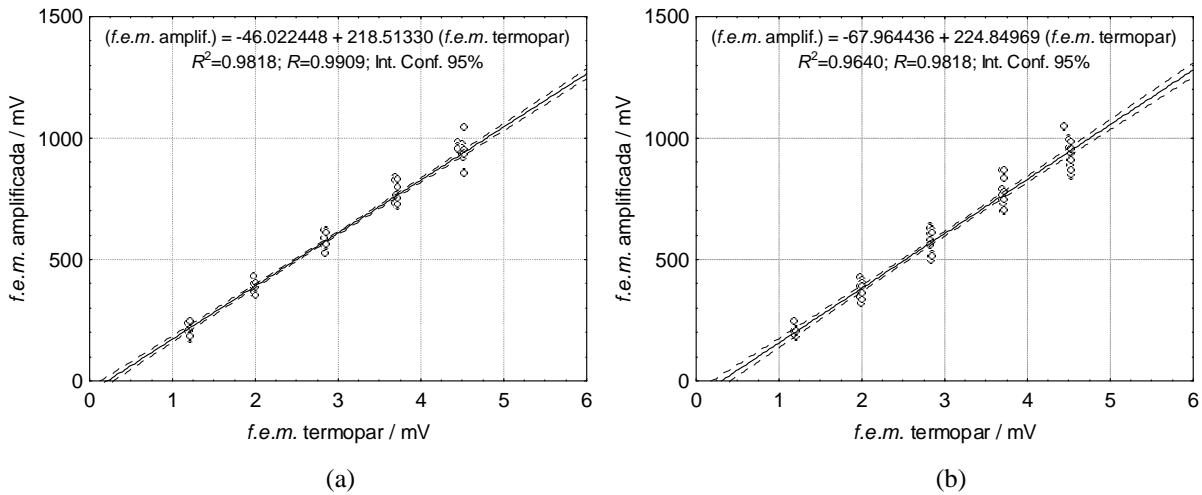


Figura 4.12 Funções de calibração dos canais do amplificador onde se ligaram os termopares do tipo C:

(a) termopar 1 e (b) termopar 2, de acordo com a numeração da Fig. 4.4.

ligando as extremidades de um fio longo de cobre aos bornes de *trigger* do osciloscópio, e enrolando este fio em volta de um dos fios de ligação dos bornes do explosor ao fio de nícrômio, de modo a formar uma bobine de indução. Os bornes de *trigger* do osciloscópio tinham activada uma resistência interna de 50Ω . No instante em que se faz o disparo da ignição, começa a passar corrente eléctrica no fio ligado aos bornes do explosor, a qual induz uma corrente na bobine de fio enrolado em volta daquele. A corrente induzida percorre o fio até ao osciloscópio e provoca o arranque da medida quase em simultâneo com o disparo do explosor. Definiu-se um valor mínimo de 50 mV de tensão aos bornes de *trigger* do osciloscópio para evitar arranques provocados por induções parasitas.

A Fig. 4.13 apresenta um exemplo do registo obtido pelo sistema de medida de temperatura nas experiências de combustão. Através das funções de calibração dos canais do amplificador e dos termopares do tipo C calcularam-se as temperaturas correspondentes à *f.e.m.* registada. Definiu-se a temperatura de combustão como a temperatura máxima de cada termograma. Estimaram-se também as velocidades de aquecimento e de arrefecimento do processo de combustão. O intervalo de tempo entre os inícios da subida dos sinais dos dois termopares foi usado para calcular uma velocidade média de propagação da frente de combustão, que é válida na secção linear de 10 mm entre os termopares.

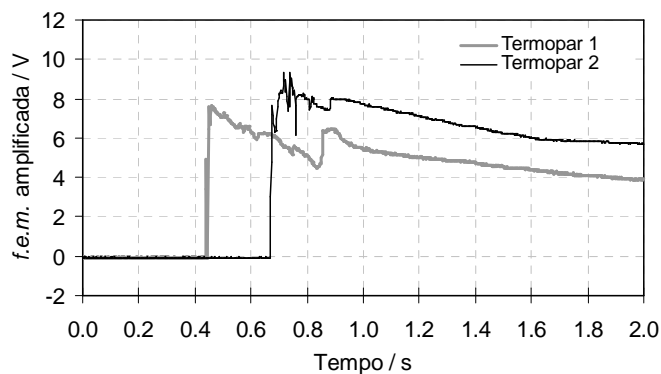


Figura 4.13 Exemplo do registo do sinal dos termopares amplificado.

Combustão da mistura T127 com confinamento PVC/PMMA.

Os termopares são instrumentos de medida intrusivos e estão, geralmente, sujeitos a muitas fontes de erro, as quais dependem muito da configuração de operação. A preparação dos termopares, a calibração do sistema de medida e a instalação dos termopares no meio de medida são operações que podem eliminar, quando executadas correctamente, muitas destas fontes (Zanotti *et al.*, 1998). Neste trabalho identificaram-se algumas fontes de erro ou de variabilidade na medida da temperatura e todos os procedimentos de preparação, calibração e instalação dos termopares foram no sentido de tentar minimizar o seu efeito, nomeadamente: i) calibrou-se a amplificação do sinal com os componentes do sistema de medida de temperatura ligados de modo semelhante à configuração usada nos ensaios de combustão; ii) montou-se a junção de medida dos termopares sempre do mesmo modo e de forma a assegurar bom contacto entre os fios do termopar; iii) colou-se o termopar à tampa de PMMA para que não saltasse com a passagem da onda de combustão; iv) evitou-se o contacto entre os fios do termopar para além da junção de medida; v) verificou-se sempre a continuidade eléctrica do sistema antes de cada ensaio; vi) colocou-se a junção de medida dos termopares no seio da mistura e, no caso do confinamento aço/PMMA, de forma a não tocar no aço; a pequena espessura de amostra dificultou muito esta tarefa; vii) mediu-se sempre a temperatura ambiente do laboratório.

Apesar dos cuidados referidos existem factores incontrolláveis numa medida deste tipo, em especial com o sistema reactivo usado e a forma de amostra escolhida. Por exemplo, os reagentes e produtos da reacção termite estudada incluem elementos metálicos, os quais, pela sua boa condutividade eléctrica, podem originar interferências eléctricas entre os dois termopares. Estas interferências ocorreram em muitos registos das experiências com o confinamento aço/PMMA, sobretudo após a passagem da onda de combustão pelo segundo termopar. A causa da interferência é o contacto através dos produtos fundidos da reacção, que formam um meio homogéneo condutor entre os termopares e entre estes e o confinamento. Tudo indica que o circuito preferencial dos electrões terá sido de um termopar para o confinamento e depois deste para o outro termopar, sempre através dos produtos, uma vez que a interferência não se detectou no caso do confinamento PVC/PMMA. Os produtos fundidos também podem solidificar sobre as junções de medida dos termopares e provocar alterações na medida, dado que os termopares passam a estar mais isolados do meio reaccional. Outro exemplo é a extensão de contacto reagentes-termopar, que pode ser baixa pela natureza heterogénea da mistura termite e pelo orifício de 1 mm de diâmetro que se abriu na amostra. Este orifício, além disso, causa uma descontinuidade no meio reaccional que pode conduzir a alterações da propagação e da temperatura no local. A presença dos termopares tem o mesmo efeito. Também a oxidação da junção de medida dos termopares pode influenciar os resultados, pois a curva de calibração não descreve essa condição. Um outro exemplo é a fusão da superfície interna do PVC, que pode provocar a atenuação da temperatura medida; uma vez que não havia o problema de interferência eléctrica no caso do confinamento PVC/PMMA, as perfurações foram sempre feitas até à parede do PVC e a junção de medida do termopar terá ficado, por vezes, no final do furo e isolada com PVC fundido. Isto poderá justificar alguns perfis atenuados que se obtiveram nas experiências com este confinamento. Pode ainda referir-se a posição da junção de medida do termopar nas misturas em termos de profundidade, que certamente variou de provete para provete. Dado que a espessura das amostras era muito reduzida, estas variações podem corresponder a alterações significativas da temperatura medida.

Efectivamente observou-se uma variabilidade muito elevada dos registos da *f.e.m.* para as mesmas condições experimentais, tanto ao nível dos valores máximos da voltagem como no perfil das

curvas obtidas. Pensa-se que o que determinou este comportamento foi a elevada sensibilidade dos termopares a variações de microescala, resultante do facto de serem finos e não possuírem bainha de protecção. Esta elevada sensibilidade torna mais influentes os factores referidos no parágrafo anterior. De acrescentar que a temperatura ambiente nas experiências de combustão variou entre 15 e 20 °C, com uma média de 17 ± 0 °C. A diferença de temperatura ambiente entre as experiências de calibração do amplificador e as de combustão pode ter originado desvios nas temperaturas obtidas da ordem de alguns graus. No entanto, esta fonte de erro não teve preponderância nos resultados, tendo em conta a variabilidade da medida observada (de acordo com resultados apresentados na Sec. 4.3.2).

Medida da Temperatura de Combustão por Espectroscopia Óptica

Para comparar as temperaturas de combustão obtidas pelo método anterior com as obtidas por uma técnica de medida diferente, estabeleceu-se uma colaboração com o Dr. Volker Weiser do departamento *Energetische Systeme und Sicherheitstechnik* do *Fraunhofer Institut für Chemische Technologie* (ICT; em Pfinztal – Berghausen), que culminou numa publicação conjunta (Durães *et al.*, 2006b). Esta colaboração aconteceu no âmbito do projecto europeu *WEAG THALES CEPA JP14.9*, no qual Portugal foi representado pelo LEDAP. Weiser e colaboradores obtiveram a temperatura de combustão de misturas termite semelhantes às deste trabalho, com base em medidas de espectroscopia óptica. Segue-se uma explicação dos fundamentos deste tipo de técnicas de medida da temperatura.

De acordo com a teoria quântica de Planck, quando um átomo ou molécula recebem energia térmica, um ou mais dos seus electrões ascendem a estados de energia mais elevada e, ao regressarem ao seu estado fundamental, emitem um fotão – quantum da radiação electromagnética (Schunck, 1983b). Para cada átomo existe um número limitado de estados de energia discretos e as energias de transição determinam as frequências dos fotões emitidos ou absorvidos. Estas frequências ou linhas espectrais são características do átomo em questão. No caso de corpos complexos, por exemplo nos sólidos, há efeitos de interacção adicionais que causam o alargamento das linhas e a sua sobreposição, sendo a energia emitida caracterizada por um espectro contínuo de frequências ou de comprimentos de onda de radiação (comprimento de onda = velocidade da luz no vácuo/frequência). Todos os corpos com temperatura superior a 0 K emitem energia por radiação electromagnética, a qual aumenta de intensidade com a temperatura do corpo e não requer meio de propagação. Esta radiação torna-se aparente quando o corpo exhibe luminosidade típica da gama de comprimentos de onda do visível, assumindo esta diversas cores em função do comprimento de onda dominante. No entanto, uma grande parte da radiação térmica é emitida na região do infravermelho (Speyer, 1994).

O emissor de radiação térmica ideal é o corpo negro. Este absorve toda a radiação que nele incide, a sua radiação é isotrópica e, para uma dada temperatura, emite a quantidade máxima possível de radiação térmica. A potência radiante monocromática de um elemento de área de corpo negro a uma temperatura definida é uma função do comprimento de onda dada pela lei de Planck da radiação (vd. Eq. 4.6; c_0 – velocidade da luz no vácuo; h – constante de Planck; λ – comprimento de onda da radiação; k_B – constante de Boltzmann; T – temperatura); a Fig. 4.14 ilustra esta função para várias temperaturas (Schunck, 1983b, Speyer, 1994). O deslocamento dos máximos das curvas para menores comprimentos de onda quando a temperatura do corpo aumenta – curva a tracejado na Fig. 4.14 – pode ser obtido pela lei do deslocamento de Wien, de acordo com a Eq. 4.7, onde b_W é a constante de dispersão de Wien (Schunck, 1983b, Speyer, 1994). Percebe-se então que o aumento da temperatura

conduza à seguinte variação sequencial de cor da chama: vermelho, amarelo, branco, azul. A área sob cada curva da Fig. 4.14 (integral da Eq. 4.6) define a potência total emitida por elemento de área do corpo à temperatura especificada. Para um corpo negro, esta é proporcional à quarta potência da temperatura, conforme descreve a lei de Stefan-Boltzmann – Eq. 4.8; nesta equação, σ_{SB} é a constante de Stefan-Boltzmann e engloba todas as constantes da lei de Planck (Schunck, 1983b, Speyer, 1994).

$$\text{Potência radiante}(\lambda) = \frac{2c_0 h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{c_0 h/(k_B \lambda T)} - 1} \tag{4.6}$$

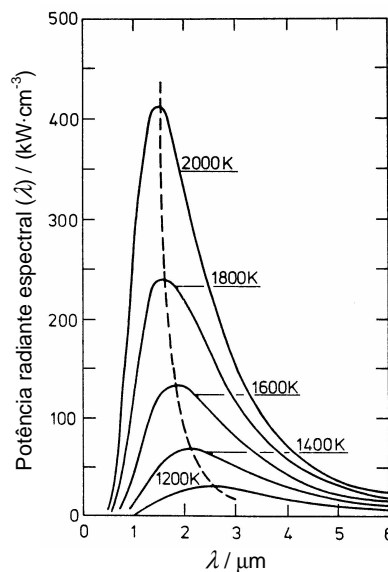


Figura 4.14 Espectros de radiação electromagnética de um corpo negro (adaptado de Schunck, 1983b).

$$\lambda_{\text{máximo}} = \frac{b_W}{T} \tag{4.7}$$

$$\text{Potência total emitida} = \sigma_{SB} T^4 \tag{4.8}$$

Definindo emissividade como a razão entre a potência emitida por uma superfície real e a potência emitida por uma superfície de corpo negro, o corpo negro terá necessariamente uma emissividade unitária. As leis apresentadas e as curvas da Fig. 4.14 são válidas apenas para o caso de um corpo negro. A emissividade de uma superfície real é sempre menor que um, resultando portanto, para cada temperatura, uma curva de potência radiante espectral abaixo da curva correspondente ao corpo negro. A emissividade é uma propriedade do material e depende da sua capacidade de absorver e emitir calor e da condição da sua superfície (Schunck, 1983b). Designa-se por “corpo cinzento” aquele cuja emissividade é inferior à unidade e é invariante com o comprimento de onda, sendo esta aproximação suficientemente rigorosa para muitos fins práticos. Para um corpo cinzento podem reescrever-se as leis de Planck e de Stefan-Boltzmann afectadas somente de um factor multiplicativo igual à emissividade do material, não sofrendo a lei de Wien qualquer alteração. Contudo, existem materiais para os quais a emissividade varia com o comprimento de onda – corpos não-cinzentos, o

que torna a dependência da potência radiante com o comprimento de onda e a temperatura mais complexa. Por exemplo, no caso dos gases o espectro exibe bandas de radiação bem localizadas, pois não ocorre alargamento das linhas espectrais por os efeitos de interação serem desprezáveis.

As relações expressas pelas leis de radiação de Planck e de Stefan-Boltzmann, para corpos negros e cinzentos, possibilitaram o desenvolvimento de instrumentação que permite obter, de forma não intrusiva, a temperatura de um corpo quente luminoso a partir da caracterização espectroscópica da radiação que este emite. As técnicas mais comuns incluem lentes de focagem da radiação, filtros de seleção de comprimentos de onda e detectores específicos para a região de comprimentos de onda observada. A calibração baseia-se no conceito de corpo negro e na lei de radiação de Planck e usam-se nela fontes de radiação (lâmpadas) com emissividade aproximadamente unitária. As técnicas referidas podem ser de banda larga, se o espectro de radiação é adquirido para uma região larga de comprimentos de onda, ou de banda estreita, se apenas se obtêm potências radiantes monocromáticas. Para avaliar a temperatura, nas primeiras usa-se a relação entre esta e a potência total radiada, e nas segundas relaciona-se a variação da emissão de potência radiante monocromática com a temperatura. Quando o instrumento inclui o tratamento do sinal da potência radiante, de modo a obter à saída um registo da temperatura, denomina-se por pirómetro; caso contrário, designa-se por espectrómetro.

Descrevem-se de seguida os procedimentos e técnicas utilizados pelos investigadores alemães para obtenção e tratamento dos espectros da energia radiada na combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$.

Promoveu-se a combustão em três misturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, com riquezas de 1.08, 1.36 e 1.71, através da ignição de 2 g de mistura não compactada com uma chama de butano a ~ 1750 K. A radiação emitida nas combustões foi caracterizada espectroscopicamente, numa gama de comprimentos de onda desde o ultravioleta até ao infravermelho médio (0.2 a 10 μm), por três espectrómetros focados numa área 5-10 mm acima da superfície da mistura. Para visualização da forma da chama, as combustões foram também monitorizadas através de uma câmara de vídeo digital.

Para a aquisição dos espectros de emissão na gama de comprimentos de onda do ultravioleta/visível (UV/Vis) utilizou-se um espectrómetro UV/Vis de matriz de díodos comercial. Mais concretamente, usou-se um espectrómetro UV/Vis de grelha (*grating*) *Tracor Northern* e um monocromador *Jarrel Ash* (comprimento focal de 275 mm; fenda de entrada de 50 μm). De modo a obter espectros rotacionalmente resolvidos, seleccionou-se uma grelha com 2400 linhas/mm, equivalente a uma resolução no número de onda de 20 cm^{-1} . O detector estava equipado com uma matriz de 1024 díodos e a gama de comprimentos de onda observada foi 300-900 nm. A resolução do sistema em relação às amostragens no tempo era de 10 ms. O espectrómetro foi calibrado em relação ao comprimento de onda usando lâmpadas padrão de Hg e de Ne. Não foi efectuada qualquer calibração de intensidade com radiação de corpo negro ou com lâmpadas com filamento de tungsténio.

A radiação na região do infravermelho próximo (NIR – *Near Infrared*) foi capturada por um espectrómetro NIR de grelha *Zeiss MCS 511*, com sensor de gás quente de varrimento rápido. O seu detector era constituído por uma matriz de díodos de InGaAs, sendo a gama de comprimentos de onda observada de 0.9 a 1.7 μm . As resoluções espectral e temporal foram de ~ 15 nm e 300 espectros por segundo, respectivamente. Usou-se uma fibra de vidro de 600 μm como entrada óptica e posicionou-se um diafragma de abertura por parafuso 7 mm à frente desta, com abertura de 100 μm , para definir a resolução espacial. Utilizou-se radiação de corpo negro para calibrar o espectrómetro em intensidade.

A radiação emitida com comprimento de onda na zona do infravermelho (IR – *Infrared*) foi medida por um espectrómetro IR de roda de filtros. Este tinha por base o movimento rápido de rodas com segmentos de filtros interferenciais, que permitia variar continuamente a transparência óptica na região 2.4-14 μm , e um detector de sanduíche de InSb/HgCdTe. O sistema referido era caracterizado por uma velocidade de 130 voltas das rodas por segundo, sendo adquirido um espectro completo em cada volta. A estrutura óptica consistia de uma projecção 1:1 realizada por lentes de ZnSe. Tal como no espectrómetro anterior, foi realizada a calibração da intensidade por radiação de corpo negro.

Utilizou-se uma câmara de vídeo *Panasonic NV-DX110* como técnica de apoio para a focagem dos espectrómetros. Esta permitiu observar a forma e tamanho das chamas de combustão das misturas em tempo real. A resolução no tempo foi de 50 $\text{frame}\cdot\text{s}^{-1}$ e a resolução óptica de 720x288 pixéis. Os parâmetros de operação da câmara foram otimizados para que não ocorresse saturação em nenhuma zona da chama. Estes foram: tempo de exposição = 125 μs ; abertura do diafragma = 11. Pelos filmes obtidos concluiu-se que todas as combustões decorreram em menos de um segundo e que 300 ms após a ignição só se observavam partículas emissoras. As chamas mostraram-se muito brilhantes no centro e em todo o seu contorno devido à erupção e combustão no ar de um elevado número de partículas. Logo após a ignição, uma coroa de chama branca transparente pôde ser observada, possivelmente resultante da combustão de vapor de alumínio. A Fig. 4.15 mostra imagens seleccionadas dos filmes obtidos para as três misturas termite experimentadas pelos investigadores alemães. Nestas observa-se uma sequência de cor que indicia um aumento de temperatura com a riqueza da mistura.

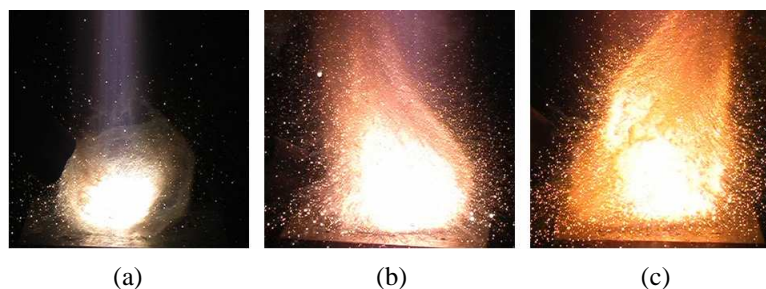


Figura 4.15 Imagens seleccionadas a partir dos filmes da combustão de misturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ com riquezas (a) 1.08, (b) 1.36 e (c) 1.71. Resultados obtidos por Weiser e colaboradores.

Na Fig. 4.16 apresentam-se exemplos dos espectros de radiação adquiridos durante a combustão das misturas termite com os espectrómetros descritos, tomando o caso da mistura com riqueza 1.08.

A radiação emitida numa combustão depende fortemente da temperatura e da composição química da chama. Distinguem-se três tipos de radiação: i) radiação contínua proveniente de partículas; ii) radiação em bandas proveniente de moléculas de gases quentes; iii) linhas espectrais resultantes de metais vaporizados. Para determinar a temperatura a partir de dados espectroscópicos, a potência radiante dos produtos da reacção tem que ser modelada e ajustada aos espectros experimentais, sendo a temperatura, a composição da chama e o percurso óptico os parâmetros do ajuste, ou simplesmente a temperatura quando se definem os dois últimos. O programa de cálculo *ICT-BAM* (*ICT Band Modelling Code*) constitui uma boa ferramenta para a modelação e ajuste referidos, cobrindo os dois primeiros tipos de radiação. Este encontra-se descrito pormenorizadamente num artigo recente de Weiser e Eisenreich (2005).

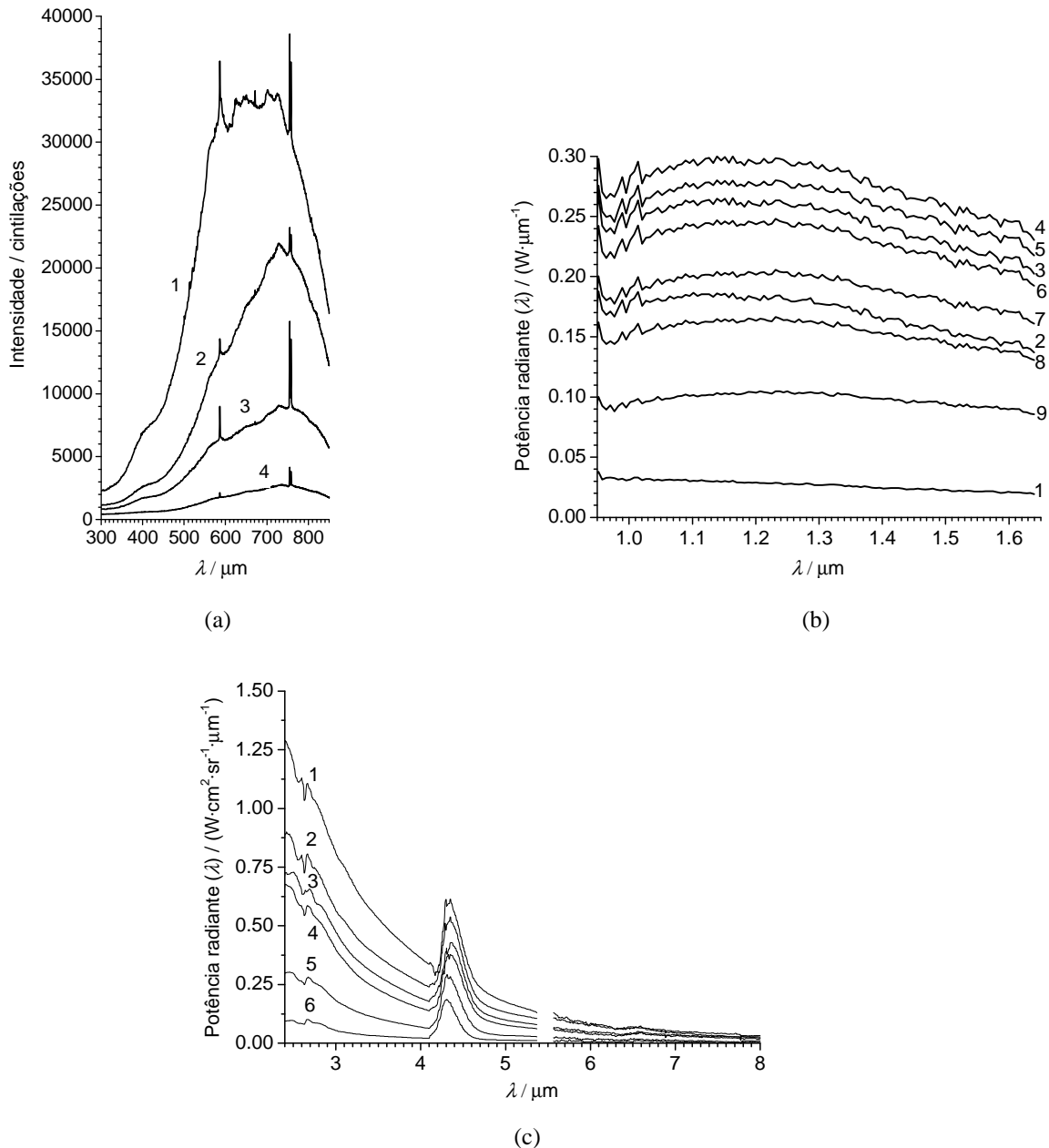


Figura 4.16 Exemplos dos espectros de radiação (a) UV/Vis, (b) NIR e (c) IR obtidos por Weiser e colaboradores durante a combustão das misturas termite. Caso da mistura com riqueza 1.08. Os números indicam a ordem das curvas no tempo, mas nem todas as curvas da medida são apresentadas.

O programa *ICT-BAM* permite calcular os espectros de emissão e de transmissão de misturas gasosas heterogêneas com H_2O , CO_2 , CO , NO e/ou HCl , considerando também a emissão de partículas de negro de carbono (*soot*), na gama de comprimentos de onda 1-10 μm (NIR e IR). O cálculo de espectros de emissão e transmissão molecular ao longo de um percurso óptico necessita do conhecimento do coeficiente de absorção em função do comprimento de onda e da temperatura. As moléculas poliatômicas, como as moléculas de H_2O e de CO_2 , têm inúmeras linhas espectrais na região do infravermelho que não podem ser calculadas por modelos analíticos simples (Herzberg, 1950b). Assim, usa-se um modelo de bandas, que se baseia em dados tabelados e tem em conta o

perfil, a largura a meia altura e a distribuição das linhas espectrais. O programa recorre, então, a dados compilados no *Handbook of Infrared Radiation from Combustion Gases* (Ludwig *et al.*, 1973), válidos para o intervalo de temperatura 600-3500 K. A modelação da emissão de moléculas diatómicas é baseada num modelo de oscilador anarmónico e em correcções para a interacção vibração-rotação, obtendo-se os coeficientes médios de absorção e as densidades das linhas espectrais a partir das contribuições das energias das transições electrónicas, vibracionais e rotacionais nestas moléculas (Eckl *et al.*, 1994, Herzberg, 1950a, Weiser e Eisenreich, 2005). O programa considera ainda, para as moléculas gasosas, a componente de auto-absorção e o efeito de alargamento das linhas espectrais pela variação da pressão. A emissão originada por partículas de negro de carbono é descrita por um espectro contínuo idêntico ao de um corpo cinzento, utilizando as leis de radiação de Planck e de Stefan-Boltzmann multiplicadas pela emissividade das partículas (Weiser e Eisenreich, 2005).

A definição da função da potência radiante a partir das contribuições individuais das moléculas gasosas e das partículas é realizada com base em modelos de bandas apropriados, apresentados em Weiser e Eisenreich (2005). Nestes modelos pressupõem-se que a chama consiste de uma camada emissora de espessura indefinida, com os vários constituintes em equilíbrio, a temperatura, pressão e concentração constantes. A função da potência radiante é ajustada aos espectros experimentais pelo método dos mínimos quadrados, de modo a obter os parâmetros desconhecidos, como a temperatura.

O *ICT-BAM* foi utilizado pelos investigadores alemães para estimar a temperatura de combustão das misturas termite através da correlação com os espectros experimentais obtidos.

4.1.4 Monitorização da Propagação da Frente de Combustão

Quando se desenvolve autopropagação, a velocidade da frente de combustão tende para um valor aproximadamente constante (*vd.* Sec. 1.3); este valor constitui uma característica básica e muito específica da combustão e é muito sensível (mais do que a temperatura de combustão) a variações nos diversos parâmetros do sistema. A sua determinação para um conjunto de valores dos parâmetros do sistema representa um valor acrescentado no controlo do processo de combustão.

Os avanços observados nas últimas décadas nas técnicas de captação de imagem tornaram o seu uso muito comum em estudos científicos sobre combustão de materiais energéticos, em especial para a determinação da velocidade de propagação da onda de combustão. De facto, as elevadas resoluções de imagem e temporal agora possíveis, um controlo mais eficiente da luz na captação das imagens e a facilidade de obter e tratar as imagens em formato digital são os principais progressos que conduzem à eleição destas técnicas na avaliação do movimento da frente de combustão em detrimento de outros métodos experimentais. Adicionalmente, a visualização directa do processo em tempo real é uma mais valia evidente no conhecimento e compreensão do mesmo, pois possibilita a detecção de variações nas características da frente de combustão em escalas espaciais e temporais reduzidas.

Neste trabalho utilizou-se um método de monitorização e gravação de filme para estudar a propagação da frente de combustão radial. Foram dois os objectivos desta monitorização: i) obter a velocidade de propagação da frente de combustão localmente, de modo a identificar o intervalo de raio onde a velocidade de propagação tinha carácter quase-estacionário e aí calcular a velocidade média de propagação da frente de combustão característica da autopropagação; iii) observar se eram notórias

heterogeneidades ou distorções radiais ou angulares na propagação da combustão, de forma a identificar possíveis origens para estas. Apesar do equipamento utilizado já ter alguns anos e não ser dos mais avançados do mercado para gravação de filme, o seu desempenho foi razoável nas condições experimentais do trabalho, possibilitando a concretização dos objectivos para que foi proposto.

Todas as experiências de combustão radial efectuadas com os provetes descritos na Sec. 4.1.1 foram monitorizadas em tempo real e gravadas por um sistema composto por uma câmara de vídeo, um gravador de vídeo e um monitor. A propagação da combustão foi observada pelo topo do provete, isto é, pelo lado da tampa de PMMA, focando a câmara de vídeo num espelho plano (10 x 10 cm) que se colocou acima do provete, voltado para este, num ângulo de aproximadamente 45° com a horizontal. Utilizou-se uma câmara de vídeo analógica *Sony CCD-TR805E Hi8 Handycam Camcorder (Hi-Fi Stereo; precision CCD)*, com *zoom* óptico de 10x e resolução temporal de 50 *frame*·s⁻¹. A gravação em filme direccionou-se para um gravador de vídeo *Panasonic NV-G21 HQ* de 4 cabeças, por este possuir uma qualidade de gravação superior à do gravador da câmara. O suporte da gravação foi uma cassette VHS de alta qualidade (*TDK HS 120*). Um monitor *Commodore 1084*, ligado ao sistema de filmagem e gravação, possibilitou a visualização directa da experiência e a verificação posterior do conteúdo gravado. A câmara de vídeo permitia a selecção da velocidade do obturador, de entre vários níveis, correspondendo o valor máximo a um tempo de exposição mínimo de 100 μ s. Mesmo usando este valor, verificou-se que a intensidade da luz emitida pela combustão saturava a imagem. Colocou-se, então, um filtro adicional em frente da lente da câmara – filtro *ATHERMAL (8A DIN)* para óculos de soldar. Nestas condições, o tempo de exposição seleccionado para que não ocorresse saturação da imagem durante as combustões foi 250 μ s. Em algumas experiências no confinamento PVC/PMMA testou-se um tempo de exposição de 100 μ s, por se ter verificado que neste confinamento a combustão emitia luz mais intensa e difusa.

Posteriormente, o conteúdo da cassette VHS foi convertido em formato digital para facultar o tratamento do filme no computador. Nesta conversão a resolução temporal diminuiu para 25 *frame*·s⁻¹. Cortou-se, então, o filme digital em pequenos segmentos, de modo a separar os ensaios. Gravaram-se depois as sucessivas imagens (*frames*) que compunham estes minifilmes, obtendo-se uma imagem diferente cada 0.04 s. Para o corte do filme e separação de *frames* recorreu-se ao programa *Windows Movie Maker*, da *Microsoft Corporation* (Microsoft, 2001). Por fim, definiram-se perfis de combustão com base nas imagens anteriores, por ampliação e desenho a partir de um ecrã de 17 polegadas. Dada a larga espessura da chama em alguns locais (máximo de 3.5 mm), a linha dos perfis foi definida pelo ponto médio daquela. Assim, o erro no valor do raio atribuído por um perfil à posição da frente de combustão pode atingir valores de aproximadamente ± 1.7 mm. A Fig. 4.17 apresenta um exemplo da sequência de imagens e perfis correspondentes obtidos numa experiência de combustão radial.

4.1.5 Visão Integrada da Montagem Experimental

O objectivo desta secção é facultar uma visão integrada da montagem experimental projectada para realizar os ensaios de combustão autopropagada das misturas termite. Compreender-se-á assim melhor a ligação entre os componentes descritos nas secções anteriores. As Figs. 4.18 e 4.19 preenchem esse objectivo, dando as perspectivas esquemática e *in situ* da montagem referida.

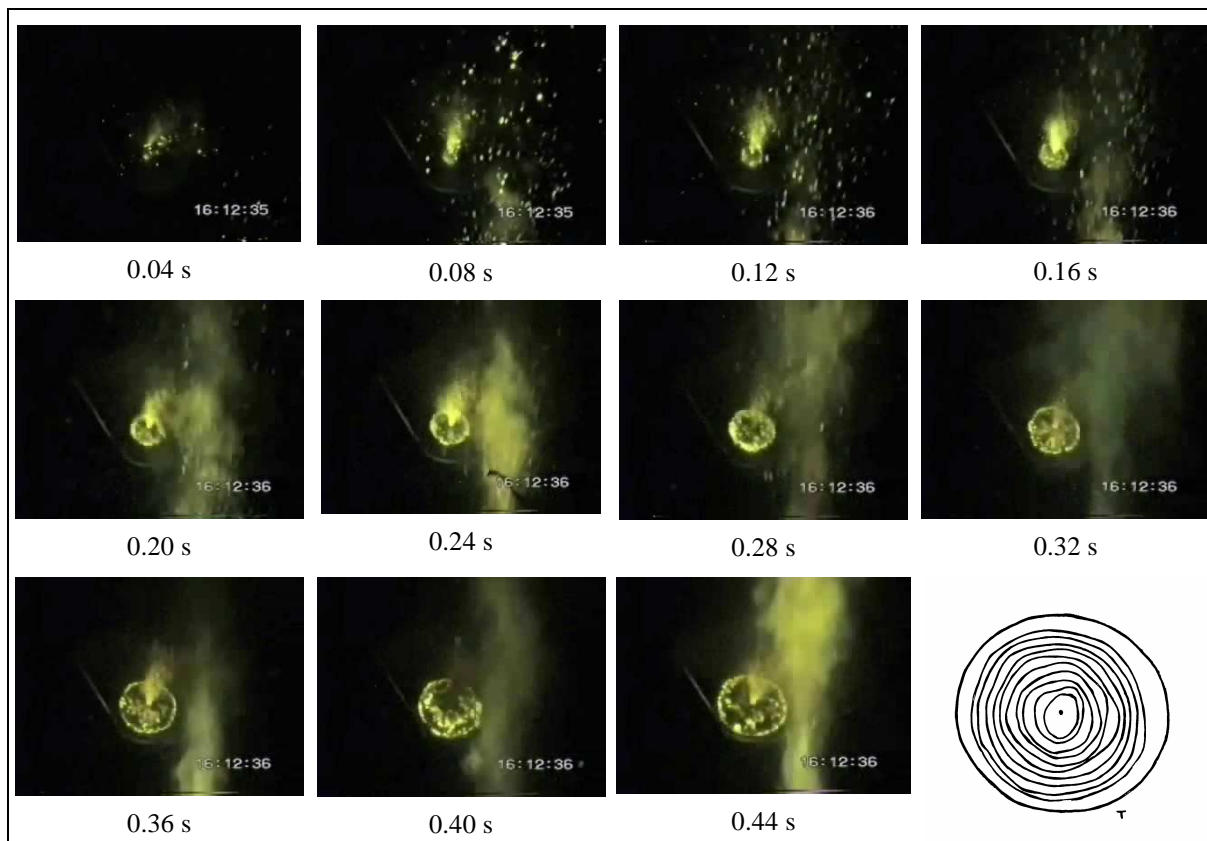


Figura 4.17 Exemplo da sequência de imagens resultantes da filmagem da propagação radial da frente de combustão nas experiências de combustão autopropagada. Os perfis correspondentes encontram-se em baixo à direita (perfil externo – fronteira do confinamento; “T” – direcção de localização dos termopares).
Ensaio com a mistura T159 em confinamento aço/PMMA.

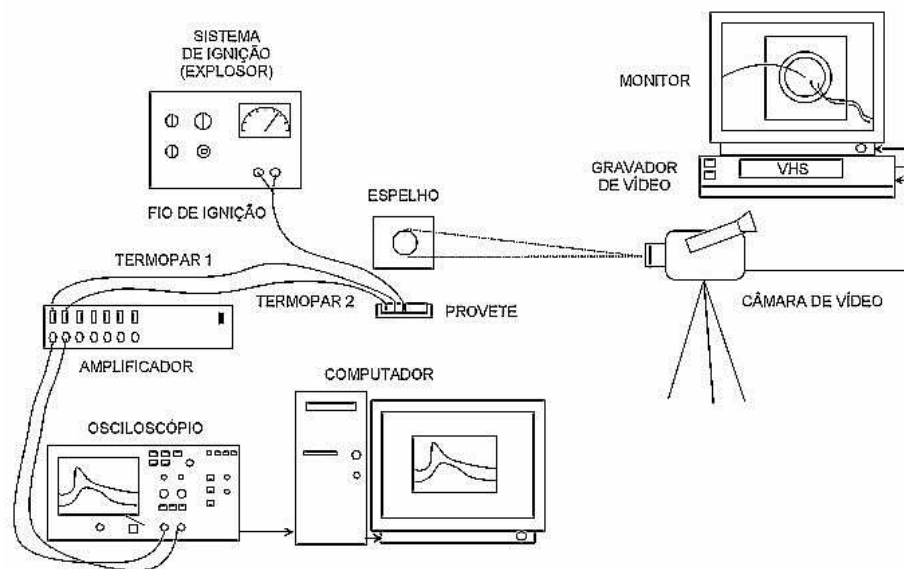


Figura 4.18 Esquema da montagem experimental para realização das experiências de combustão radial autopropagada das misturas termite.

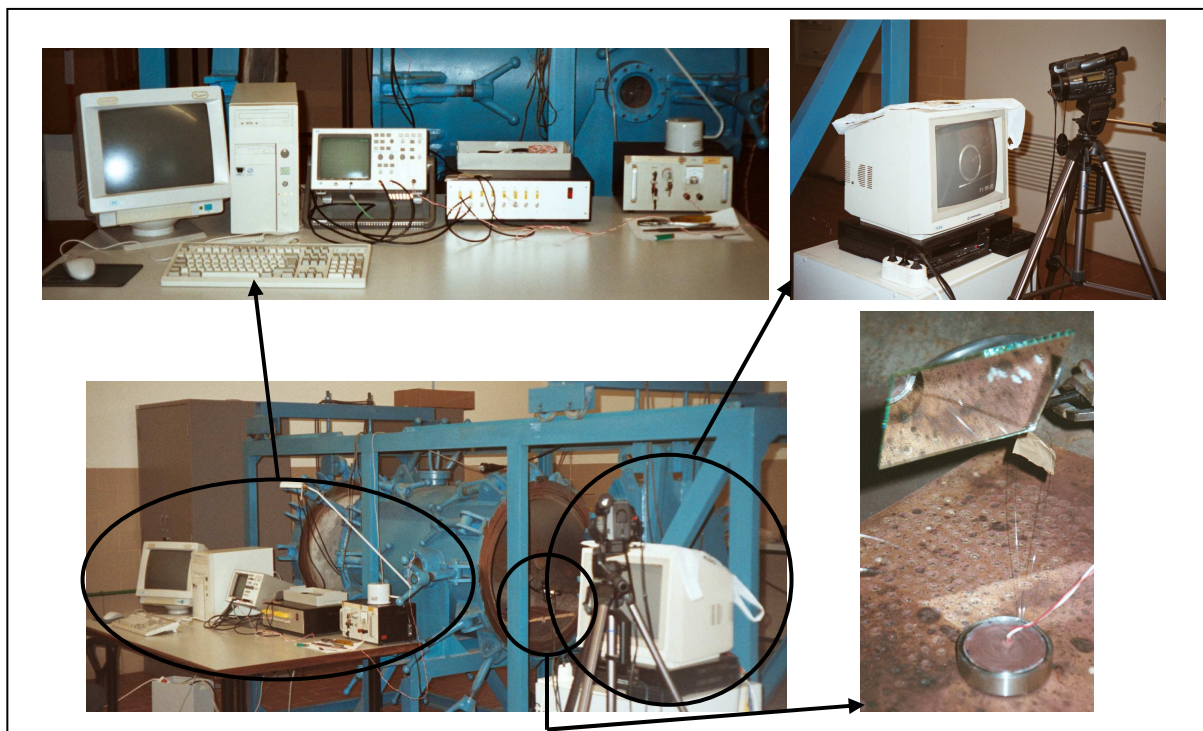


Figura 4.19 Montagem experimental para realização das experiências de combustão radial autopropagada das misturas termite. Em cima, da esquerda para a direita: imagem com computador, osciloscópio, amplificador, explosor, e imagem com vídeo, monitor e câmara de vídeo. Em baixo, da esquerda para a direita: imagem com visão global de todo o equipamento e imagem com provete e espelho.

Vale a pena referir aqui também alguns aspectos de segurança tomados em consideração nas experiências de combustão autopropagada. As combustões realizaram-se dentro de uma câmara de metal cilíndrica (*vd.* câmara azul na Fig. 4.19), aberta num dos topos para possibilitar a aquisição dos filmes. A finalidade deste confinamento foi a protecção pessoal e do equipamento, pois durante as experiências observou-se a erupção significativa de compostos fundidos e incandescentes pelo canal de ignição dos provetes. Por outro lado, as experiências decorreram em local ventilado e utilizou-se sempre máscara de poeiras durante e após as mesmas, de forma a prevenir a inalação de partículas resultantes da solidificação dos compostos expelidos. Pode observar-se na Fig. 4.17 a erupção referida, pelo cone de luz que emerge do canal de ignição nas sucessivas imagens e pelos pontos de luz intensa em volta do provete em algumas imagens. Solidificaram quantidades apreciáveis de fundido expelido nos espelhos acima dos provetes, o que causou a quebra frequente destes logo após a propagação.

4.1.6 Análises aos Produtos de Combustão

Para se perceber melhor que partes dos produtos das combustões constituíram as amostras para análise, optou-se por incluir nesta secção alguns aspectos/resultados relativos à quantidade e forma de apresentação destes produtos.

Após as experiências de combustão autopropagada, obtiveram-se imagens dos produtos retidos dentro do confinamento, digitalizando os provetes fechados pelo lado da tampa, e pesaram-se de novo

os provetes para avaliar a massa de material neles retida (*vd.* pesagens anteriores na Sec. 4.1.1). Verificou-se que esta massa era muito baixa, o que seria de esperar considerando a significativa erupção de material durante a combustão. Os produtos e/ou reagentes que saíram pelo canal de ignição, na forma de gases ou de fundido, dispersaram-se na envolvente do provete e solidificaram nas superfícies onde foram projectados ou simplesmente no ar. Observaram-se incrustações ou pós de produto espalhados/agarrados no espelho, no suporte de madeira onde se colocou o provete, na câmara envolvente, numa área de chão próxima da experiência, ou até sobre mesas mais distantes.

Vários autores referem esta erupção na combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ à pressão atmosférica, justificando-a pelo facto das temperaturas de fusão e de vaporização de alguns reagentes e produtos finais ou intermédios, principalmente dos metais e dos subóxidos de metal, serem inferiores às temperaturas máximas registadas no processo de combustão; além disso, os gases (geralmente ar) adsorvidos nos reagentes e a decomposição ou volatilização de impurezas também são uma fonte de compostos gasosos (Chow e Mohler, 1987, Dumenko, 2001, Frolov, 2000a, 2000b, Halcomb e Mohler, 1990, Kallio *et al.*, 2000, Mei *et al.*, 1999, Merzhanov, 1993b, Orrù *et al.*, 1996a, 1999, Plantier *et al.*, 2005, Porcu *et al.*, 2004, Sanin *et al.*, 1992, Sannia *et al.*, 2001). Devido à baixa solubilidade dos gases no fundido dos produtos e à diferença de densidades entre ambos, as bolhas de gás separam-se do fundido por forças de impulsão. Uma vez que a temperatura é muito elevada, o fenómeno é muito intenso e o gás arrasta consigo parte do fundido, como um *spray*. Por esta razão, os produtos da combustão desta termite só manterão a forma volumétrica aproximada dos reagentes, ou seja, a erupção não ocorrerá, se a combustão decorrer em ambiente pressurizado, ou sob uma força centrífuga ou se se adicionar um diluente aos reagentes para amenizar as condições de combustão (Frolov, 2000a, Merzhanov, 1993b, Merzhanov e Sytshev, 2001, Orrù *et al.*, 1996a, 1997a, 1997b, Sanin *et al.*, 1992, *vd.* Wang *et al.*, 1993, Yuhvid, 1992). A evidente libertação de gases durante a combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ permite classificá-la como um sistema com libertação não desprezável de gases (*pseudo-gasless*), e em ambientes confinados a pressão pode aumentar apreciavelmente e influenciar as características da combustão. Conking (1985) indica um incremento da velocidade de combustão da mistura $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ de 3-4 vezes, quando a pressão sobe da pressão atmosférica para 150 vezes esse valor, o que demonstra que a libertação de gases nesta termite é relevante.

A Tabela 4.5 apresenta as massas médias dos produtos sólidos retidos nos confinamentos. Atendendo aos valores das incertezas conclui-se que não se pode estabelecer uma relação inequívoca entre a massa de produtos retidos no confinamento aço/PMMA e a composição das misturas. Porém, parece haver uma tendência para valores maiores nas misturas T100 e T112. No caso das combustões em confinamento PVC/PMMA, a massa de produtos retidos foi sempre residual. Por os valores serem tão baixos, a diferença de massas final e inicial dos provetes originou alguns resultados negativos devidos à perda de massa pela decomposição térmica da superfície do PVC. Estes valores negativos prevaleceram na média apenas para a mistura T100. No confinamento PVC/PMMA, apesar dos intervalos de incerteza terem também subintervalos comuns, verifica-se uma tendência de subida ligeira do valor médio da massa de produtos retidos com o aumento da riqueza da mistura reagente. Voltar-se-à a este ponto mais à frente neste capítulo para justificar as tendências observadas. Nesta fase interessa apenas apreender que a quantidade média de produtos sólidos retidos nos confinamentos aço/PMMA, apesar de muito baixa, foi significativamente superior à registada nos confinamentos PVC/PMMA, o que se depreende dos valores da coluna “Todas as misturas” da Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Médias das massas de produtos sólidos retidos (em g) dentro dos confinamentos após as combustões autopropagadas das misturas termite.

T100	T112	T127	T142	T159	Todas as misturas
Confinamento aço/PMMA:					
1.28 ± 0.18	1.34 ± 0.10	1.08 ± 0.26	1.05 ± 0.30	1.17 ± 0.13	1.19 ± 0.08 ^(a)
Confinamento PVC/PMMA:					
-0.03 ± 0.06 ^(b)		0.10 ± 0.10		0.18 ± 0.10	0.08 ± 0.06 ^(c)

(a) 16.3 % e (c) ~ 1 % das massas médias de amostra e cola presentes inicialmente (vd. Tabela 4.2); (b) A diferença de massas originou este valor negativo porque a decomposição térmica da superfície do PVC causou a perda não desprezável de massa do confinamento.

Orrù *et al.* (1999), Porcu *et al.* (2004), Sanin *et al.* (1992) e Sannia *et al.* (2001) quantificaram a fracção de produtos expelidos na combustão autopropagada de misturas baseadas na termite Fe₂O₃/Al. Orrù *et al.* (1999), Porcu *et al.* (2004) e Sannia *et al.* (2001) recorreram às reacções termite nos sistemas Fe₂O₃/Al, Fe₂O₃/Si, Fe₂O₃/Mg e Fe₂O₃/Ca, em separado ou em conjunto, para tratamento e reciclagem de desperdícios hidrometalúrgicos do fabrico de zinco. Os desperdícios, com 31-44 % em massa de Fe₂O₃, foram misturados e prensados com quantidades adequadas de Fe₂O₃ e de Al, Si, Mg e/ou Ca (comerciais, nos trabalhos Orrù *et al.* e Sannia *et al.*; constituintes de desperdícios industriais do fabrico de aço ou de componentes electrónicos, no trabalho de Porcu *et al.*), de modo a respeitar a estequiometria das reacções envolvidas. Verificaram que a maior parte dos produtos da combustão ficavam retidos e eram um suporte ambientalmente inerte para os metais pesados dos desperdícios; os produtos expelidos tinham uma composição adequada para reciclagem no fabrico do zinco. Na condição mais semelhante à do presente trabalho, isto é, tendo o alumínio como único redutor, os produtos não expelidos representaram 63-67 % da massa reagente inicial, sendo a percentagem maior para maior razão das massas de Fe₂O₃ dos desperdícios e comercial. Esta percentagem é muito superior às indicadas na Tabela 4.5. A disparidade de valores deve-se a uma redução do carácter energético das misturas nos trabalhos referidos, por efeito da diluição com a elevada quantidade de impurezas dos desperdícios. Sanin *et al.* (1992) estudaram a combustão de misturas Fe₂O₃/Al num canal paralelepípedo longo (20x30x300 mm), testando diferentes níveis de diluição com alumina e larguras do canal. Observaram que a percentagem mássica de produtos retidos aumentava de ~ 90 % até quase 100 %, quando se aumentava a percentagem mássica de diluente no intervalo 0-20 % ou se diminuía a largura do canal de 20 mm até 2 mm. Este resultado é muito discrepante do obtido neste trabalho. Uma explicação plausível para esta diferença é o facto de Sanin *et al.* terem usado amostras não compactadas (25 % TMD), o que diminui significativamente o calor libertado por unidade de volume e faz aumentar as perdas de calor e o espaço disponível para expansão de produtos.

A extensão da erupção/vaporização de produtos e reagentes da reacção termite é dependente da temperatura atingida durante a combustão, que por sua vez depende de um conjunto largo de parâmetros do sistema que já se foram enumerando ao longo deste trabalho. Além disso, as impurezas presentes nos reagentes também podem ter um papel importante no fenómeno de erupção, se a sua quantidade for considerável, se tiverem baixo ponto de vaporização e/ou se se decompuserem ou reagirem com formação de gases. Tendo em conta estes factores e as comparações com os resultados

da literatura, concluiu-se que nas combustões deste trabalho se reuniram condições propícias à erupção quase completa dos produtos, tais como: elevada massa volúmica relativa, confinamento limitativo das perdas de calor, diluição nula, uso de um alumínio com desempenho energético otimizado e com revestimento de carbono e matérias gordas capaz de gerar compostos gasosos.

Numa fase final, os provetes foram desmontados para permitir a recolha e análise dos produtos da combustão retidos. Para remover a tampa de PMMA, ainda firmemente colada à lateral interna das caixas de aço ou de PVC, desbastou-se a parede lateral das caixas até à cota da amostra utilizando um torno mecânico. No confinamento aço/PMMA, observou-se que os produtos da reacção se encontravam maioritariamente sob a forma de “ilhas” agarradas à superfície do aço, como se os produtos fundidos tivessem coalescido e cristalizado em pontos preferenciais. Destacando estas “ilhas” do aço, obtiveram-se placas de produtos com a face de contacto anterior com o aço perfeitamente plana e a face oposta irregular. Uma outra fracção dos produtos tinha a forma de esferas com brilho metálico. Associou-se a formação destas duas formas de produtos à separação da fase metálica (ferro reduzido) e da fase cerâmica (alumina) (vd. Sec. 4.4.1). Mas o aspecto das placas era uma miscelânea de tons acinzentados e brilhos, evidenciando conter produtos de diferentes naturezas, incluindo o ferro metálico. Concluiu-se, então, que a separação de fases foi parcial e provocada pelo efeito conjunto do movimento centrípeto da erupção (originado por diferenças de pressão) e da força da gravidade. O fundo de todas as caixas de aço estava relativamente limpo, tendo só alguns resíduos pulverulentos negros muito ligeiros em certos locais. Este facto demonstrou que a combustão nestes confinamentos se deu sempre ao longo de toda a massa reagente, dado que não se observaram zonas não queimadas. No confinamento PVC/PMMA os produtos retidos encontrados eram quase inexistentes, como se esperava. Os produtos apresentavam-se nas mesmas formas anteriores mas a superfície do fundo das caixas de PVC tinha um pó preto e, em muitos locais, avermelhado. O tom avermelhado deste resíduo evidenciou uma combustão não completa junto à interface amostra-PVC, pois trata-se do tom característico da hematite. A fusão e pirólise da superfície do PVC poderá ter diminuído a temperatura nessa interface e apagado a combustão junto a esta. Com excepção destas zonas, pode dizer-se que a combustão se propagou pelo todo das amostras em todas as experiências neste confinamento.

Recolheram-se os produtos em placas e em esferas contidos em cada provete e colocaram-se estes em recipientes, separados por experiências. Uma vez que nas combustões no confinamento PVC/PMMA as percentagens de produtos retidos foram muito baixas, fez-se ainda a recolha dos produtos que caíram no chão nas imediações das experiências, utilizando folhas de papel como meio de suporte desses produtos. Armazenaram-se estes produtos também separados por experiências. Os produtos anteriores foram analisados por difracção de raios-X, com o difractómetro *Philips PW 1710* descrito na Sec. 2.1.7 e condições de operação indicadas na Tabela 2.1.

No caso dos produtos recolhidos dos provetes com confinamento aço/PMMA, fizeram-se análises de difracção de raios-X: i) aos produtos de cada experiência em separado, cravando as placas de produto, com a face plana voltada para cima, numa base de plasticina colada a um suporte metálico, e preenchendo os espaços entre placas com as esferas; preparou-se este arranjo de modo a perfazer uma área de análise e pressionou-se o conjunto com uma lâmina de vidro para que a superfície a analisar se apresentasse a mais plana possível; realizaram-se 25 análises deste tipo, cinco para cada mistura termite; ii) aos produtos das experiências de cada mistura termite moídos em conjunto, dispersando-os sobre um filme de silicone aplicado numa lâmina de vidro (suporte amorfo) de forma a preencher uma área de análise; realizaram-se

cinco análises deste tipo, uma correspondente a cada mistura termite. A moagem dos produtos da combustão para ii) efectuou-se manualmente num almofariz de ágata e revelou-se uma etapa muito difícil devido à elevada ductilidade das esferas de produto. Foi muitas vezes necessário recorrer a marteladas bruscas para seccionar estas esferas em partes mais pequenas, pois tendiam a amolar em vez de partir durante a moagem. Notou-se que o esmigalhamento destas esferas se tornava mais fácil nos produtos originados por misturas com maior quantidade de alumínio. O objectivo das análises em i) foi, por um lado, investigar as diferenças entre os produtos formados nas várias experiências da mesma mistura termite e de misturas distintas e, por outro lado, detectar a presença de possíveis produtos intermédios da reacção na interface amostra-aço, onde o arrefecimento foi mais rápido e a reacção poderá ter sofrido apagamento. Nas análises em ii) pretendia-se saber, para cada mistura termite, quais os produtos finais da combustão, com base em amostras mais representativas. Nestas amostras não se adicionaram os produtos das experiências em que se observou algum desvio significativo em termos de velocidade de propagação da combustão ou de composição dos produtos. Esta apreciação foi feita a partir dum exame preliminar dos registos dos termopares, dos filmes e dos difractogramas das análises em i). Com este critério, não se incluíram apenas os produtos de três experiências, sendo estas correspondentes a misturas distintas.

Para os produtos recolhidos dos provetes com confinamento PVC/PMMA, dado que a sua quantidade era residual, optou-se de início por juntar os produtos das experiências de cada mistura termite. Obtiveram-se, assim, três amostras representativas dos produtos da combustão das misturas T100, T127 e T159, as quais foram moídas para análise por difracção de raios-X. A moagem efectuou-se num moinho de ágata *Retsch* (tipo almofariz), durante 2-3 minutos, em estágios de ~ 30 s, para evitar o aquecimento excessivo do material e a consequente alteração química ou estrutural dos produtos. As esferas maiores foram esmigalhadas como referido atrás. Não se adicionaram os produtos de cinco combustões nos conjuntos anteriores (uma da T100, uma da T127 e três da T159), por se ter verificado, pela observação dos filmes e do registo dos termopares, um comportamento desviado em termos de velocidade de combustão ou, num dos casos (T100), por apresentarem contaminação. Com excepção da amostra contaminada, os produtos destas experiências analisaram-se em separado por difracção de raios-X, depois de moídos, apesar de não preencherem por completo a área de análise. A preparação destas amostras e das anteriores para difracção de raios-X foi feita num suporte de lâmina de vidro com filme de silicone, como já descrito. O procedimento seguido para a análise por difracção de raios-X dos produtos recolhidos do chão nas combustões em confinamento PVC/PMMA foi o mesmo dos recolhidos do provete, mas não foi necessário moê-los. Então, obtiveram-se três resultados com amostras de conjunto e quatro resultados com amostras de experiências separadas.

Todos os difractogramas obtidos foram tratados de forma qualitativa (*vd.* Sec. 2.1.7), recorrendo ao programa PC-APD (Philips, 1994) e à base de dados *PDF2* (ICDD, 2000). O tratamento dos resultados de forma quantitativa envolveria a avaliação das áreas dos picos de cada fase dos produtos e a adição de uma quantidade conhecida de um padrão interno à amostra, o qual deveria ter um coeficiente mássico de absorção da radiação próximo do correspondente à amostra. A complexidade dos difractogramas obtidos (número apreciável de fases com picos importantes sobrepostos) e a dificuldade de obter um padrão com as características descritas, devido à especificidade dos produtos de combustão estudados, justificam a não realização do tratamento quantitativo daqueles.

Os produtos da combustão foram também analisados por espectroscopia de Mössbauer, para identificação e quantificação relativa das fases de ferro presentes. O espectrómetro, a calibração e as

condições de operação utilizados foram descritos na Sec. 2.1.6. Uma vez que esta técnica requer uma quantidade maior de amostra do que a difracção de raios-X, apenas foi possível fazer a análise às amostras de conjunto dos produtos retidos, consideradas como mais representativas dos produtos de combustão de cada mistura termite. Analisaram-se, portanto, cinco amostras relativas ao confinamento aço/PMMA e três amostras relativas ao confinamento PVC/PMMA. O tratamento dos resultados incluiu o ajuste de um conjunto de curvas Lorentzianas aos dados experimentais – subespectros, pelo método dos mínimos quadrados. Os parâmetros dos subespectros foram comparados com os existentes na literatura, para identificação das fases de ferro. Nas amostras em que se observou a presença dominante de fases com comportamento superparamagnético, o tratamento consistiu, primeiramente, no ajuste de uma curva Lorentziana aos dados experimentais da componente paramagnética e, depois, na caracterização da componente magnética, pouco significativa, determinando a média do campo magnético hiperfino e do desvio isomérico de uma distribuição de campo magnético hiperfino e de desvio isomérico resultante de uma distribuição de Lorentzianas.

A Tabela 4.6 sistematiza a designação das várias amostras analisadas por difracção de raios-X e por espectroscopia de Mössbauer.

Tabela 4.6 Designação das amostras de produtos da combustão analisadas por difracção de raios-X e por espectroscopia de Mössbauer.

Produtos retidos num provete e não moídos	Produtos retidos num provete e moídos	Produtos retidos em vários provetes e moídos ^(a)	Produtos expelidos numa combustão e não moídos	Produtos expelidos em várias combustões e não moídos
Tj-aço-exp-i	T127-PVC-exp-56 ^(c)	T100-aço-média	Tj-PVC-exp-i-expel ^(d)	T100-PVC-média-expel
j=100; i=19,24,29,34,39	T159-PVC-exp-i ^(c)	T112-aço-média	j=127; i=56	T127-PVC-média-expel
j=112; i=20,25,30,35 ^(b) ,40	i=51,54,60	T127-aço-média	j=159; i=51,54,60	T159-PVC-média-expel
j=127; i=21,26,31,36 ^(b) ,41		T142-aço-média		
j=142; i=22,27,32 ^(b) ,37,42		T159-aço-média		
j=159; i=23,28,33,38,43		T100-PVC-média		
		T127-PVC-média		
		T159-PVC-média		

(a) Este conjunto de amostras foi analisado por espectroscopia de Mössbauer, além da análise por difracção de raios-X; (b) Não incluídas em T112-aço-média/T127-aço-média/T142-aço-média; (c) Não incluídas em T127-PVC-média/T159-PVC-média; (d) Não incluídas em T127-PVC-média-expel/T159-PVC-média-expel.

4.2 Dinâmica da Propagação Radial da Combustão nas Misturas Termite

Nesta secção começa-se por identificar, com base na literatura, os regimes de propagação da combustão em sistemas com reacções autopropagadas de elevada temperatura, dos quais os sistemas termite são um caso particular. Esta identificação constituirá uma base para a discussão dos resultados

ao longo desta secção. Descrevem-se depois os principais resultados dos trabalhos da literatura que versam a dinâmica da propagação da combustão na termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Por fim, distribuídos por várias subsecções, apresentam-se os resultados obtidos nas experiências de combustão radial das misturas termite constituídas a seco, nomeadamente uma análise global da propagação da combustão, os tempos de ignição, as velocidades de propagação e assimetrias da frente de combustão. A influência da composição da mistura e do tipo de material do confinamento nos resultados será enfatizada.

4.2.1 Regimes de Propagação das Reacções Autopropagadas de Elevada Temperatura

Nas reacções autopropagadas de elevada temperatura, após o período de ignição, a frente de combustão propaga-se pelo material reagente com velocidade uniforme na generalidade dos casos, ou seja, em estado estacionário. A estrutura da frente de combustão em estado estacionário foi já descrita na parte introdutória deste capítulo. Merzhanov (1994) classifica as reacções autopropagadas de elevada temperatura como sistemas de combustão lenta ou rápida, quando a velocidade de propagação da frente de combustão em estado estacionário pertence aos intervalos $0.1\text{-}0.6\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ou $8\text{-}25\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente. Se, relativamente à autopropagação em estado estacionário, ocorrerem alterações sensíveis nas características do sistema reactivo (grau de diluição, tamanho das partículas, densidade das misturas, aglomeração ou grau de mistura dos reagentes, *etc.*) ou nas condições da envolvente (condições de ignição, tipo ou dimensões do confinamento, temperatura inicial, *etc.*) que impliquem variações na geração ou dissipação de calor, podem surgir instabilidades que resultam no abrandamento ou interrupção temporária da propagação da frente de combustão, na ocorrência da reacção só em determinados pontos ou até mesmo na extinção da reacção. Nestes casos, a propagação transita para um regime não estacionário, o qual se caracteriza por uma velocidade não uniforme da frente de combustão em relação ao tempo. A etapa de ignição é um exemplo de modo não estacionário de propagação. Mas existem outros tipos que foram observados sob diversas condições experimentais, assumindo alguns uma natureza ordenada. Descrevem-se a seguir, sucintamente, os tipos de modos não estacionários de propagação da combustão retratados na literatura. Estes surgem como subclassificações no contexto de combustões autopropagadas. Em geral, as descrições referem-se a sistemas sem intervenção significativa de gases e a amostras com forma cilíndrica ou laminar onde se desenvolve uma frente de propagação em estado estacionário aproximadamente plana.

A etapa de ignição é um período não estacionário obrigatório nos processos de combustão autopropagada e engloba um estágio de pré-aquecimento e outro de reacção (*vd.* Sec. 4.1.2). Com o calor cedido pela fonte externa forma-se uma camada de material pré-aquecido, que depois reage até à formação da frente de combustão com dinâmica de estado estacionário. Esta fase de formação da frente caracteriza-se por uma forte dependência das propriedades da mesma (temperatura, conversão e velocidade) em relação ao tempo. Esta dependência é definida pelas condições de ignição, mais propriamente pela razão de temperaturas de ignição e de combustão (Barzykin, 1992, Merzhanov, 1990). Se esta for inferior a um, a ignição desenvolve-se no modo de indução, no qual o tempo de pré-aquecimento é considerável e é seguido pela reacção parcial do material no volume aquecido. Forma-se uma frente de reacção não estacionária, com velocidade crescente até um valor próximo e ligeiramente superior à velocidade de estado estacionário. Depois a velocidade decresce até ao valor

de estado estacionário, pelo efeito da menor temperatura dos reagentes não pré-aquecidos a jusante da frente de combustão. Se a razão referida for superior a um, a ignição desenvolve-se no modo de queima (*burning mode*). Neste caso, a frente de combustão não estacionária é formada quase instantaneamente, sendo o estágio de pré-aquecimento praticamente inexistente. A velocidade de combustão não estacionária decresce monotonamente até ao valor de estado estacionário. A associação da etapa de ignição a uma auto-aceleração de frente de propagação é frequente na literatura desta área e tem implícito o modo de indução. Esta ligação também tem sido feita no presente trabalho.

Outros tipos de modos não estacionários de propagação da combustão descritos na literatura incluem a combustão oscilatória (pulsante), a combustão giratória ou em espiral, a combustão repetida, a combustão multiponto e a combustão no limite, sendo os dois primeiros de natureza ordenada. Babkin *et al.* (2003), Ivleva e Merzhanov (2003a, 2003b), Luss (1990), Makino (2001), Margolis (1991), Merzhanov (1990, 1994, 1997), Moore e Feng (1995a), Novozhilov (1992) e Varma e Lebrat (1992) foram as fontes usadas para a descrição que se faz de seguida dos modos mencionados.

A combustão oscilatória ou auto-oscilatória tem carácter ordenado e é também, frequentemente, periódica. O processo manifesta-se por zonas alternadas de luz intensa e de depressão de luz. Os produtos quentes formados num período de luz intensa pré-aquecem, durante o período de depressão, uma camada de reagente, que depois queima rapidamente no período de luz intensa seguinte e assim sucessivamente. A frente de combustão move-se numa sucessões de deslocamentos rápidos e lentos, em torno de um dado valor médio de velocidade. Os produtos formados são compostos por camadas de produto (como bolachas) separadas por reagentes não queimados. Este modo de combustão autopropagada resulta da perda de estabilidade da frente de combustão planar por perturbações longitudinais (fenómeno unidimensional). A combustão oscilatória foi primeiro prevista teoricamente por Shkadinsky, Khaikin e Merzhanov, em 1971, através de modelação matemática de sistemas sem intervenção apreciável de gases, e só depois (1975-1981) observada experimentalmente por Filonenko, Borovinskaya, Shkiro, Strunina e Merzhanov (Merzhanov, 1990, 1997).

Na combustão giratória ou em espiral a reacção não está localizada numa camada planar da amostra mas confinada num ponto quente – *hot spot*, o qual apresenta luminosidade muito elevada e se move de forma helicoidal ao longo da coordenada axial da amostra. Podem, por vezes, surgir padrões mais complexos com a formação de dois ou mais *hot spots*. A formação de um *hot spot* resulta da perda de estabilidade na direcção transversal à propagação, desenvolvendo-se, a seguir, um movimento transversal deste na camada pré-aquecida de reagente. Em determinadas condições, como, por exemplo, a existência prévia de auto-oscilações ou um diâmetro de amostra inferior ao diâmetro de extinção, o processo torna-se ordenado e o *hot spot* move-se numa trajectória helicoidal. Este tipo de combustão foi observado pela primeira vez, em 1973, por Merzhanov, Borovinskaya e Filonenko em experiências no sistema Hf-N₂, e observou-se, posteriormente, também em sistemas sem presença significativa de gases (*vd.* Merzhanov, 1990, 1997). Nos sistemas com um reagente gasoso, a combustão giratória associa-se à distribuição heterogénea deste reagente na amostra. Estando este mais concentrado à superfície, por aí se proceder à sua infiltração, desenvolve-se uma combustão preferencial giratória pela superfície, reagindo o interior da amostra de forma incompleta. Porém, se o sistema se encontrar em condições quase-adiabáticas e o diâmetro da amostra for reduzido, a propagação giratória poderá ocorrer em estado estacionário, sendo a combustão da superfície da amostra acompanhada pela combustão da parte interior, num movimento como o de um parafuso

sem-fim – onda giratória clássica. Nos sistemas sem presença significativa de gases observou-se que o *hot spot* se pode mover pelo interior da amostra com padrões diversos (p. ex., em espiral), mostrando que a combustão giratória pode ter uma natureza marcadamente não estacionária e uma origem mais complexa; por exemplo, a ignição assimétrica pode ser uma fonte de instabilidade. Shkadinsky, Ivleva e Merzhanov (Merzhanov, 1990, 1997) obtiveram, em 1980, estruturas de combustão giratória por resolução dum modelo a duas dimensões para sistemas deste tipo. O modelo foi expandido a três dimensões na década seguinte (Ivleva e Merzhanov, 2001b, 2003a, 2003b, Margolis, 1991), e os resultados revelaram formas de ondas de combustão giratória não estacionária de complexidade crescente: periódicas simétricas, periódicas assimétricas, quase-periódicas, aperiódicas (caóticas).

Os restantes modos referidos são de natureza desordenada e aparecem descritos na literatura pontualmente. A combustão repetida consiste na passagem de uma primeira frente de combustão, onde os reagentes são parcialmente convertidos em produtos ou produtos intermédios, seguida de uma segunda frente de combustão, onde se completa a transformação química. Nas reacções sólido-gás, por vezes, a primeira frente evolui pela superfície da amostra e a segunda pelo seu interior, pelas mesmas razões apontadas na combustão giratória. Na Sec. 3.3.2, a explosão térmica do *Al Black 000* com o ar que ocorreu na experiência de microscopia de aquecimento teve semelhanças com este tipo de combustão. Nas reacções sólido-sólido o padrão de combustão repetida pode ser diverso. A combustão multiponto define-se pela oscilação não periódica da velocidade da frente de combustão, com migração aleatória de *hot spots* na frente de combustão. Este tipo de combustão também é designado por combustão por celas (*cellar flames*). Por vezes, as irregularidades mais vincadas na frente de combustão são identificadas como *hot spots*. A combustão no limite é caracterizada pelo desvio da frente de combustão para os limites da amostra e posterior combustão preferencial ao longo destes limites. Estes dois últimos modos têm estreita ligação com a combustão giratória.

Conclui-se que os modos descritos não são fenómenos completamente independentes e, apesar de existirem excepções, geralmente são resultado de perda progressiva de estabilidade. Por exemplo, o movimento giratório surge muitas vezes da acumulação da instabilidade longitudinal com a instabilidade transversal e, por isso, é muitas vezes precedido pelo movimento oscilatório. Em regra podem ordenar-se os modos descritos, em termos de progressão de instabilidade, com se segue: combustão planar em estado estacionário – combustão oscilatória – combustão multiponto – combustão giratória – combustão no limite. Experimentalmente, alguns modos desta sequência podem não surgir ou passar despercebidos. Com um afastamento muito grande dos limites de estabilidade a propagação da frente de combustão é desordenada, aperiódica e diz-se caótica; neste caso, os *hot spots*, em determinados períodos, podem mesmo mover-se na direcção oposta à propagação global.

Os modos não estacionários de propagação da combustão abordados aqui têm sido bastante estudados, principalmente os de natureza ordenada. Estes constituem excelentes objectos de estudo na área da dinâmica não linear de processos. A investigação dos factores e condições que causam a perda de estabilidade da propagação em estado estacionário é crucial para controlar de forma efectiva a microestrutura dos produtos formados, quando o objectivo é a síntese por combustão. No entanto, não é do âmbito do presente trabalho o aprofundamento dos vários tipos de propagação não estacionária enumerados, sendo a informação compilada anteriormente suficiente para uma identificação avisada dos regimes de propagação da frente de combustão nas experiências efectuadas com as misturas termite. Uma descrição detalhada do ponto de vista físico-químico e/ou matemático dos modos de

propagação referidos, com inclusão de um número extenso de referências bibliográficas nesta área, pode ser encontrada em Merzhanov (1990, 1997) e Novozhilov (1992).

Relativamente à propagação em estado estacionário, tem surgido na literatura dos últimos dez anos informação nova que permite caracterizar a microestrutura da frente de combustão em sistemas sem intervenção significativa de gases. Varma, Mukasyan, Rogachev e colaboradores (Rogachev *et al.*, 1994, 1999, Mukasyan *et al.*, 1996, Mukasyan *et al.*, 1999, Varma, 2001, Varma *et al.*, 1998, 2001) mostraram que, apesar da frente de combustão se mover em estado estacionário à escala macroscópica de tempo e espaço (10^{-1} s; 1 mm), ao nível microscópico pode apresentar carácter não estacionário, com flutuações locais e temporais na forma da frente de combustão e na magnitude da sua velocidade. Para tal, recorreram a um método de observação da combustão *in situ*, usando uma câmara de vídeo de alta velocidade acoplada a um microscópio de foco longo ($12\,000\text{ frame}\cdot\text{s}^{-1}$ e resolução espacial de $1.7\ \mu\text{m}$), e estudaram vários sistemas sólido-sólido (Ti/C, Ti/B, Ti/Si, Ti/N, Ti/Al, Ni/Al, Nb/B, Nb/Al, Ta/C). Classificaram a propagação em dois tipos, de acordo com a microestrutura da frente de combustão: frente de reacção quase-homogénea e frente de reacção cintilante (*scintillating*, *fluttering* ou *relay-race*). Combinações dos dois tipos também foram observadas, por exemplo com a frente do segundo tipo seguida da frente do primeiro tipo (como na combustão repetida). A frente de reacção quase-homogénea move-se em estado quase-estacionário e não se registam variações de temperatura apreciáveis na sua superfície. A velocidade de propagação é controlada pela velocidade de reacção. Na frente de reacção cintilante, observam-se *hot spots* que iniciam a reacção a jusante da frente de propagação e esta move-se em consequência do aparecimento destes. A velocidade de propagação é, neste caso, limitada pela transferência de calor para as partículas do meio envolvente do *hot spot*. Assim, a libertação de calor pela reacção promove a concentração de energia neste ponto e induz um aumento acentuado na sua temperatura, tornando-se esta, em geral, superior à temperatura dos produtos da reacção. Existe portanto uma não uniformidade da temperatura na frente de combustão, que conduz à não uniformidade dos produtos formados. Este tipo de propagação é coincidente com a combustão multiponto, mas em escalas de observação diferentes. Através da filmagem simultânea das combustões com o sistema de elevada resolução referido e com uma câmara de vídeo convencional ($30\text{ frame}\cdot\text{s}^{-1}$), os autores citados concluíram que a média das velocidades de propagação da combustão instantâneas e locais coincide de forma aproximada com a velocidade observada macroscopicamente para os dois tipos de frentes, sendo a concordância maior no caso da frente quase-homogénea.

Varma, Mukasyan, Rogachev e colaboradores verificaram também que as flutuações locais ou temporais da velocidade de propagação e temperatura da combustão estão directamente relacionadas com a microestrutura da mistura reagente, podendo o grau de não uniformidade ser controlado pelo uso de reagentes com menores tamanhos de partículas ou de amostras com menor porosidade. Observaram que a fusão de pelo menos um dos reagentes no processo de combustão é condição necessária para a ocorrência de frente de reacção cintilante e que, por outro lado, a frente de reacção quase-homogénea se desenvolve geralmente em sistemas em que a temperatura de combustão é inferior à temperatura de fusão dos reagentes. Relativamente aos *hot spots* na frente de reacção cintilante, concluíram que: i) a sua formação a jusante da frente de combustão resulta da existência de caminhos preferenciais da transferência de calor no meio heterogéneo da amostra; ii) o seu tempo de vida era $\sim 10^{-2}\text{-}10^{-3}$ s; iii) o seu tamanho inicial correlacionava-se com o tamanho de partícula do

reagente que fundia, mas depois aumentava por coalescência entre *hot spots*; iv) podiam mover-se paralelamente à frente de propagação. Com base nestas observações, sugeriram que os *hot spots* se formam pela reacção rápida na fase líquida. De facto, o aparecimento do fundido transforma a microestrutura da amostra e origina acelerações locais da reacção, as quais resultam do aumento súbito da área de contacto entre reagentes e do aumento do valor dos coeficientes de difusão de espécies. Se os dois reagentes fundirem no processo de combustão este efeito é ainda mais pronunciado, uma vez que pode dar-se, para quaisquer tamanhos de partículas, a coalescência dos dois fundidos e a homogeneização por difusão dos reagentes na fase líquida. Quando nenhum reagente funde, a reacção de fase sólida é mais lenta e está na origem da propagação por frente de reacção quase-homogénea, mas apenas se o tamanho das partículas dos reagentes e a porosidade da amostra forem baixos.

As flutuações microscópicas descritas atrás não são inesperadas, dada a natureza heterogénea dos sistemas sólido-sólido. Neles existem partículas de diversos tamanhos e formas, que formam empacotamentos com distribuição aleatória, existem poros do leito e intraparticulares e ainda resistências de contacto entre partículas, formando uma matriz descontínua de reagentes (de natureza discreta). Na verdade, isto distingue a propagação da combustão em sistemas sólido-sólido da propagação em gases pré-misturados. Flutuações semelhantes na frente de propagação da combustão, igualmente acompanhadas da formação de *hot spots*, podem também surgir à escala macroscópica e já foram observadas, por exemplo, para o sistema Ti/C (vd. Merzhanov e Rogachev, 1992) e para os sistemas termite $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}$ e $\text{KMnO}_4/\text{MnO}_2/\text{Fe}/\text{SiO}_2$ (Frolov *et al.*, 2000). Neste caso pode dizer-se que a propagação da combustão é do tipo multiponto.

Do que foi referido nesta secção depreende-se que a propagação da combustão em sistemas sólido-sólido nunca ocorrerá em estado estacionário, apesar desta ser uma boa aproximação à escala macroscópica para a maioria das combustões autopropagadas. É de esperar que o estado estacionário observado macroscopicamente tenha por base, na microescala, frentes de reacção cintilantes na maioria dos casos, uma vez que a fusão de reagentes é frequente nestes processos de combustão devido às elevadas temperaturas de combustão atingidas. Compreende-se também o papel relevante das temperaturas de fusão dos reagentes na temperatura de ignição de sistemas sólido-sólido, não surpreendendo que esta seja muitas vezes um pouco acima da temperatura de fusão do reagente que funde primeiro e muito inferior à temperatura de combustão. A fusão de um ou mais reagentes e a dispersão capilar do fundido são, pois, factores de intensificação da reacção muito importantes nas combustões em sistemas sólido-sólido, mesmo na etapa de ignição.

4.2.2 Estado do Conhecimento sobre a Dinâmica da Propagação da Combustão na Termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$

Nas Tabelas 4.7 e 4.8 resumem-se os trabalhos da literatura onde se recolheram dados relativos à dinâmica da propagação da combustão na termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Os estudos compilados baseiam-se em misturas termite com reagentes de tamanho micrométrico e as velocidades indicadas referem-se à propagação da frente de combustão em estado estacionário. Encontra-se também publicada informação nesta área para o caso em que os reagentes são de tamanho nanométrico, mas esta será relatada na última secção deste capítulo, onde se analisará o desempenho das misturas termite obtidas por sol-gel.

Tabela 4.7 Compilação de resultados da literatura respeitantes à dinâmica da propagação da combustão na termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (com e sem diluição).

Autores	Características das misturas / Condições experimentais	Velocidade de propagação da frente de combustão ^(a)	Conclusões relevantes
Frolov, 2000a	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}+0.9\text{Al}_2\text{O}_3$; ▪ pressão da atmosfera: até 15 MPa. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\approx 0.9 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, sem diluição e 0.1 MPa; ▪ $\approx 4.1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, sem diluição e 15 MPa; ▪ $\approx 0.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, com diluição. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ a velocidade de propagação aumenta com a pressão no sistema sem diluição e mantém-se constante no sistema com diluição; ▪ sistema <i>pseudo-gasless</i> – alguns produtos intermédios são voláteis à temperatura de combustão e a velocidade é função da pressão; a diluição reduz a temperatura de combustão e a vaporização de produtos (sistema ~ <i>gasless</i>).
Maksimov, Merzhanov e Shkior, 1965 (vd. Merzhanov e Sytshev, 2001)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}+0.9\text{Al}_2\text{O}_3$; ▪ Al: 0.3 e 9 μm; ▪ geometria cilíndrica; ▪ pressão da atmosfera inerte: até 10 MPa. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\approx 0.4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 1º estudo experimental de combustão sem libertação apreciável de gases – termite diluída; ▪ as variações da pressão da atmosfera e do tamanho das partículas do Al não influenciaram significativamente a velocidade medida.
Maksimov e Maksimov, 1967 (vd. Merzhanov, 1993b) ^(b)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}+0.2\text{Al}_2\text{O}_3$; ▪ sob força centrífuga até 900 vezes a aceleração gravítica. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\approx 0.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, sem força centrífuga; ▪ $\approx 3 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, com força centrífuga máxima. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ velocidade de combustão crescente para força centrífuga crescente, devido à intensificação da dispersão do fundido e do calor transferido por convecção na direcção da força.
Morgado <i>et al.</i> , 2004	<ul style="list-style-type: none"> ▪ T100 e T127 ^(c) com 25-33 % TMD; ▪ confinamento: canal paralelepipedico longo de PMMA (5(L)x5(A)x175(C) mm), na vertical e aberto no topo; ▪ autopropagação ou reacção assistida por descarga eléctrica. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $1.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (T100) e $2.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (T127), no modo de autopropagação; ▪ $1.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (T100) e $2.4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (T127), no modo de reacção assistida. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ T100 apresenta velocidade de combustão menor que a T127 devido a reacção incompleta e à oxidação parcial do Al no armazenamento; ▪ o modo de reacção assistida não resulta num incremento da velocidade de combustão: i) a elevada condutividade eléctrica dos produtos conduz à dispersão da energia eléctrica por um volume largo e não permite a sua concentração na frente de reacção; ii) a erupção de produtos produz descontinuidades na descarga eléctrica.
Orrù <i>et al.</i> , 1996a	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $(\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al})$ e 7-10 % em massa de SiO_2 e/ou Al_2O_3; ▪ camada de amostra na parede interna de tubos com 38(D)x80(C) mm, que rodam sobre o seu eixo (1300-3500 rpm) – reacção sob força centrífuga. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $2.7\text{-}4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ estratificação dos produtos: camada mais interna de Al_2O_3 e camada mais externa de Fe (entre a alumina e a parede do tubo) – produção de revestimento cerâmico interno de tubos; ▪ maior diluição diminui a temperatura de combustão e piora a separação de produtos; ▪ maior velocidade de rotação conduz a maior estratificação e menor porosidade dos produtos; ▪ condições óptimas de estratificação/adeseção do revestimento: 7 % de SiO_2 e rotação=3500 rpm.

Tabela 4.7 Continuação.

Autores	Características das misturas / Condições experimentais	Velocidade de propagação da frente de combustão ^(a)	Conclusões relevantes
Romodanov e Pokil, 1969 (vd. Wang <i>et al.</i> , 1993)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ (Fe₂O₃+2Al) e 30 % em massa de Al₂O₃; ▪ sob vácuo: 27-80 kPa. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ≈ 0.9 cm·s⁻¹, a 27 kPa; ▪ ≈ 1.2 cm·s⁻¹, a 53 kPa; ▪ ≈ 1.5 cm·s⁻¹, a 80 kPa. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ a temperatura de vaporização do Al sob vácuo é menor que à pressão normal e verifica-se a intervenção significativa do vapor de Al na combustão.
Shidlovskii e Gorunov, 1982 (vd. Wang <i>et al.</i> , 1993)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fe₂O₃+2Al; ▪ pressão da atmosfera de N₂: 0.1-10 MPa. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ≈ 10 g·cm⁻²·s⁻¹ ^(d), a 0.1 MPa; ▪ ≈ 20 g·cm⁻²·s⁻¹ ^(d), a partir de 4 MPa. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ a velocidade de combustão aumenta com a pressão até 4 MPa e torna-se depois constante pela supressão da vaporização do Al; ▪ a velocidade de combustão nesta termite é menor que nas termite NiO/Al e Ni₂O₃/Al, devido à maior estabilidade do óxido no 1º caso e à reacção adicional Ni-Al no 2º caso.
Sanin <i>et al.</i> , 1992 ^(e)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fe₂O₃+2Al com 25 % TMD; ▪ confinamento: canal paralelepípedo longo, com 20(L)x30(A)x300(C) mm, colocado na horizontal e aberto na face superior; ▪ variaram a largura do canal (L: 0-30 mm) e a diluição com Al₂O₃ (0-30% em massa). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ≈ 10 cm·s⁻¹, sem diluição e para largura do canal ≥ 20 mm; ▪ decrescente para menores larguras de canal e maiores diluições, até ≈ 0 cm·s⁻¹, com largura ≈ 2 mm e diluição de 20 %. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ espessuras críticas de extinção da combustão no canal: longitudinal – 2 mm; vertical – 1 mm; ▪ a frente plana de combustão faz um ângulo com a horizontal < 90°, = 90° e > 90° para 0 %, < 10 % e > 10 % de diluição, respectivamente; ▪ a combustão extingue-se com diluição ≥ 20 %; ▪ confinando a amostra no topo, o ângulo da frente de combustão, sem diluição, é = 90°, porque deixa de ocorrer ignição e transferência de calor por salpicos de produtos; ▪ na transposição de obstáculos, a frente de combustão reconstitui-se nas misturas sem diluição e extingue-se para diluição > 10 %.

(a) Colocou-se o sinal ≈ nos valores retirados de representações gráficas; (b) Em 1968, Serkov, Maksimov e Merzhanov (vd. Wang *et al.*, 1993) apresentaram velocidades coincidentes com as deste trabalho, nas mesmas condições experimentais, para o sistema FeO + 0.7Al + 0.2Al₂O₃; (c) Vd. Tabela 2.6; (d) Velocidade de combustão mássica, dada pelo produto da velocidade de propagação com a massa volúmica; (e) Vd. também Sec. 4.1.6.

A análise dos resultados compilados na Tabela 4.7 permite concluir que as velocidades de propagação da frente de combustão para a termite sem diluição são da ordem das unidades de cm·s⁻¹ (até 10 cm·s⁻¹), e para a termite com diluição são mais baixas e normalmente da ordem das décimas de cm·s⁻¹. Na combustão da termite sem diluição atingem-se temperaturas muito elevadas, as quais conduzem à volatilização não desprezável de reagentes e produtos. Assim sendo, este sistema é classificado por Frolov como *pseudo-gasless*, confirmando o que já tinha sido concluído na Sec. 4.1.6. A diluição conduz a condições mais amenas durante a reacção e a volatilização de reagentes e produtos é suprimida. Nestas condições, a aproximação de sistema sem intervenção significativa de gases é mais adequada e a velocidade de combustão torna-se praticamente independente da pressão da atmosfera envolvente. O diluente mais usado nos trabalhos descritos foi a alumina, com excepção do

trabalho de Orrù *et al.* (1996a) onde a sílica foi também utilizada. Uma forma de intensificar a reacção e aumentar a velocidade de combustão na termite diluída é a utilização de força centrífuga.

Tabela 4.8 Compilação de resultados da literatura respeitantes à dinâmica da propagação da combustão em sistemas termite de base $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ que contêm desperdícios industriais como fonte de Fe_2O_3 .

Autores	Características das misturas / Condições experimentais	Velocidade de propagação da frente de combustão	Conclusões relevantes
Kallio <i>et al.</i> , 2000	<ul style="list-style-type: none"> ▪ subprodutos da produção de aço (80-85 % em massa de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e o resto de outros óxidos, metais e água)^(a) + Al em razão estequiométrica; ▪ subprodutos: 0.3-20 μm; Al: < 45 μm; ▪ confinamento aberto de grafite, com amostras não compactadas. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 2-4 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ podem tratar-se desperdícios de indústrias de aço que contenham óxidos de ferro através de reacções termite com Al; estas permitem reciclar o Fe e isolar os metais perigosos dos desperdícios; ▪ os compostos existentes nos subprodutos além dos óxidos de Fe actuam como diluentes na reacção, sendo a velocidade de combustão menor quando a diluição é maior.
Sannia <i>et al.</i> , 2001 ^(b)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 35.7/44.6/53.6 % desperdícios da produção de zinco (31-44 % de Fe_2O_3 e o resto de outros óxidos de metal e impurezas) + 44.1/36.4/28.7 % Fe_2O_3 comercial + 20.2/19.0/17.7 % Al (% em massa)^(c); ▪ Al: 74 μm; Fe_2O_3 comercial: < 5 μm; ▪ amostras cilíndricas com 16(D)x20(C) mm e ~ 50-60 % TMD; ▪ atmosfera de Ar a 0.1 MPa. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 0.05-0.65 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ podem tratar-se e reciclar-se os desperdícios tóxicos da produção de zinco que contenham óxidos de Fe, através de reacções termite com Al; os produtos não expelidos constituem um suporte ambientalmente inerte que confina os metais pesados dos desperdícios e os produtos expelidos têm composição adequada para reciclagem no fabrico do zinco; ▪ os compostos existentes nos desperdícios além dos óxidos de ferro actuam como diluentes na reacção, sendo a velocidade de combustão menor para razões {desperdício/Fe_2O_3 comercial} maiores – quantidade máxima de desperdícios para se ter autopropagação é de 53.6 % em massa.
Tubalov <i>et al.</i> , 2003	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 46-50 % escória de aço (50-58 % óxidos de Fe) + 40-44 % Al_2O_3 + 8-10 % Al (% em massa); ▪ escória: 63-125 μm; Al e Al_2O_3: < 63 μm. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 0.15-0.20 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ podem produzir-se materiais cerâmicos compósitos porosos (filtros) pela reacção da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, usando escórias de aço com baixa percentagem de óxidos de ferro.

(a) Estudaram outros subprodutos da indústria do aço em que os óxidos predominantes eram Fe_3O_4 e/ou FeO ; (b) *Vd.* também Sec. 4.1.6; (c) Testaram outros agentes redutores em separado ou combinados (Si, Mg, Si + Ca, Al + Si, Mg + Si, Al + Mg + Si), com várias razões {desperdício/ Fe_2O_3 comercial}, em argon (amostras compactadas) ou em ar (amostras não compactadas) e concluíram que o Mg era o redutor mais reactivo, o Si e o Ca os menos reactivos e a combinação Al+Si a mais adequada do ponto de vista ambiental do tratamento dos desperdícios.

Separaram-se na Tabela 4.8 os resultados da literatura relativos à dinâmica da propagação da combustão em sistemas termite de base $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ que continham desperdícios industriais como fonte de Fe_2O_3 , uma vez que a diversidade de compostos nas misturas era maior e as suas quantidades eram definidas com menor precisão. Nota-se que uma maior percentagem de Fe_2O_3 nestes desperdícios, ou seja, menor quantidade de impurezas, conduziu a maior velocidade de combustão. As impurezas actuam como diluentes e quando estão em quantidade elevada provocam uma diminuição acentuada na velocidade de combustão ou mesmo a inibição da autopropagação.

Faz-se aqui um destaque para o trabalho de Morgado *et al.* (2004), dado que foi uma investigação paralela ao actual trabalho realizada com estreita cooperação entre autores. Estudou-se a combustão em duas das misturas termite sintetizadas para a presente investigação (*vd.* Tabela 4.7), numa geometria plana, nos modos de reacção autopropagada e de reacção assistida/activada por campo eléctrico (*Field Activated Combustion*). Pretendia-se verificar se a velocidade de combustão aumentava com base num estímulo eléctrico na frente de reacção. A velocidade de combustão obteve-se através de um trem de fibras ópticas, embutidas ao longo do provete com espaçamento uniforme e acopladas a um fotodíodo que se encontrava ligado a um osciloscópio. Os intervalos de tempo entre os sinais de luz emitidos pela passagem da frente de combustão nas fibras puderam assim ser medidos e a velocidade de deslocamento da frente avaliada. Nas experiências com reacção assistida por campo eléctrico, aplicou-se um campo sinusoidal de 59 V e 50 Hz, gerado por uma máquina de soldar, a duas placas de cobre coladas às laterais do canal de confinamento. As reacções assistidas por campo eléctrico são uma metodologia recente (~ 10-15 anos), desenvolvida para ultrapassar as limitações cinéticas e termodinâmicas de sistemas fracamente exotérmicos com combustões muito lentas ou nos quais não se desenvolvia autopropagação (Carrilo-Heian *et al.*, 1999, Munir, 2000a, 2000b, Orrù *et al.*, 2001, e referências contidas nestes), por exemplo na síntese de SiC, B_4C , WC, TaC, TiB_2 , Ti_3Al , FeAl, WSi_2 , W_5Si_3 , *etc.* A influência do campo eléctrico (na prática, uma corrente eléctrica) na zona de reacção é multifacetada, podendo isolar-se três contribuições: efeito térmico (efeito de Joule), efeito de transferência de massa pelo movimento de espécies carregadas induzido pelo movimento de electrões (electro-migração) e efeito da criação de plasma no pó prensado (formação de iões). Se a condutividade eléctrica dos reagentes e produtos for significativamente inferior à da zona de reacção, este método permite a concentração da injeção de energia na zona de reacção, promovendo um aumento da velocidade e temperatura da combustão e, em alguns casos, a alteração do mecanismo de reacção. A existência de fundido na zona de reacção torna a condição anterior válida em muitos sistemas. No sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, os produtos têm ferro metálico e, por isso, uma elevada condutividade eléctrica, causando uma dispersão da energia eléctrica por um largo volume e diminuindo acentuadamente a energia injectada na zona de reacção. Por esta razão, as velocidades obtidas por Morgado *et al.* (2004) com e sem campo eléctrico foram semelhantes.

Além dos trabalhos reunidos nas Tabelas 4.7 e 4.8, existem outros referentes à dinâmica de propagação da reacção em misturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ que não são aqui descritos, por se tratar de reacções induzidas ou assistidas por onda de choque. Neste caso, a velocidade de propagação da combustão não é a de autopropagação, mas a de propagação da onda de choque no material – reacção conduzida por choque. A fenomenologia e as características destas propagações são, portanto, muito distintas das observadas nas combustões auto-sustentadas, não se enquadrando o seu estudo nos objectivos deste trabalho. Os trabalhos realizados nesta área para a termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ encontram-se no Apêndice D.

4.2.3 Tempos de Ignição das Misturas Termite

O facto de não terem ocorrido tentativas de ignição falhadas nas amostras termite preparadas (*vd.* Sec. 4.1.2) não foi certamente ocasional, tendo em atenção o esforço prévio de caracterização e teste do sistema de ignição. Pela observação dos registos de vídeo das experiências, o processo de ignição das misturas termite apresentou sempre o mesmo padrão característico, qualquer que fosse o tipo de confinamento. Este padrão é descrito de seguida.

Observou-se um *flash* de luz intensa na primeira e/ou segunda *frame* do vídeo de cada experiência, o qual teve origem na explosão do fio resistivo de nicrómio após a descarga capacitiva. Como cada *frame* equivale a um intervalo de tempo de 4 cs no qual a câmara teve um tempo de exposição de 0.25 ms e a explosão do fio se deu em cerca de 0.1 ms (*vd.* tempo de descida das curvas na Fig. 4.9), nas várias experiências o *flash* apresentou diversos tamanhos e intensidades dependendo do instante de captação da imagem. Os registos mostram depois um período de tempo em que há uma pequena área de luz ténue em sucessivas *frames*. Esta apresentou oscilações de intensidade de luz e, por vezes, mudava ligeiramente de posição. A sua luminosidade era maior nas misturas com maior teor de alumínio, tendo apresentando ainda, em especial nas misturas mais sobrealuminizadas, uma erupção esporádica e ligeira de material luminoso e/ou um cone pequeno de luz em cima. O período de tempo em que permaneceram estas características decresceu com o aumento da riqueza da mistura. Após o período anterior, ocorreu, em 1-2 *frames*, um aumento brusco da intensidade da luz, acompanhado pelo início de erupção significativa da mistura do canal de ignição. A partir daí, a combustão teve movimento notório – autopropagação. Na Fig. 4.20 apresentam-se imagens destas três fases, tomando como exemplos as misturas T100, T127 e T159 no confinamento aço/PMMA.

De acordo com a Sec. 4.1.2 e com a descrição anterior, conclui-se que existiu um tempo curto de transferência de calor do fio resistivo para a mistura termite, seguido dum tempo de espera longo, necessário ao desenvolvimento da autopropagação, onde ocorreu a reacção termite de forma fraca. Uma vez que o fenómeno de condução térmica é mais lento do que o de radiação, o segundo dominou no instante da explosão do fio e o primeiro teve influência numa escala de tempo mais larga, promovendo o pré-aquecimento de camadas de mistura mais distantes do volume de ignição já na fase de reacção fraca. A soma do calor transferido pela fonte externa com o calor que se foi gerando por reacção no volume de ignição deu origem, em dado momento, ao desenvolvimento da autopropagação. Pode dizer-se, então, que as etapas de pré-aquecimento e de reacção no processo de ignição apresentaram sobreposição parcial. Dada a ocorrência notória de reacção em todo o período de ignição, poderia pensar-se que a ignição se teria dado no modo de queima (*vd.* Sec. 4.2.1), com a etapa de pré-aquecimento confinada ao instante da descarga. Contudo, a forma como teve lugar o súbito aumento de velocidade após um período relativamente longo de espera identifica-se mais com o modo de indução. Assim sendo, a elevada energia fornecida pela fonte externa foi suficiente para promover de imediato a reacção no volume de ignição, mas não para gerar desde logo autopropagação dessa reacção. A maior parte da energia libertada na explosão do fio foi, certamente, dissipada para a envolvente, tendo em consideração a área limitada de contacto entre a mistura e o fio resistivo, e daí não se ter conseguido atingir o modo de queima apesar do excesso de energia utilizado.

O tempo que o sistema termite demorou até formar uma frente de combustão macroscópica, ou seja, até ocorrer o aumento brusco de velocidade, foi quantificado neste trabalho para as várias

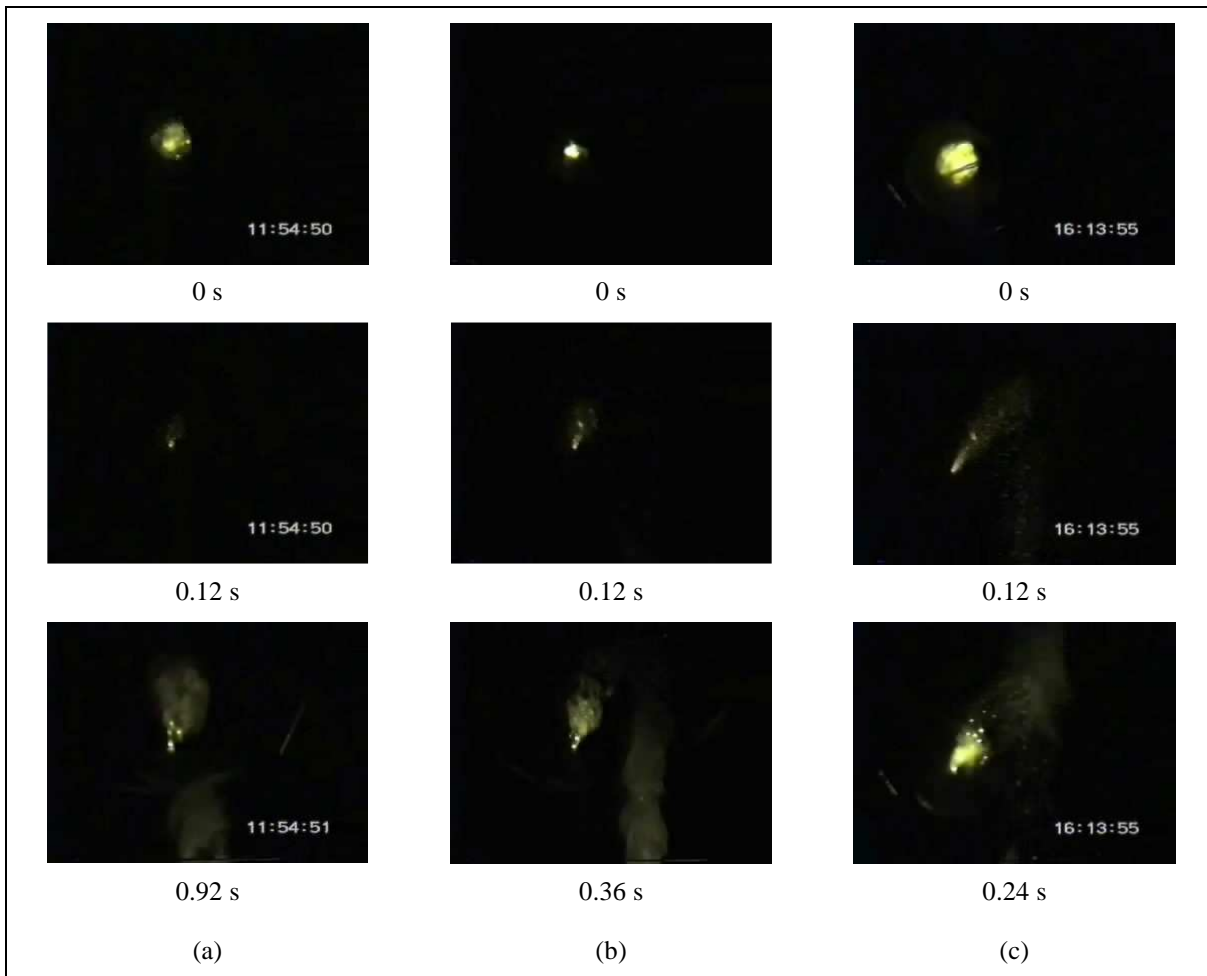


Figura 4.20 Imagens típicas do processo de ignição das misturas termite, com exemplos da (a) T100, (b) T127 e (c) T159 no confinamento aço/PMMA: explosão do fio resistivo, na primeira linha; uma *frame* do período com área de luz ligeira, na segunda linha; início da autopropagação, na terceira linha.

misturas termite e para os dois confinamentos usados. Este tempo foi designado por tempo de atraso de ignição. Moore e Feng (1995a) definem tempo de atraso de ignição como o tempo necessário para promover a ignição da reacção após ter sido ligada a fonte de calor externa, relacionando-se este com o fluxo de energia de ignição, a condutividade térmica da amostra, as perdas de calor para o exterior e as características cinéticas do referido sistema. Esta definição é algo vaga, dado que não estabelece de forma clara a condição para se considerar que a reacção sofreu ignição. Makino (2001) acrescenta que é o tempo para o qual se verifica o aumento brusco de temperatura. Uma vez que o aumento súbito de luminosidade, velocidade e erupção de produtos está relacionado com o aumento de temperatura, a designação adoptada afigura-se correcta. A Tabela 4.9 apresenta os valores obtidos.

A primeira conclusão que se retira dos resultados que constam na Tabela 4.9 é o facto de o tipo de confinamento inferior das amostras não influenciar de forma notória o tempo de atraso de ignição, o que seria de esperar tendo em atenção que o volume de ignição se encontrava confinado por PMMA e algo distante do confinamento inferior da amostra. Conclui-se também que o tempo de atraso de ignição diminui apreciavelmente com o aumento do teor de alumínio na mistura, em qualquer dos confinamentos, diminuindo concomitantemente a variabilidade dos valores experimentais. Isto significa

que as misturas mais aluminizadas apresentaram maior facilidade de ignição e melhor repetibilidade em termos do tempo envolvido no processo de ignição. Uma razão plausível para esta tendência é o aumento da condutividade térmica da mistura reagente com a quantidade de alumínio, que torna mais célere a transmissão de calor na mistura (como provaram Carrillo-Heian *et al.*, 1999, na combustão da mistura Si/C com condutividade térmica crescente). Além disso, dado que o alumínio funde no processo de combustão, as transferências de calor e de massa são favorecidas com maior quantidade de fundido. O contacto entre reagentes aumenta nestas condições, pois com as densidades de amostra utilizadas não se atinge a ocupação total dos interstícios das misturas reagentes (*vd.* Sec. 4.1.1). Outra razão possível é o facto do alumínio ser o agente activo na ignição de termites aluminizadas, conforme discutido na Sec. 4.1.2 com base no trabalho de Chernenko *et al.* (1988). No entanto, analisando a variação do tempo de atraso de ignição em função da riqueza da mistura na forma gráfica – Fig. 4.21, observa-se que as explicações anteriores não poderão justificar por completo a referida variação. Esperar-se-ia uma variação aproximadamente linear se fossem aqueles os únicos factores influentes. O padrão de variação é linear, mas com divisão em dois intervalos de riqueza. Entre 1 e 1.27 o declive de decréscimo é muito mais acentuado – ~ 5 vezes – do que no intervalo 1.27 a 1.59. A contribuição da cinética química poderá explicar esta diferença. Voltar-se-á a este assunto mais adiante.

Tabela 4.9 Tempos de atraso de ignição médios (em s) para as várias misturas termite nos confinamentos aço/PMMA e PVC/PMMA.

	T100	T112	T127	T142	T159
Confinamento aço/PMMA:					
	0.89 ± 0.13	0.66 ± 0.12	0.38 ± 0.04	0.32 ± 0.06	0.24 ± 0.06
Confinamento PVC/PMMA:					
	0.87 ± 0.09		0.36 ± 0.06		0.27 ± 0.02

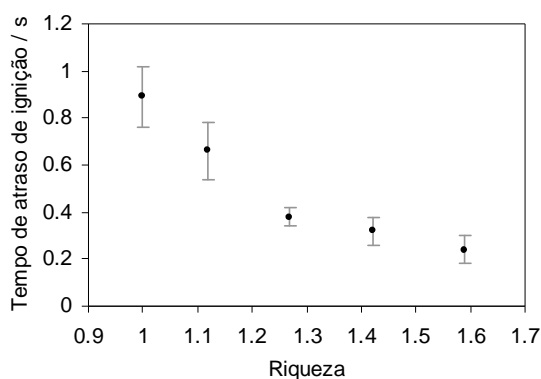


Figura 4.21 Tempos de atraso de ignição em função da riqueza das misturas termite para o confinamento aço/PMMA.

Chow e Mohler (1987) determinaram tempos de ignição para a termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, recorrendo à ignição induzida por laser de amostras na forma de disco (*vd.* Sec. 4.1.2). Testaram duas misturas com composição estequiométrica e massa volúmica relativa de ~ 45 % TMD. A diferença entre elas consistia no tamanho das partículas dos reagentes: Fe_2O_3 – $0.25 \mu\text{m}$, Al – $44 \mu\text{m}$, numa delas; Fe_2O_3 –

0.15 μm , Al – 0.5 μm , na outra. As potências do raio laser usadas foram 18 W e 5 W e os tempos de ignição obtidos foram 0.15-0.25 s e 0.25-1 s, para a primeira e segunda amostras, respectivamente. O tempo de ignição da segunda amostra foi maior devido, possivelmente, à menor potência aplicada. Os tempos de ignição acima são da mesma ordem de grandeza dos obtidos no presente trabalho.

Os resultados apresentados dizem respeito à ignição da mistura do canal de ignição, a qual tinha uma densidade menor do que a da amostra circular. A combustão propagou-se na mistura do canal de ignição verticalmente e no sentido descendente, como uma frente de combustão plana numa amostra cilíndrica. Quando a frente atingiu o confinamento inferior do provete, propagou-se radialmente pelo material prensado. A área de contacto entre as misturas de transição e prensada correspondia a um anel com um diâmetro de 3 mm (diâmetro do canal de ignição) e altura igual à espessura da amostra prensada. Foi através desta área que se processou a transferência de calor e a transição da combustão de um sentido para outro. Para permitir uma transição mais organizada da combustão neste local, o sistema da mistura de transição deveria ter densidade um pouco maior que o sistema da amostra, para fornecer um ligeiro excesso de energia por unidade de área (Barzykin, 1992). Não foi possível prensar a mistura do canal de ignição até uma densidade próxima da usada na amostra, por razões práticas. No entanto, não se verificaram dificuldades ou anomalias na transição.

A pequena espessura da amostra circular prensada poderia ter causado problemas de extinção, caso fosse inferior à espessura crítica na configuração utilizada, mas tal não sucedeu em nenhuma experiência, mesmo com o confinamento inferior de maior condutividade térmica. O valor da espessura crítica é dependente do balanço energético e, portanto, da magnitude dos calores produzido, transferido e perdido para o exterior. Assim, a razão entre a área de transferência de calor dentro da mistura e a área de transferência de calor para o exterior é muito importante, bem como o uso ou não de confinamento e o material deste. Por esta razão, no estudo de Sanin *et al.* (1992) (*vd.* Tabela 4.7 na Sec. 4.2.2) a espessura crítica para a termite foi maior na propagação horizontal, com uma face da amostra aberta ao exterior, do que na propagação vertical, onde todas as faces da amostras estavam confinadas por cerâmico. No presente trabalho a espessura das amostras era inferior à espessura crítica obtida por Sanin *et al.* na propagação horizontal e ligeiramente superior à que obtiveram na vertical, mas o facto de as configurações das amostras e materiais de confinamento serem significativamente diferentes torna inviável uma análise comparativa. Pode apenas referir-se que é normal uma espessura crítica muito baixa neste sistema termite, tendo em atenção a sua elevada exotermicidade.

4.2.4 Análise Global da Dinâmica da Propagação Radial da Frente de Combustão nas Misturas Termite

A análise efectuada nesta secção é válida para as experiências realizadas com os dois tipos de confinamento usados, sendo particularizado o tipo de confinamento quando a discussão o exigir.

Os registos de vídeo permitem concluir que a autopropagação da combustão ocorreu em todas as amostras de forma radial e aparentemente estacionária. Em 1982, Merzhanov e colaboradores observaram, para um sistema sem intervenção apreciável de gases, um comportamento giratório temporário na combustão autopropagada de uma amostra na forma de disco fino, semelhante às deste trabalho – diâmetro de 25 mm e espessura de 2 mm (*vd.* Ivleva, 2004, Matkowsky e Volpert, 1994).

Porém, nos registos de vídeo aqui discutidos não se vislumbraram, em macroescala, modos não estacionários de propagação de carácter ordenado como a combustão oscilatória ou giratória.

Analisando a sequência de *frames* de vídeo para cada experiência verificou-se que, em geral, a frente de combustão radial era aproximadamente circular e a sua simetria e definição aumentavam após um curto intervalo de tempo (ou raio) inicial. Neste período inicial incluem-se a combustão do material no canal de ignição, a transição da combustão para a amostra prensada e o estabelecimento de uma frente de combustão radial nesta. As primeiras imagens da frente de combustão que se obtiveram após um raio de 1.5 mm (raio do canal de ignição) mostram frentes muitas vezes irregulares e/ou incompletas (frentes circulares abertas). Após o período inicial de estabelecimento da frente de combustão circular, o movimento da frente apresentou um carácter geralmente regular, podendo observar-se que esta se deslocava com velocidade aproximadamente constante na maioria das amostras. As observações anteriores corroboram a conclusão de um bom grau de mistura entre reagentes, obtida a partir de imagens de microscopia óptica das misturas termite a seco (*vd.* Sec. 2.4).

Comparando os intervalos de tempo necessários à queima das amostras no seu todo com base nos registos de vídeo das experiências, observou-se que o tempo de combustão diminuía com o aumento da percentagem de alumínio nas misturas reagentes. Definindo este intervalo de tempo como o tempo desde o final do tempo de atraso de ignição até ao final da propagação no provete e considerando que o percurso linear percorrido pela frente de combustão foi em todas as amostras de 2.5 cm, obteve-se uma primeira estimativa da velocidade global da combustão para as diversas misturas termite nos dois tipos de confinamento. Estes resultados encontram-se na Tabela 4.10 e confirmam a conclusão retirada da avaliação visual dos vídeos, isto é, a velocidade da combustão aumenta com a riqueza da mistura. O tipo de confinamento não parece ter uma influência relevante na velocidade de combustão. Uma vez que se trata de estimativas grosseiras da velocidade que não têm em consideração a posição precisa da frente de combustão, não serão analisadas em detalhe. A próxima secção deste capítulo é reservada à apresentação de velocidades de propagação da frente de combustão mais rigorosas, sendo aí feita uma discussão mais aprofundada deste assunto.

Tabela 4.10 Primeira estimativa das velocidades globais da combustão (em $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) nas várias misturas termite com os confinamentos aço/PMMA e PVC/PMMA ^(a).

	T100	T112	T127	T142	T159
Confinamento aço/PMMA:					
	0.0329 ± 0.0047	0.0343 ± 0.0010	0.0464 ± 0.0032	0.0497 ± 0.0027	0.0581 ± 0.0055
Confinamento PVC/PMMA:					
	0.0306 ± 0.0017		0.0468 ± 0.0041		0.0582 ± 0.0045

(a) Considerou-se que a frente de combustão percorreu 2.5 cm em todas as amostras no intervalo de tempo em que se observou autopropagação (desde o final do tempo de atraso de ignição até ao final da propagação da combustão).

Observando com atenção as frentes de propagação circulares, verificou-se que estas não eram linhas contínuas bem definidas, sendo constituídas por um conjunto de pontos com maior luminosidade – *hot spots* – e outras zonas com luz menos intensa. Atrás das frentes reconheciam-se muitas zonas de luz ainda intensa, indicativas da presença de produtos quentes e de zonas onde a reacção se completava. Este processo de combustão assemelha-se com o modo não estacionário da

combustão multiponto (vd. Sec. 4.2.1), mas os *hot spots* da frente de combustão pareciam mover-se em conjunto com velocidade regular, sem ocorrer o avanço significativo de nenhum deles à escala macroscópica. Devido à fraca resolução espacial utilizada e à forte luminosidade nas imagens, não se fez a análise quantitativa do tamanho dos *hot spots* e da sua eventual variação de tamanho com a riqueza da mistura, a posição radial da frente ou o tipo de confinamento. Procurou-se, no entanto, fazer uma análise qualitativa do modo como os *hot spots* compunham as frentes e justificar a sua formação.

A visualização das frentes de combustão de todos os ensaios permitiu concluir que o tamanho dos *hot spots* era muito variável, de frente para frente e até na mesma frente, o que tornou inviável a comparação qualitativa do tamanho dos *hot spots* entre misturas ou confinamentos. Observou-se, no entanto, uma evolução característica no modo como os *hot spots* compunham as frentes de combustão de misturas com riquezas crescentes. Notou-se que estes se encontravam mais separados entre si e mais bem definidos nas misturas com menor riqueza. A sua proximidade aumentava com a riqueza, surgindo unidos ou imperceptíveis em muitas zonas da frente de combustão nas misturas com maior riqueza. Nessas zonas, a frente era uma linha contínua. A Fig. 4.22 ilustra esta progressão.

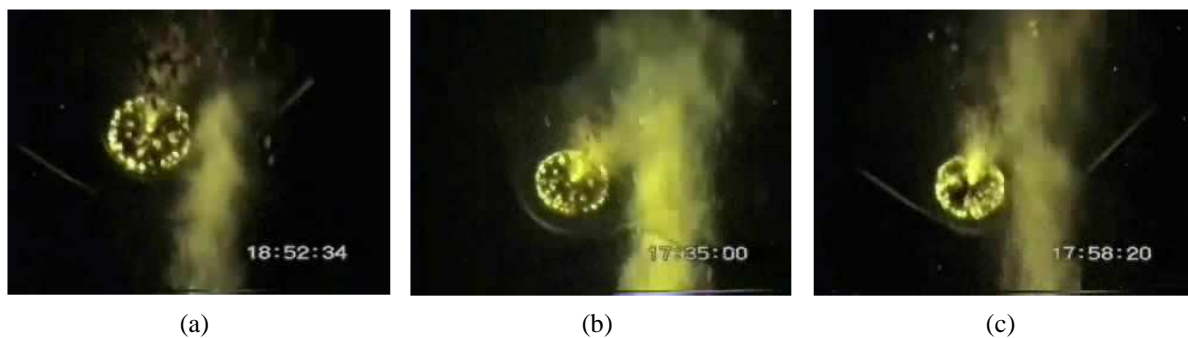


Figura 4.22 Exemplos para visualização de *hot spots* na frente de propagação da combustão nas misturas (a) T112, (b), T127 e (c) T142.

Os *hot spots* constituem regiões com reacção mais intensa e, conseqüentemente, com temperatura maior. A isso devem a sua maior luminosidade. No caso de misturas aluminizadas, pode associar-se a formação dos *hot spots* ao aumento do tamanho característico dos elementos microestruturais na frente de combustão, com origem na rápida coalescência do alumínio fundido, que é por sua vez causada pelo aumento acentuado de temperatura (Mukasyan *et al.*, 1999). As partículas de óxido difundem-se no interior dos glóbulos de fundido formados, criando sítios preferenciais de reacção, pois as resistências à transferência de massa e calor nestes são baixas. A presença de *hot spots* é, assim, uma manifestação de heterogeneidade na frente de combustão, estando o seu tamanho e número relacionados com o tamanho e número das bolsas de alumínio fundido. Logo, a explicação da presença dos *hot spots* passa pela compreensão do fenómeno de aglomeração. Enumeram-se a seguir factores que influenciam a aglomeração do alumínio na frente de combustão.

A aglomeração é inerente a quase todos os sistemas heterogêneos condensados metalizados e acontece nas zonas de aquecimento e/ou de reacção, desenvolvendo-se em três passos (Frolov, 2000a, 2000b): i) convergência de partículas ou bolsas de fundido para um mesmo local; ii) formação de contactos entre as partículas/bolsas; iii) coalescência das partículas/bolsas em contacto, formando aglomerados. Os aglomerados são constituídos maioritariamente pelo metal, e contêm também o

segundo reagente, que é arrastado ou se difunde naqueles, e produtos da reacção. Quando há fusão do reagente metálico (como na termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$), o fenómeno de aglomeração de fundido é muito pronunciado (Babuk *et al.*, 1989, Chavez, 1988, Frolov, 2000a, 2000b). A aglomeração deste reagente tem ainda uma estreita relação com a sua concentração, com o tamanho das suas partículas e com a relação de tamanhos de partícula metal/óxido: maior tamanho das partículas ou concentração do metal originam maior grau de aglomeração e maiores aglomerados; diferenças de tamanho significativas entre as partículas do metal e do óxido conduzem ao aumento da aglomeração; partículas do metal muito pequenas estão associadas a áreas de superfície elevadas e, nestas condições, a aglomeração aumenta muito (Chavez, 1988, Frolov, 2000a, 2000b, Mukasyan *et al.*, 1999). A maior densidade da amostra também induz maior coalescência de fundidos (Mossino, 2004). Uma aglomeração mais pronunciada está ainda relacionada com um maior tempo de residência dos reagentes nas zonas de aquecimento e/ou reacção, por exemplo quando a velocidade de combustão é baixa ou a viscosidade do meio com fundido é elevada (Chavez, 1988, Frolov, 2000a). Os tempos de atraso de ignição longos são um indicador de maior tempo de residência dos reagentes nas zonas referidas (Dreizen *et al.*, 2005). O crescimento dos aglomerados é limitado pela sua baixa estabilidade mecânica na presença de fluxos térmicos acentuados (Frolov, 2000a). No caso do alumínio, o filme de óxido em torno das partículas pode ter um efeito inibidor na aglomeração, em particular se tiver espessura considerável, pois retarda a saída do fundido (Kraeutle, 1980). A aglomeração afecta o desempenho da combustão sempre que os aglomerados tenham tamanho considerável, dado que a dispersão do segundo reagente no todo do aglomerado torna-se mais difícil e o tempo de queima do aglomerado é maior (no caso do alumínio, 10-100 ms), resultando combustões globalmente incompletas (Chavez, 1988, Dreizen *et al.*, 2005, Frolov, 2000a, 2000b, Sandén, 1998). Além disso, se o reagente metálico for minoritário, a sua fusão e aglomeração podem criar zonas da matriz reagente sem metal, perdendo-se a conectividade da rede deste, o que novamente diminui a eficiência da combustão (*vd.* Varma e Lebrat, 1992).

As misturas termite estudadas têm por base as mesmas características dos reagentes, não podendo resultar daí diferenças significativas em termos de aglomeração ou de formação de *hot spots*. Poderá apenas dizer-se que o facto de o alumínio fundir no processo de combustão e de as suas partículas terem tamanho cerca de dez vezes superior ao das partículas de óxido de ferro favorece a aglomeração em todas as misturas. As pequenas variações registadas na massa volúmica das amostras em função da riqueza ou do tipo de confinamento (*vd.* Sec. 4.1.1) também não parecem constituir diferença relevante no fenómeno de aglomeração. Existem dois factores que aumentam de forma mais expressiva com a riqueza: a concentração de alumínio e a velocidade da combustão. O primeiro deveria provocar um aumento do número e tamanho dos aglomerados com o aumento da riqueza e o segundo um efeito contrário. Percebe-se da Fig. 4.22 que o segundo factor terá tido preponderância, uma vez que as heterogeneidades foram mais evidentes nas misturas com menor riqueza.

4.2.5 Velocidades da Frente de Combustão nas Misturas Termite: Influência da Riqueza das Misturas e do Material de Confinamento

Os perfis contínuos traçados a partir das *frames* de vídeo (*vd.* Sec. 4.1.4) basearam-se na linha de união dos *hot spots* referidos na secção anterior, sendo o perfil descontínuo sempre que surgia

uma região do provete com ausência notória de frente de combustão. Através destes perfis foi possível representar o deslocamento da frente de combustão em função do tempo e determinar as velocidades de deslocamento da frente em vários pontos intermédios do raio da amostra e as velocidades de propagação médias. Nesta secção faz-se a apresentação e discussão destes resultados para as misturas estudadas e para cada um dos confinamentos utilizados, assim como dos resultados de velocidade de propagação da combustão obtidos a partir dos registos dos termopares (*vd.* Sec. 4.1.3).

Resultados das Experiências com Confinamento Aço/PMMA

Com base nos perfis obtidos a partir das *frames* de vídeo, avaliou-se a posição radial da frente de combustão em função do tempo para as 25 amostras experimentadas – cinco por cada mistura termite. As avaliações foram feitas em quatro segmentos lineares da representação dos perfis, com origem no centro desta e tomando os sentidos dos pontos cardeais: Sul – semidiâmetro “r01”; Oeste – semidiâmetro “r02”; Norte – semidiâmetro “r03”; Este – semidiâmetro “r04”. Depois, calcularam-se também as velocidades de combustão locais, fazendo a razão das diferenças dos dados de raio e dos dados de tempo sucessivos. A Fig. 4.23 exemplifica as representações obtidas através deste procedimento. Omitiram-se exemplos para as misturas T112 e T142, por estas apresentarem desempenho dinâmico intermédio entre as misturas T100/T127 e T127/T159, respectivamente.

Na generalidade das representações da posição radial da frente de combustão em função do tempo identifica-se um comportamento linear logo após os primeiros instantes de propagação. Com base nesta observação conclui-se que o movimento da frente (ou do conjunto de *hot spots*) atinge estado estacionário ou quase-estacionário, com velocidade constante. As divergências deste comportamento em algumas amostras e, por vezes, só em parte dos semidiâmetros de uma dada amostra, têm origem em assimetrias da frente causadas por maior grau de heterogeneidade da amostra, como se discutirá na secção seguinte. Não constituem, no entanto, um padrão repetido ao qual se possa atribuir um modo não estacionário reconhecido da dinâmica de propagação.

De acordo com a conclusão anterior, as velocidades de combustão locais deveriam ser aproximadamente constantes ao longo do raio da amostra. De facto, os valores destas velocidades formam um patamar, excepto numa pequena fracção do domínio radial junto à origem. Os valores obtidos apresentam, contudo, variabilidade elevada, que se deve à aproximação da derivada por diferenças finitas. A dispersão é maior junto à origem e há aí uma tendência para maiores valores de velocidade. Em geral, estas diferenças ocorrem no intervalo de raio [0, 0.005 m] e podem explicar-se por: i) incerteza na posição do centro, por este se poder localizar no canal de ignição em 0 ± 0.0015 m; ii) menor exactidão dos valores da posição radial da frente nos instantes iniciais, já que a localização da frente coincidia com o local de erupção de produtos e a sua visualização foi, por isso, dificultada; iii) comportamento transiente no início da autopropagação, devido à formação da frente e à mudança de direcção do seu movimento na transição do canal de ignição para a amostra prensada.

Uma vez que a velocidade de propagação da frente de combustão se mostrou aproximadamente constante ao longo de praticamente todo o domínio de raio das amostras, pode identificar-se esta velocidade constante como a velocidade de combustão característica do modo de autopropagação para estas misturas termite nas condições experimentais presentes. Para obter um valor tão representativo quanto possível dessa velocidade em cada provete seguiram-se várias metodologias, que são depois comparadas: i) calcularam-se os valores de velocidade de combustão de cada provete com base

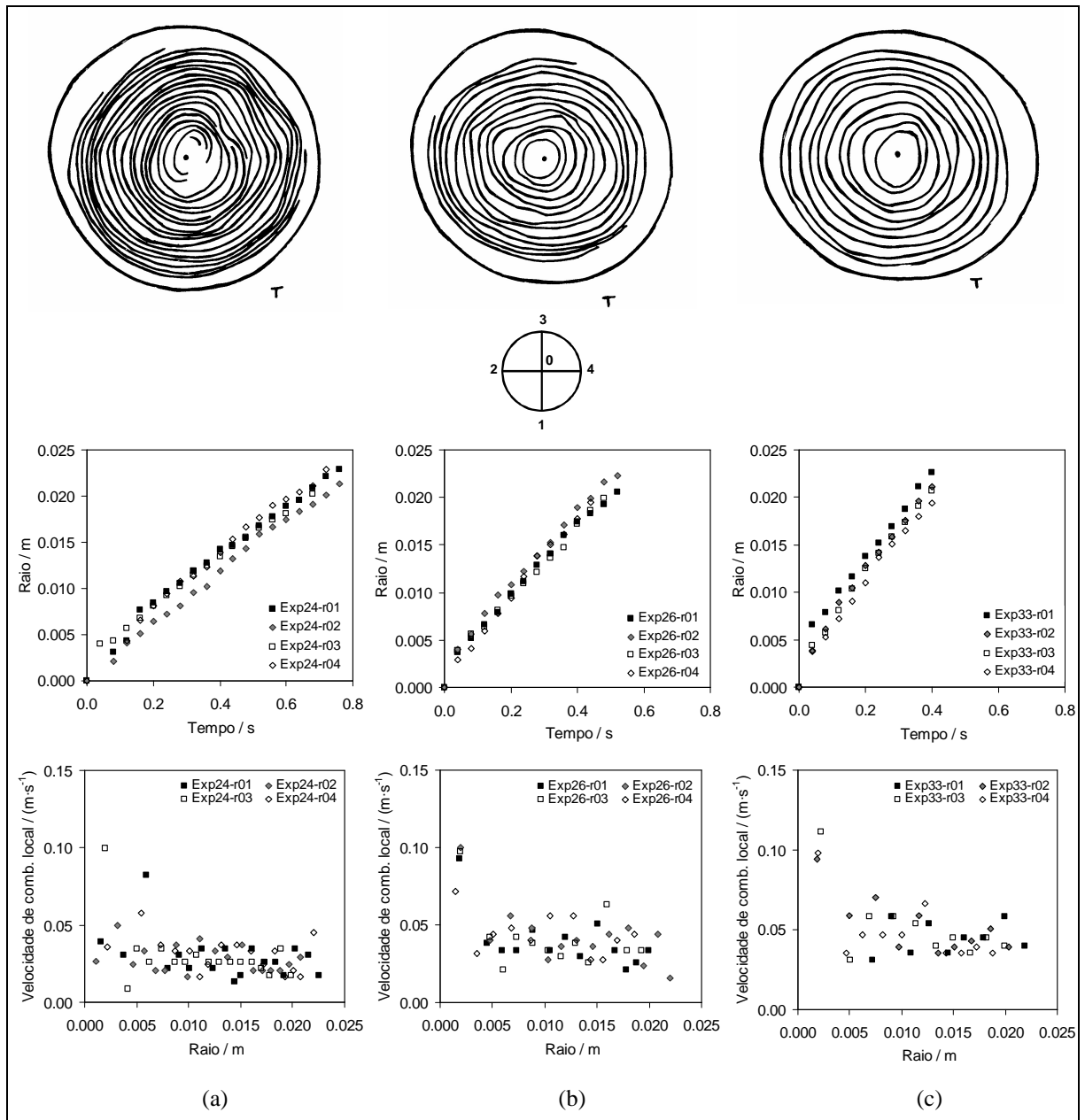


Figura 4.23 Resultados típicos de perfis e correspondentes representações da posição da frente de combustão em função do tempo e das velocidades de combustão locais em função do raio da amostra para as misturas (a) T100, (b) T127 e (c) T159 no confinamento aço/PMMA.

no tempo que a frente de combustão demorou a percorrer o trajecto linear de 1 cm entre os dois termopares (*vd.* Sec. 4.1.3); ii) avaliou-se o valor médio da velocidade de combustão em cada semidiâmetro dos perfis obtidos via vídeo e calculou-se depois a média dos quatro valores resultantes; fez-se este exercício para os intervalos de raio [0, 0.025 m] e [0.005, 0.025 m]; iii) obteve-se ainda a velocidade de combustão de cada provete com base na média dos declives das quatro rectas, uma para cada semidiâmetro, ajustadas aos dados das representações do raio em função do tempo no intervalo de raio [0.005, 0.025 m]. O conjunto dos resultados para todos os provetes e para cada metodologia anterior encontra-se na Fig. 4.24. A Fig. 4.25 apresenta a distribuição por intervalos dos valores dos

coeficientes de correlação dos ajustes da metodologia iii). Pode verificar-se que os ajustes do modelo linear aos dados constituíram, no geral, uma boa aproximação, uma vez que 91 % dos valores do coeficiente de correlação são superiores a 0.99; o valor mínimo observado foi 0.948.

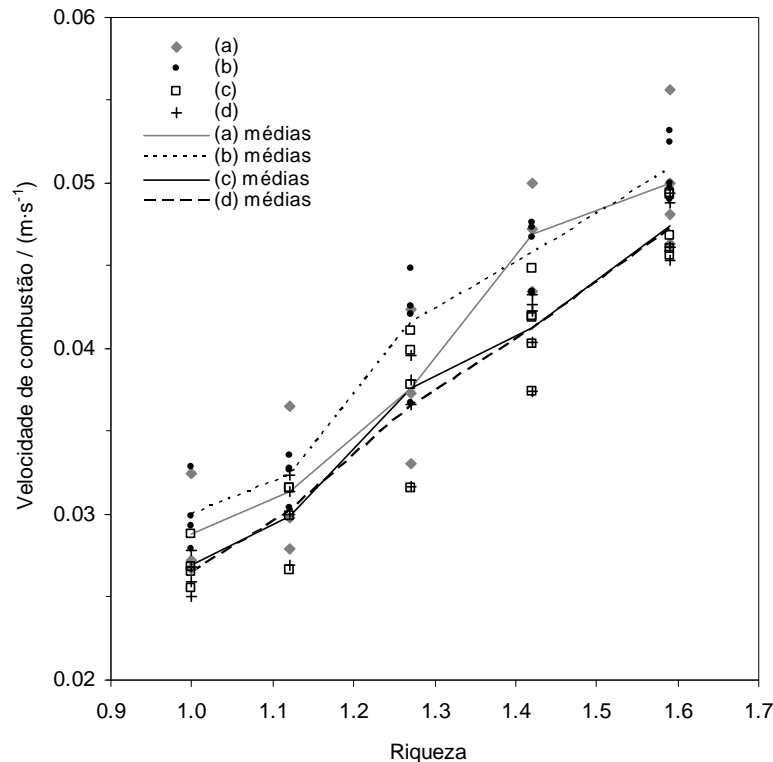


Figura 4.24 Velocidades de combustão nos provetes calculadas através (a) do sinal dos termopares, (b) dos perfis de vídeo para raio $\in [0, 0.025 \text{ m}]$, (c) dos perfis de vídeo para raio $\in [0.005, 0.025 \text{ m}]$ e (d) dos perfis de vídeo para raio $\in [0.005, 0.025 \text{ m}]$ com regressão linear. O comportamento das velocidades de combustão médias para cada mistura é dado pelas linhas. Experiências com o confinamento aço/PMMA.

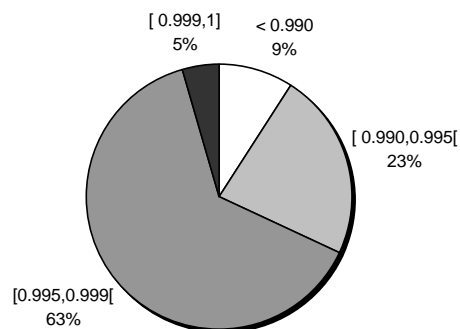


Figura 4.25 Distribuição por intervalos dos valores dos coeficientes de correlação dos ajustes de modelos lineares aos resultados obtidos via vídeo da posição radial da frente de combustão em função do tempo para raio $\in [0.005, 0.025 \text{ m}]$. Experiências com o confinamento aço/PMMA.

Para obter uma velocidade de combustão representativa para cada mistura termite, calculou-se a média das velocidades de combustão de todos os provetes de cada mistura, com base nos resultados

das três metodologias descritas atrás. As médias obtidas para as cinco misturas são apresentadas na Tabela 4.11 e representadas pelas linhas sólidas na Fig. 4.24. Um exame prévio dos resultados do conjunto de experiências de cada mistura termite, baseado em argumentos estatísticos e experimentais, conduziu à rejeição de alguns *outliers*, os quais não se incluíram nas Figs. 4.24 e 4.25 nem foram considerados para o cálculo das médias da Tabela 4.11.

Tabela 4.11 Velocidades de combustão médias para as misturas termite no confinamento aço/PMMA, com base em várias metodologias de cálculo.

Mistura Termite	Velocidade de combustão média via termopares {raio ∈ [0.01, 0.02 m]} (m·s ⁻¹)	Velocidade de combustão média via vídeo {raio ∈ [0, 0.025 m]} (m·s ⁻¹)	Velocidade de combustão média via vídeo {raio ∈ [0.005, 0.025 m]} (m·s ⁻¹)	Velocidade de combustão média via vídeo – regressão linear ^(a) {raio ∈ [0.005, 0.025 m]} (m·s ⁻¹)
T100	0.029 ± 0.008	0.0300 ± 0.0033	0.0269 ± 0.0022	0.0264 ± 0.0020
T112	0.031 ± 0.011	0.0324 ± 0.0022	0.0299 ± 0.0038	0.0302 ± 0.0037
T127	0.038 ± 0.012	0.0416 ± 0.0055	0.0376 ± 0.0067	0.0365 ± 0.0054
T142	0.047 ± 0.008	0.0457 ± 0.0026	0.0413 ± 0.0034	0.0412 ± 0.0029
T159	0.050 ± 0.006	0.0509 ± 0.0023	0.0474 ± 0.0022	0.0472 ± 0.0023

(a) Declives das rectas ajustadas aos dados da posição radial da frente de combustão em função do tempo; as ordenadas na origem obtidas foram, respectivamente, 0.00287 ± 0.00123 , 0.00162 ± 0.00189 , 0.00254 ± 0.00045 , 0.00227 ± 0.00121 e 0.00177 ± 0.00166 m·s⁻¹.

Os resultados da Fig. 4.24 mostram que a velocidade de combustão aumenta com a quantidade de alumínio na mistura reagente, o que está de acordo com as primeiras estimativas das velocidades globais de combustão apresentadas na Tabela 4.10. A evolução dos valores médios é muito semelhante quando se comparam os resultados das várias metodologias utilizadas. Observa-se um aumento ligeiro até à mistura T112, um aumento mais significativo entre a T112 e a T127, e depois, a partir da T127 até à T159, o aumento volta a ser menor. São excepção os resultados obtidos com base nos sinais dos termopares, que apresentam o maior acréscimo de velocidade entre as misturas T127 e T142. No entanto, como se pode verificar na Tabela 4.11, a incerteza dos valores médios é maior com esta metodologia, o que se explica pelo menor número de pontos válidos para cálculo das médias, devido à inutilização de alguns registos dos termopares (*vd.* interferências na medida com os termopares, na Sec. 4.1.3). Além disso, a parte da amostra onde se efectuou a medida com os termopares era restrita a uma só direcção e a um segmento de 1 cm, sendo os valores obtidos menos representativos do todo da amostra do que no caso das metodologias com base nos registos de vídeo. Apesar disso, a metodologia de cálculo da velocidade pelo registo dos termopares é uma forma expedita de obter estimativas de qualidade razoável para a velocidade de combustão numa dada amostra.

Os valores de velocidade de combustão médios obtidos via vídeo tomando todo o domínio de raio são superiores aos obtidos com exclusão dos dados junto à origem (*vd.* Fig. 4.24 e Tabela 4.11), como seria de esperar considerando a discussão anterior sobre as velocidades de combustão locais. Devido às diferenças observadas nas velocidades de combustão locais junto à origem, os valores médios de velocidade calculados no intervalo de raio [0.005, 0.025 m] são melhores estimativas das velocidades de combustão das misturas num regime de autopropagação quase-estacionário.

Analisando os resultados das duas últimas colunas da Tabela 4.11, que se baseiam no intervalo de raio referido, verifica-se que o recurso à regressão linear altera apenas marginalmente os valores da velocidade de combustão e das incertezas. As ordenadas na origem médias obtidas no caso da metodologia com regressão linear são positivas, na gama 1-3 mm, e apresentam elevada variabilidade, o que está de acordo com o que já foi discutido nesta secção. Pode, então, concluir-se que a metodologia que recorre à regressão linear exige um maior esforço de cálculo do que a do cálculo da velocidade média a partir das coordenadas finais e iniciais da frente de combustão e não conduz a uma alteração significativa dos resultados. A coincidência de valores entre estas duas metodologias certifica a linearidade da evolução da posição radial da frente de combustão com o tempo.

Analisa-se agora a influência da riqueza da mistura na progressão dos valores de velocidade de combustão médios. O incremento de velocidade entre as misturas T100 e T112 não foi muito acentuado e pode ser justificado por dois factores. O primeiro, e talvez o de influência mais significativa, foi o incremento da extensão da reacção termite. A ocorrência de reacção incompleta pode ter tido origem, por um lado, numa pureza efectiva do alumínio menor do que a esperada (*vd. Sec. 3.4*) e, por outro lado, na dispersão de massa e energia em produtos intermédios que não se converteram nos produtos finais da termite (Fe e Al_2O_3). De facto, o alumínio teria certamente um grau de oxidação da sua superfície maior do que o previsto, devido à oxidação pelo ar durante o armazenamento (apesar de possuir revestimento). Assim sendo, a mistura T100, estimada como estequiométrica, não continha uma proporção de reagentes correspondente à estequiometria. Aumentando a quantidade de alumínio na mistura reagente, a deficiência de alumínio foi sendo preenchida nas misturas com riqueza superior a um. No que respeita aos produtos intermédios, o mecanismo de reacção da termite via aluminatos de ferro e a extensão de cristalização da alumina e do ferro metálico a partir destes compostos intermédios dependem da razão mássica ou molar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ e da temperatura atingida na combustão, como ficará claro na Sec. 4.4. Nas zonas limites da amostra as perdas de calor para o exterior fazem-se sentir, atingindo-se menores temperaturas nesses locais e menores extensões de reacção. Estes aspectos de conversão ou cristalização incompletas mostram que poderia existir margem para aumentar a extensão da reacção termite com a adição de maior quantidade de alumínio. O segundo factor justificativo do aumento da velocidade de combustão foi a presença na matriz reagente de maior quantidade de alumínio por si só (aparte a sua contribuição química). Tendo em atenção que este era o reagente com maior condutividade térmica e que terá fundido antes da passagem da onda de combustão, um maior volume do seu fundido na matriz reagente tornou mais céleres os fenómenos de transferência de massa e de calor, o que já foi discutido na análise dos tempos de atraso de ignição (*vd. Sec. 4.2.3*).

Entre a mistura T112 e T127 verificou-se um incremento mais significativo da velocidade de combustão (*vd. Fig. 4.24*). Os factores mencionados no parágrafo anterior tiveram também um papel importante neste acréscimo de velocidade. Porém, procurou-se compreender porque o acréscimo era mais pronunciado na gama de riqueza 1.12-1.27 do que no restante domínio de riqueza. A justificação foi encontrada na caracterização dos produtos da combustão, que será explorada na Sec. 4.4. A análise dos produtos da combustão por difracção de raios-X e por espectroscopia de Mössbauer revelou uma quantidade não desprezável de Fe_3Al no caso das misturas T127 a T159. Este composto intermetálico resulta da combinação do ferro metálico produzido na reacção termite com o alumínio em excesso. Isto significa que só para uma riqueza entre 1.12 e 1.27 o reagente alumínio começou a estar presente

em excesso, situando-se neste intervalo a estequiometria experimental das misturas termite estudadas (isto é, o ponto de reacção termite completa com Fe e Al₂O₃ como produtos). A formação do intermetálico dá-se de acordo com a seguinte reacção (Deevi e Sikka, 1996):



A reacção 4.9 é fracamente exotérmica quando comparada com a reacção termite (*vd.* reacção 1.2), mas o ligeiro incremento de exotermicidade do sistema quando esta se dá em extensão apreciável é a única explicação encontrada para o aumento mais pronunciado da velocidade de combustão da termite.

A partir de riqueza 1.27 inclusive, o aumento da velocidade foi novamente menos acentuado e, com base nos três pontos médios, pode dizer-se que apresentou um comportamento quase linear. Este incremento de velocidade entre 1.27 e 1.59 pode justificar-se pela presença acrescida de fundido de alumínio e pelo aumento da extensão da reacção intermetálica. Neste domínio de riqueza a reacção termite deve ter ocorrido com conversão praticamente unitária.

O melhor desempenho de misturas heterogéneas condensadas com constituintes metálicos em composições com excesso do metal em relação à composição estequiométrica não é invulgar, conforme já se discutiu na Sec. 2.4 em termos gerais e em particular para a termite Fe₂O₃/Al.

O facto de o ponto de estequiometria experimental se localizar para riqueza próxima de 1.27 pode explicar os dois gradientes distintos de variação dos tempos de atraso de ignição com a riqueza (*vd.* Sec. 4.2.3). No processo de ignição a magnitude do calor gerado é preponderante, uma vez que nesta fase de reacção incipiente a energia disponível no sistema ainda é muito limitada. Dado que a termite tem elevada exotermicidade, é natural que se esta ocorrer com maior conversão de reagentes a ignição se dê de forma mais rápida. A partir da mistura T127 a diminuição do tempo de atraso de ignição com o aumento da riqueza foi menor porque um eventual incremento de calor gerado devido à maior extensão da reacção intermetálica não é tão significativo como no caso da reacção termite.

Considerando os resultados da literatura apresentados na Sec. 4.2.2, conclui-se que as velocidades de combustão características das misturas termite experimentadas neste trabalho têm a mesma ordem de grandeza que as publicadas para o mesmo sistema. Apesar de se observar alguma variação nos valores da literatura, o que se deve à dissemelhança de condições experimentais e das características dos reagentes utilizados, os valores das velocidades de combustão obtidos no presente trabalho situam-se acima da maior parte dos resultados de velocidade para o sistema termite com diluição, o que reforça a sua coerência. Comparando ainda, em particular, os resultados aqui obtidos com os de Morgado e colaboradores (*vd.* Tabela 4.7), para as misturas T100 e T127 no modo de combustão autopropagada, conclui-se que as velocidades actuais são maiores em cerca de 1 cm·s⁻¹. Mas, uma vez que as densidades usadas por Morgado e colaboradores eram significativamente mais baixas do que as usadas neste trabalho, não se pode concluir se o acréscimo de velocidade é devido à diferença de densidade das misturas ou às diferenças na geometria utilizada.

Para concluir esta secção resta verificar se a velocidade de combustão obtida para cada amostra apresenta uma dependência clara com a massa volúmica dessa amostra. Na Fig. 4.26 encontram-se representados os valores adequados para esta verificação. Utilizaram-se nesta as velocidades de combustão obtidas via vídeo para o intervalo de raio [0.005, 0.025 m]. Conclui-se que, para cada mistura termite e no intervalo de massas volúmicas usadas, as velocidades de combustão obtidas não

apresentam uma dependência evidente da massa volúmica da amostra. Esta dependência poderá estar mascarada com a variabilidade dos resultados da velocidade de combustão.

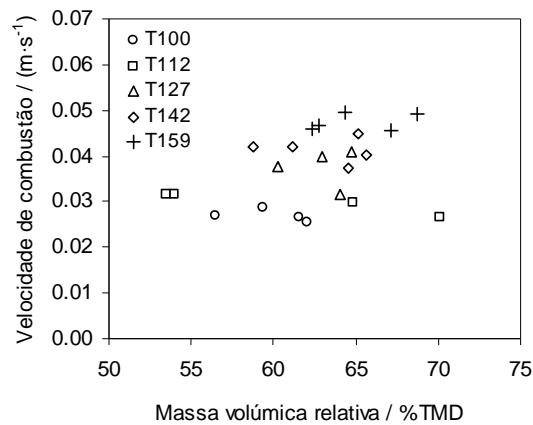


Figura 4.26 Velocidades de combustão nos provetes em função da massa volúmica relativa das amostras.

Velocidades obtidas via vídeo para o intervalo de raio [0.005, 0.025 m].

Experiências com o confinamento aço/PMMA.

Resultados das Experiências com Confinamento PVC/PMMA e Comparação dos Resultados nos Dois Tipos de Confinamento

Realizaram-se 17 experiências de combustão autopropagada com o confinamento PVC/PMMA – seis para as misturas T100 e T159 e cinco para a mistura T127. O procedimento para avaliar a posição radial da frente de combustão em função do tempo e as velocidades de combustão locais através dos registos de vídeo foi semelhante ao utilizado nas experiências com confinamento aço/PMMA. A Fig. 4.27 apresenta exemplos dos resultados obtidos.

Nos resultados das experiências com confinamento PVC/PMMA observa-se, em geral, linearidade das representações da posição radial da frente de combustão em função do tempo desde os instantes iniciais, tal como no caso do confinamento aço/PMMA. Portanto, também se atingiu um estado quase-estacionário na propagação da frente de reacção, isto é, uma velocidade de propagação aproximadamente constante, desde um raio muito baixo. Assim, para cada experiência, os valores das velocidades locais formam um patamar, apesar de apresentarem variabilidade elevada devida à aproximação da derivada por diferenças finitas. Junto à origem nota-se novamente uma tendência para maiores valores da velocidade de combustão local, que se justifica do mesmo modo que nos provetes com aço/PMMA. Nas experiências em confinamento PVC/PMMA observaram-se com maior frequência variações na linearidade da função da posição da frente com o tempo e, conseqüentemente, maior variabilidade da velocidade local, para tempos e posições mais distantes da origem, do que com o confinamento aço/PMMA. Estas variações assumiram quase sempre maior relevo nas misturas T127 e T159 (*vd.* Fig. 4.27) e podem ter sido causadas por imprecisões na determinação da posição da frente de combustão. Por um lado, nas experiências em confinamento PVC/PMMA a definição das imagens nem sempre foi boa devido à presença de uma luminosidade amarelada e difusa, causada por reflexões diversas, e que persistiu apesar de algumas alterações testadas no controlo de aquisição das imagens e na posição do espelho. A luz reflectida afectou mais os registos das combustões das misturas T127 e

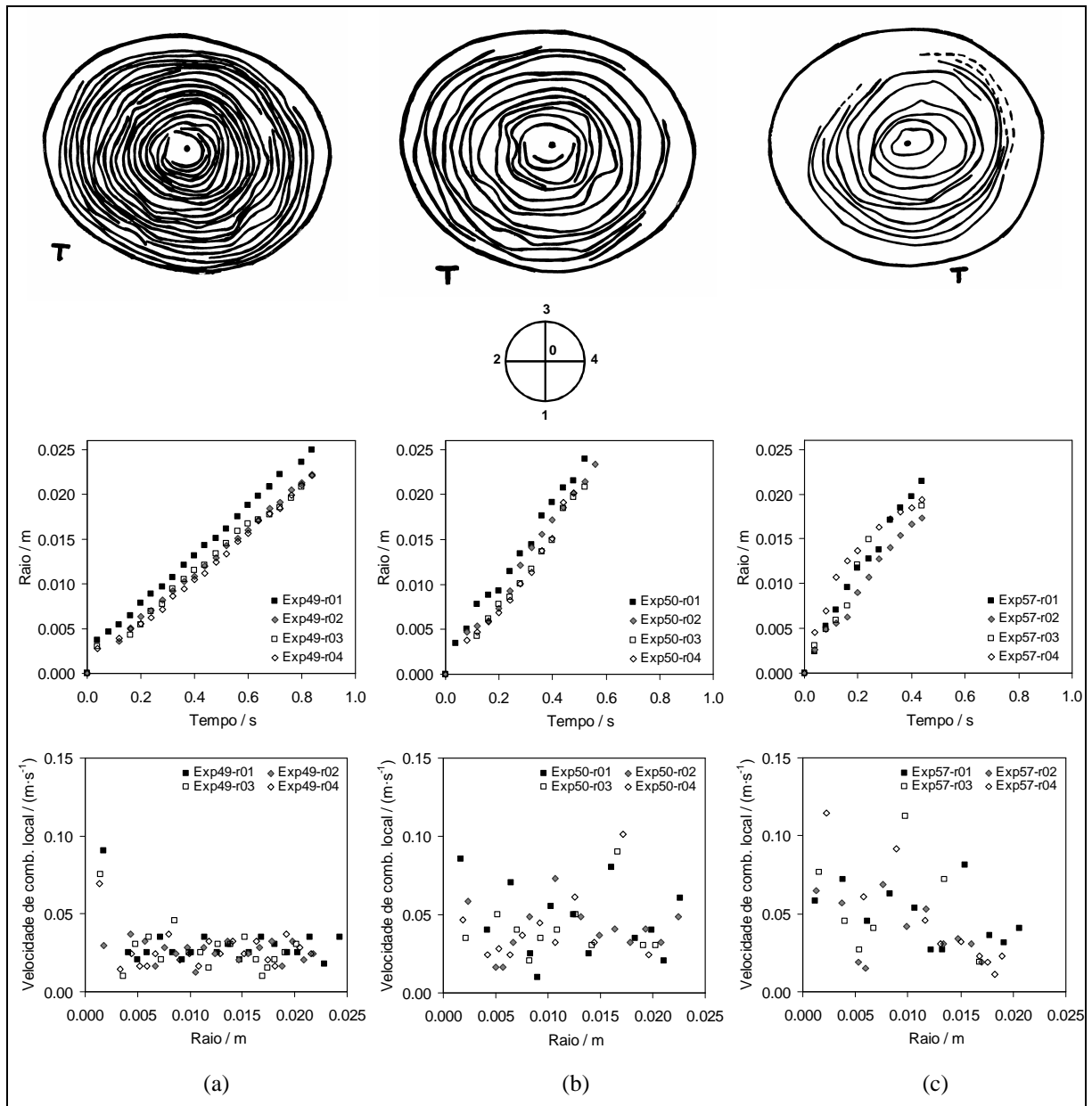


Figura 4.27 Resultados típicos de perfis e correspondentes representações da posição da frente de combustão em função do tempo e das velocidades de combustão locais em função do raio da amostra para as misturas (a) T100, (b) T127 e (c) T159 no confinamento PVC/PMMA.

T159, possivelmente porque nestas se atingiram temperaturas superiores. Por outro lado, é de esperar uma velocidade de combustão maior nas misturas com maior riqueza, o que torna o processo mais sensível a pequenas perturbações no sistema. Por exemplo, a fusão e pirólise da superfície do PVC ocorreu com maior extensão em certos locais da interface PVC-amostra. Este processo absorve energia e produz gases, podendo influenciar a velocidade de propagação da frente de combustão localmente.

Para obter um valor representativo da velocidade de combustão característica do modo de autopropagação para cada provete utilizaram-se as metodologias já descritas no caso do confinamento aço/PMMA. Os resultados obtidos para todos os provetes encontram-se na Fig. 4.28. Na Fig. 4.29 ilustra-se a distribuição por intervalos dos valores dos coeficientes de correlação resultantes dos

ajustes efectuados na metodologia iii). Como seria de esperar, os coeficientes de correlação têm uma distribuição de valores pior no caso das experiências no confinamento PVC/PMMA – apenas 58% dos valores são superiores a 0.99 e o valor mínimo foi 0.924.

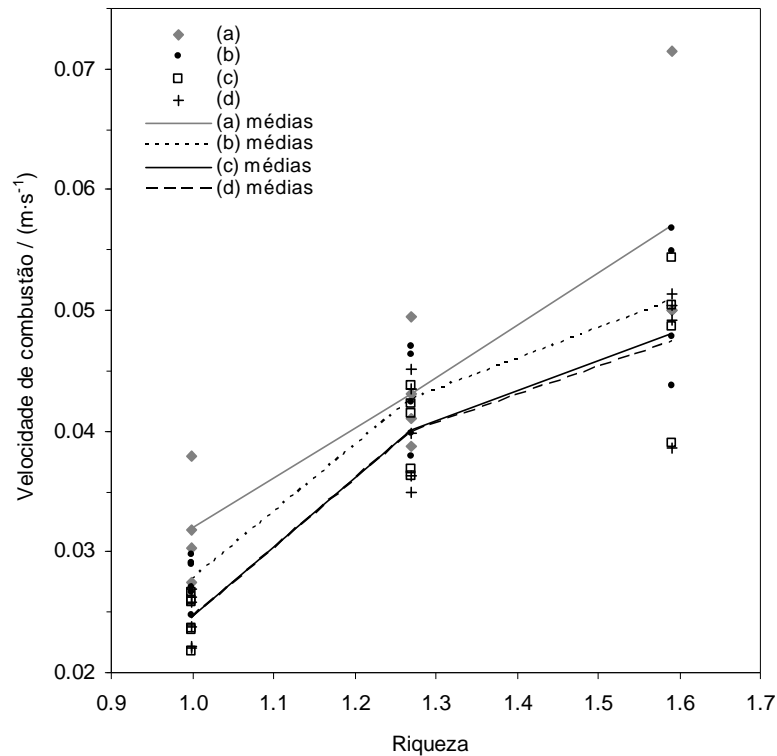


Figura 4.28 Velocidades de combustão nos provetes calculadas através (a) do sinal dos termopares, (b) dos perfis de vídeo para raio $\in [0, 0.025 \text{ m}]$, (c) dos perfis de vídeo para raio $\in [0.005, 0.025 \text{ m}]$ e (d) dos perfis de vídeo para raio $\in [0.005, 0.025 \text{ m}]$ com regressão linear. O comportamento das velocidades de combustão médias para cada mistura é dado pelas linhas. Experiências com o confinamento PVC/PMMA.

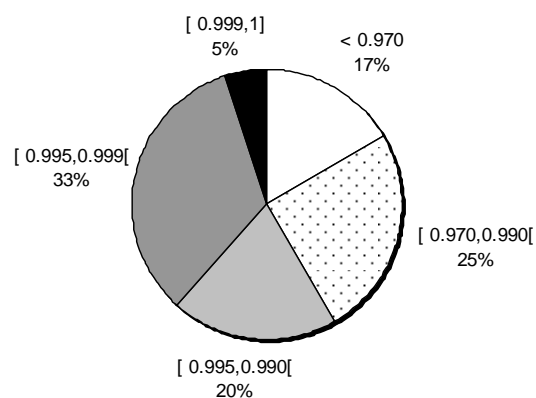


Figura 4.29 Distribuição por intervalos dos valores dos coeficientes de correlação dos ajustes de modelos lineares aos resultados obtidos via vídeo da posição radial da frente de combustão em função do tempo para raio $\in [0.005, 0.025 \text{ m}]$. Experiências com o confinamento PVC/PMMA.

As velocidades de combustão médias obtidas para as cinco misturas termite, com base nos resultados de todos os provetes de cada mistura, são apresentadas na Tabela 4.12 e representadas pelas linhas sólidas na Fig. 4.28. Os *outliers* rejeitados numa análise prévia dos resultados não foram incluídos nas representações das Figs. 4.28 e 4.29 nem considerados para as médias da Tabela 4.12.

Tabela 4.12 Velocidades de combustão médias para as misturas termite no confinamento PVC/PMMA, com base em várias metodologias de cálculo.

Mistura Termite	Velocidade de combustão média via termopares {raio ∈ [0.01, 0.02 m]} (m·s ⁻¹)	Velocidade de combustão média via vídeo {raio ∈ [0, 0.025 m]} (m·s ⁻¹)	Velocidade de combustão média via vídeo {raio ∈ [0.005, 0.025 m]} (m·s ⁻¹)	Velocidade de combustão média via vídeo – regressão linear ^(a) {raio ∈ [0.005, 0.025 m]} (m·s ⁻¹)
T100	0.032 ± 0.007	0.0277 ± 0.0020	0.0246 ± 0.0020	0.0245 ± 0.0022
T127	0.043 ± 0.007	0.0427 ± 0.0050	0.0401 ± 0.0041	0.0399 ± 0.0055
T159	0.057 ± 0.031	0.0508 ± 0.0097	0.0481 ± 0.0104	0.0474 ± 0.0095

(a) Declives das rectas ajustadas aos dados da posição radial da frente de combustão em função do tempo; as ordenadas na origem obtidas foram, respectivamente, 0.00219 ± 0.00079, 0.00109 ± 0.00166 e 0.00169 ± 0.00280 m·s⁻¹.

Dos resultados da Fig. 4.28 e da Tabela 4.12 conclui-se que a velocidade de combustão aumenta com a quantidade de alumínio na mistura reagente, o que já se tinha observado no caso do confinamento aço/PMMA. A evolução dos valores médios é muito semelhante em todas as metodologias baseadas nos registos de vídeo. Observa-se um aumento maior, da mistura T100 para a T127, e um aumento menos acentuado, da mistura T127 para a mistura T159. Só os resultados obtidos através do sinal dos termopares constituem excepção, mas, pelas mesmas razões apontadas anteriormente, consideram-se estes mais incertos e menos representativos do todo das amostras. Porém, os resultados obtidos via vídeo e via termopares são de novo bastante próximos. Dado que se baseiam em métodos de análise diferentes, esta proximidade atesta a reprodutibilidade dos resultados.

Analizando em maior detalhe os resultados obtidos via vídeo conclui-se que: i) quando é considerado todo o domínio de raio, os valores da velocidade de combustão médios são maiores do que quando se excluem os dados junto à origem até 0.005 m; ii) as estimativas de velocidade resultantes da aplicação da regressão linear aos dados são apenas marginalmente diferentes das que se obtêm a partir da diferença das coordenadas da frente de combustão, para o mesmo domínio de raio; iii) as ordenadas na origem médias obtidas nas regressões lineares são positivas, têm elevada variabilidade e pertencem à gama 1-3 mm. As justificações para estes pontos são idênticas às avançadas anteriormente para o confinamento aço/PMMA. Os valores médios de velocidade encontrados para o intervalo de raio [0.005, 0.025 m] serão considerados como os mais representativos das velocidades de combustão autopropagada, em estado quase-estacionário, para as misturas no confinamento PVC/PMMA. É importante destacar o aumento da incerteza com a riqueza das misturas para as avaliações baseadas no registo de vídeo (*vd.* Tabela 4.12), o que não se verificou nas experiências em aço/PMMA. Este aumento foi causado, por um lado, pela diminuição de registos válidos (6 para T100, 5 para T127 e 4 para T159) e, por outro lado, pelo aumento da variabilidade dos dados da posição radial da frente em função do tempo (o qual já se justificou).

Quanto à dependência da velocidade de combustão em relação à riqueza das misturas, no caso do confinamento PVC/PMMA apenas foram testados três valores de riqueza, não sendo possível observar diferentes taxas de variação para os intervalos 1-1.12 e 1.12-1.27. No entanto, o aumento de velocidade entre as riquezas 1 e 1.27 foi maior do que o aumento entre as riquezas 1.27 e 1.59, o que está de acordo com os resultados relativos ao confinamento aço/PMMA. Pode, então, explicar-se o perfil de aumento de velocidade com a riqueza com base nos mesmos factores justificativos dos resultados das experiências em aço/PMMA, se aplicados às mesmas regiões de riqueza: aumento da extensão da reacção termite até riqueza ~ 1.27 ; aumento, em todo o domínio de riqueza, da quantidade do regente que funde e possui maior condutividade térmica; formação de Fe_3Al a partir de riqueza 1.27, inclusive; aumento da extensão da reacção de formação do intermetálico a partir de riqueza 1.27.

Na Fig. 4.30 representam-se os valores da velocidade de combustão, obtidos para cada amostra ensaiada em confinamento PVC/PMMA, em função da massa volúmica relativa da mesma. Usaram-se as velocidades de combustão estimadas via vídeo para o intervalo de raio [0.005, 0.025 m]. Tal como no caso do confinamento aço/PMMA, não se vislumbra uma correlação notória entre a velocidade de combustão e a massa volúmica da amostra, na gama de massas volúmicas utilizadas.

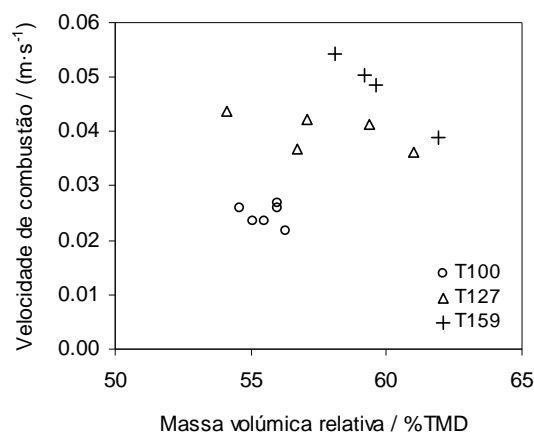


Figura 4.30 Velocidades de combustão nos provetes em função da massa volúmica relativa das amostras.

Velocidades obtidas via vídeo para o intervalo de raio [0.005, 0.025 m].

Experiências com o confinamento aço/PMMA.

A Fig. 4.31 apresenta uma comparação entre os valores médios das velocidades de combustão em função da riqueza para os dois tipos de confinamento testados. Incluíram-se na figura resultados obtidos a partir dos dois métodos de análise usados: termopares e vídeo. Apesar dos resultados obtidos a partir dos sinais dos termopares indicarem que os valores médios das velocidades de combustão nas experiências no confinamento PVC/PMMA foram $3\text{-}7 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ maiores do que nas experiências no confinamento aço/PMMA, estes devem ser analisados com cuidado. De facto, o intervalo de incerteza para os valores médios é significativo e é maior no caso deste método de análise (*vd.* Tabelas 4.11 e 4.12), como já se referiu. Nos resultados obtidos via vídeo, com menor intervalo de incerteza, observa-se apenas uma tendência ligeira para velocidades de combustão maiores com o confinamento PVC/PMMA nas riquezas mais elevadas ($0.7\text{-}2.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$). Esta tendência pode ser justificada pelo maior isolamento térmico conferido pelo PVC em comparação com o aço, o que limitou a magnitude das perdas de calor para o exterior no primeiro caso, conduzindo ao aumento da temperatura e da

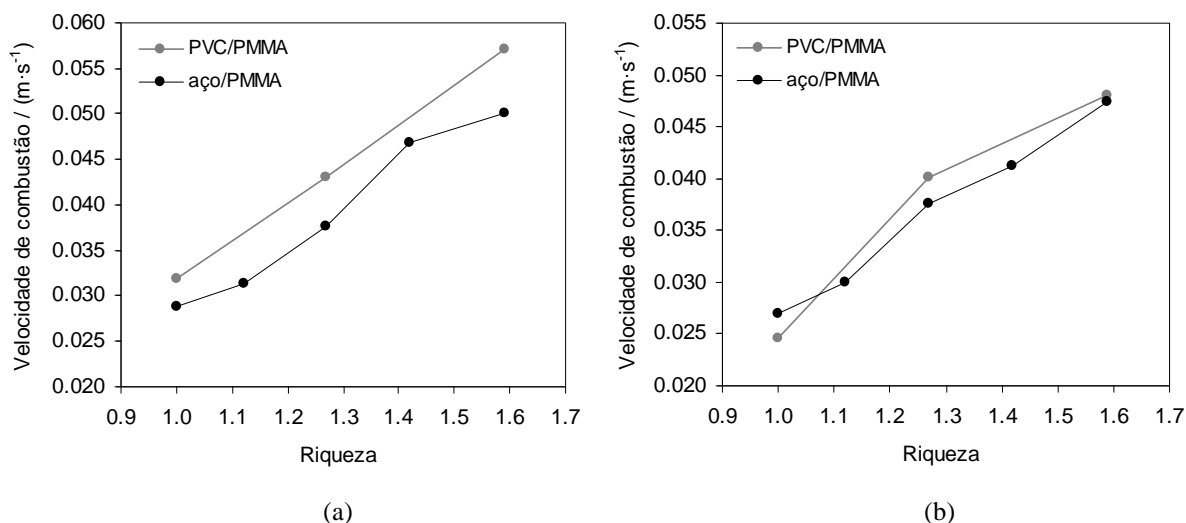


Figura 4.31 Variação das velocidades de combustão médias em função da riqueza das misturas termite para os dois tipos de confinamentos estudados: (a) resultados obtidos via termopares e (b) resultados obtidos via vídeo para raio ≥ 0.005 m.

e da velocidade de combustão (daí a maior luminosidade nos registos de vídeo). No caso da mistura T100, um factor com efeito contrário sobrepôs-se ao anterior. Dado que a propagação da combustão era significativamente mais lenta nesta mistura em relação às misturas T127 e T159, o tempo de residência dos produtos fundidos no interior do confinamento, antes da sua expulsão pelo canal de ignição, foi maior. Assim, ocorreu mais extensamente, neste caso, a fusão e decomposição da superfície do PVC, fenómenos que poderão ter tornado mais lenta a propagação. De ressaltar que as intercepções dos intervalos de incerteza dos valores médios de velocidade nos dois confinamentos para cada mistura não são intervalos vazios (*vd.* quarta coluna das Tabelas 4.11 e 4.12), pelo que existe alguma folga para que, eventualmente, a relação de magnitudes observadas pudesse ser inversa. Conclui-se, então, que o material do confinamento teve uma influência pouco marcada na velocidade de combustão. A proximidade dos valores encontrados usando dois tipos de confinamento com condutividades térmicas tão distintas permite concluir que os fenómenos de transferência de calor para o exterior se deram numa escala de tempo mais larga que a da ocorrência da reacção termite.

Dado que as velocidades de combustão estimadas para as misturas termite nos confinamentos aço/PMMA e PVC/PMMA são próximas, pode dizer-se que os resultados do segundo conjunto de experiências se enquadram tão bem nos resultados da literatura como os do primeiro conjunto.

Para terminar esta secção, importa ainda explicar as diferenças registadas na massa de produtos retidos nos confinamentos (*vd.* Tabela 4.5 na Sec. 4.1.6) à luz dos resultados de velocidade de combustão apresentados. Relativamente ao confinamento aço/PMMA, a tendência observada para maior quantidade de produto retido no caso das misturas T100 e T112, em comparação com as outras três misturas, pode justificar-se pela menor velocidade nas duas primeiras e, conseqüentemente, menor arrastamento e erupção de produtos. Em princípio, as misturas T100 e T112 terão atingido menores temperaturas de combustão, o que também não favoreceu a erupção de produtos e reagentes. Para as experiências no confinamento PVC/PMMA, a massa dos produtos retidos foi sempre residual mas sofreu um aumento ligeiro com a riqueza. Neste caso, a decomposição da superfície do PVC parece ter tido um papel dominante. Para as misturas de maior riqueza, a velocidade de combustão foi maior e a

erupção de produtos foi mais rápida, o que conduziu a uma diminuição do tempo de residência dos produtos fundidos sobre a superfície do PVC e a uma menor decomposição desta. A pirólise do PVC gera produtos gasosos que, ao escaparem pelo canal de ignição, dão origem a perda de massa do confinamento. Apesar das velocidades de combustão terem sido próximas nos dois tipos de confinamento, a erupção de produtos nas experiências no confinamento PVC/PMMA foi mais acentuada (quase total). Este facto poderá estar relacionado com a formação apreciável de gases decorrentes da decomposição do PVC e/ou com a permanência de temperaturas elevadas durante mais tempo (período pós-combustão) no caso do confinamento PVC/PMMA.

4.2.6 Assimetrias na Propagação Radial da Frente de Combustão

Nesta secção pretende-se fazer uma análise das assimetrias observadas nos perfis da frente de combustão em algumas experiências e concluir acerca da sua origem. A discussão basear-se-á no conhecimento já acumulado do sistema em estudo e nos resultados de um parâmetro de assimetria definido para quantificar a última em cada experiência. Uma experiência cujos perfis de combustão apresentem maior desvio da forma circular terá um valor maior do parâmetro de assimetria, ou seja, uma maior assimetria; se os perfis forem circulares e centrados, o valor deste parâmetro será nulo.

A Fig. 4.32 mostra uma selecção de perfis com irregularidades significativas na propagação da frente de combustão. Estas irregularidades fortes foram observadas em poucas experiências. Surgiram também outros casos com irregularidades menores, apesar de também escassos. Como foi referido na Sec. 4.2.4, a generalidade dos perfis obtidos apresentou circularidade boa.

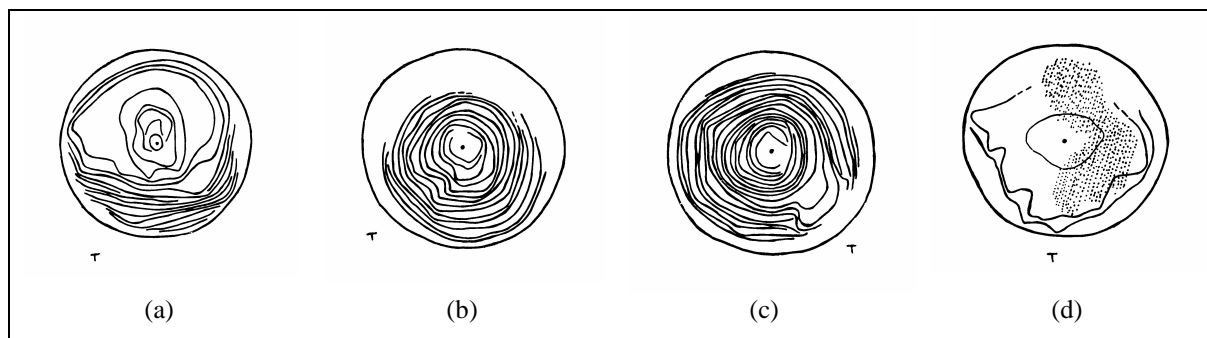


Figura 4.32 Selecção de perfis com irregularidades significativas na propagação da frente de combustão.

A descrição do casos (a)-(d) encontra-se no texto.

No caso (a) da Fig. 4.32 ocorreu primeiro a combustão num dos hemisférios da amostra e mais tarde no hemisfério oposto. É um exemplo de combustão preferencial. O facto da frente avançar numa direcção e num sentido preferenciais pode resultar duma ignição assimétrica e/ou de maior espessura da amostra nessa zona. Uma distribuição deficiente do tipo e/ou do tamanho das partículas dos reagentes também pode originar um desvio deste tipo. A boa qualidade de mistura dos reagentes foi aferida (*vd.* Sec. 2.4), mas estatisticamente as variações de distribuição referidas são possíveis.

No caso (b), a combustão num dos hemisférios da amostra foi muito pouco intensa e a frente tornou-se indetectável através dos filtros ópticos usados. Conforme se descreveu na Sec. 4.1.6, a

abertura dos provetes após as combustões não revelou a existência de zonas não queimadas em qualquer dos confinamentos usados. Esta observação invalida a hipótese de extinção da combustão no hemisfério onde não se viram os contornos da frente de combustão. No entanto, a diminuição tão significativa da intensidade da reacção, acompanhada provavelmente de uma diminuição na sua velocidade, constitui uma irregularidade importante. Podem aplicar-se neste caso os mesmos factores justificativos do caso (a), sendo que o mais provável é ter existido uma diminuição gradual da espessura da amostra na região onde deixou de se observar a frente de combustão.

Em (c) os perfis da frente de combustão sofreram alteração com a presença dos termopares. Os termopares e os orifícios feitos na amostra para os introduzir (com 1 mm de diâmetro) constituem obstáculos que interferem na propagação da frente de combustão. A interferência foi desprezável na maioria dos ensaios, mas em alguns fez-se notar por atrasos no avanço da frente, desvios da frente ou passagem súbita desta para a parte posterior dos locais dos termopares (caso (c)). Porém, nestes casos, a frente de combustão conseguiu sempre progredir e restabelecer-se após o obstáculo. De notar que em (b) também se registou um ligeiro atraso dos perfis na direcção da localização dos termopares.

Por último, no caso (d) a velocidade de combustão foi cerca de três vezes superior à velocidade média estimada para a mistura termite usada. Esta irregularidade deu-se uma vez com a mistura T127 no confinamento aço/PMMA. Observaram-se duas ocorrências semelhantes com a mistura T159 no confinamento PVC/PMMA. A área sombreada da figura representa a região com intensidade luminosa mais elevada na segunda *frame* de vídeo do ensaio em causa. Esta *frame* iria dar origem ao segundo perfil da frente de combustão. No entanto, nesse instante a câmara de vídeo ficou ofuscada, registando a região indicada com forte luz branca e uma larga região envolvente com luz amarela. O momento correspondeu a um avanço muito significativo da frente de combustão, que originou uma velocidade de libertação de calor muito elevada e, conseqüentemente, um aumento de temperatura também muito elevado. Daí a luminosidade excessiva, do ponto de vista de captação de imagem.

A explicação mais provável para a propagação particularmente rápida em (d) é ter ocorrido combustão preferencial ao longo da interface amostra-confinamento, a qual pode ter promovido um processo muito rápido de iniciação em múltiplos pontos da interface (combustão axial em detrimento da radial). Este fenómeno designou-se na Sec. 4.2.1 como combustão no limite. A cola aplicada nas superfícies internas do material do confinamento tinha por objectivo evitar este tipo de propagação (*vd.* Sec. 4.1.1), mas o significativo aumento de temperatura durante a combustão pode ter contribuído para o descolamento em situações pontuais. Outra hipótese que pode ser colocada para justificar estas velocidades anormalmente elevadas é referida na literatura por multiplicidade de estados estacionários e foi observada em vários sistemas reactivos com reacções autopropagadas de elevada temperatura (Barzykin, 1992, Merzhanov, 1997, Moore e Feng, 1995a). Surge em sistemas com possibilidade de reacções paralelas (com diferente exotermicidade e energia de activação) ou onde os mecanismos de transferência de calor e massa podem mudar em determinados valores dos parâmetros ou variáveis do sistema. O número de estados estacionários é habitualmente dois: um de temperatura e velocidade mais baixa e outro de temperatura e velocidade mais elevada. A ocorrência de um ou outro estado depende, no caso de reacções paralelas, da energia disponível no sistema para vencer a energia de activação de uma ou outra reacção. Uma forma de induzir o modo de maior temperatura será efectuar o pré-aquecimento da mistura reagente ou promover uma ignição com maior fluxo de energia. No caso da competição de mecanismos de transferência de calor e massa, para se ter um estado estacionário

com maior temperatura e velocidade, basta, por exemplo, que a temperatura de combustão ultrapasse o a temperatura de fusão ou vaporização de um dado reagente ou produto, permitindo obter um meio mais homogêneo que favorece mecanismos de convecção e de dissolução em detrimento dos mecanismos de condução e difusão. Para a termite em estudo, a mudança para um novo estado estacionário por alterações nos mecanismos de transferência de calor e massa originadas por mudanças de fase não é uma hipótese que se possa rejeitar. As temperaturas de vaporização do alumínio, do ferro e da alumina são bastante elevadas (2740 K, 3133 K e 4073 K, respectivamente; ICT, 1994, Chase, 1998), mas uma destas mudanças de fase, se ocorrer extensamente, altera significativamente o processo de combustão. Neste contexto, surge na literatura a referência à possibilidade de transição de uma combustão camada-a-camada para uma combustão convectiva (Frolov, 2000a, Plantier *et al.*, 2005, Seplyarskii e Vaganova, 2000). Esta transição pode acontecer quando estão presentes gases em quantidade não desprezável no meio de combustão e a pressão nos poros da matriz dos produtos se eleva consideravelmente, provocando a penetração dos produtos e reagentes fundidos com elevada temperatura nos poros da matriz dos reagentes. Nestas condições, o mecanismo de transferência de calor dominante é a convecção forçada. Em sistemas com libertação significativa de gases a pressão pode tornar-se muito elevada se estes se encontrarem confinados, podendo a combustão convectiva transitar para detonação. A combustão em (d) pode ter transitado para combustão convectiva, especialmente se tiver sido ultrapassada alguma das temperaturas de vaporização referidas.

Como se depreende da discussão anterior, as irregularidades que surgem nos perfis da frente de combustão estão relacionadas com a natureza heterogênea do sistema reactivo (distribuição dos reagentes e de tamanhos de partículas no leito, porosidades, transições de fases) e/ou com aspectos da montagem experimental e processamento das amostras (ignição, posição de termopares, espessuras de amostra). A riqueza das misturas termite e o tipo de material do confinamento não parecem ter tido um papel preponderante no surgimento de irregularidades, pois estas não se repetiram numa dada mistura ou num confinamento particular. Para apurar qual o factor dominante na origem das irregularidades, quantificou-se a assimetria dos perfis de cada provete com uma métrica adequada e fez-se uma análise de variância – ANOVA – dos resultados obtidos. Descreve-se de seguida este procedimento.

Definiu-se um parâmetro de assimetria, designado por A , para o conjunto de perfis de cada experiência, do seguinte modo: i) avaliou-se, para cada linha dos perfis (cada tempo), o valor médio da posição radial da frente, tomando os valores de posição radial actual da frente nessa linha nos semidiâmetros “r01” a “r04”; ii) calculou-se o quadrado da diferença entre cada um dos quatro valores da posição radial actual da frente e o valor médio de i); iii) somaram-se os quadrados obtidos em ii) para as posições “r01” a “r04” e para todas as linhas dos perfis da experiência; iv) dividiu-se o valor anterior por (número de posições x número de linhas – 1) para efeitos de normalização. A Tabela 4.13 apresenta os valores do parâmetro de assimetria para todas as experiências.

Os valores encontrados quantificam apenas de modo aproximado o grau de assimetria dos perfis de cada experiência, pois apresentam algumas limitações resultantes do procedimento de cálculo. Quando uma dada linha de perfil da frente de combustão estava omissa em algum dos semidiâmetros considerados (linhas abertas), seguiram-se dois critérios, dependendo da localização desta linha: i) se a linha era interior, obteve-se o valor em falta por interpolação linear usando as linhas adjacentes; ii) se a linha era exterior, ou seja não existiam mais linhas de perfil nesse semidiâmetro, considerou-se que o valor em falta era igual ao último valor conhecido. Este critério não potencia um incremento de

Tabela 4.13 Parâmetro de assimetria (em mm²) para todas as experiências de combustão autopropagada.

T100	T112	T127	T142	T159
Confinamento aço/PMMA:				
Exp. 19 – 3.31	Exp. 20 – 1.46	Exp. 21 – 1.98	Exp. 22 – 2.65	Exp. 23 – 2.88
Exp. 24 – 0.78	Exp. 25 – 0.66	Exp. 26 – 0.50	Exp. 27 – 1.08	Exp. 28 – 0.50
Exp. 29 – 3.45	Exp. 30 – 1.23	Exp. 31 – 3.06	Exp. 32 – 1.25	Exp. 33 – 0.86
Exp. 34 – 0.41	Exp. 35 – 1.31	Exp. 36 – 0.74	Exp. 37 – 0.81	Exp. 38 – 0.61
Exp. 39 – 1.77	Exp. 40 – 7.43	Exp. 41 – 2.80	Exp. 42 – 1.02	Exp. 43 – 2.38
Confinamento PVC/PMMA:				
Exp. 48 – 0.72		Exp. 50 – 1.53		Exp. 51 – 0.31
Exp. 49 – 1.12		Exp. 53 – 2.69		Exp. 54 – 1.41
Exp. 52 – 3.65		Exp. 56 – 3.94		Exp. 57 – 2.18
Exp. 55 – 1.71		Exp. 59 – 4.72		Exp. 60 – 0.70
Exp. 58 – 1.42		Exp. 62 – 0.87		Exp. 63 – 9.57
Exp. 61 – 2.07				Exp. 64 – 2.09

assimetria por linhas incompletas quando estas são interiores, o que é coerente uma vez que a informação disponível indica que a frente teve continuidade para além da linha incompleta. Ao contrário, potencia um aumento de assimetria quando a linha incompleta é exterior. Neste caso, o procedimento ii) corresponde a considerar que a frente se extinguiu nos semidiâmetros onde essa linha não aparece. Esta hipótese é verdadeira se uma linha de perfil anterior já tiver atingido as zonas onde a linha incompleta se encontra omissa. Se não se observar isso, o procedimento ii) é questionável, pois verificou-se, após a abertura dos provetes, que não havia regiões não queimadas (*vd.* Sec. 4.1.6). No entanto, na ausência de dados, a extrapolação dos valores seria arriscada. É certo que a reacção se deu com intensidade muito reduzida nestas zonas e, provavelmente, com velocidade reduzida (*vd.* explicação da Fig. 4.32(b)), o que por si só se pode considerar uma forma de assimetria. Fez-se uma excepção a ii) quando a câmara foi ofuscada por uma forte luminosidade durante e/ou nos tempos finais de propagação. Aqui considerou-se que efectivamente o provete queimou todo e que a última linha de perfil se localizou junto ao limite do confinamento, interpolando então as linhas desconhecidas até ao tempo final. Este procedimento tem como consequência um reduzido parâmetro de assimetria, apesar de o grau de assimetria dos perfis nestes provetes ser desconhecido. Um outro factor que limita o significado dos valores do parâmetro de assimetria é o número de tomas de valores. Os quatro semidiâmetros escolhidos para recolha de dados, não permitiram traduzir fielmente a assimetria dos perfis em determinados provetes, bastando para isso que as irregularidades se situassem nas regiões entre tomas (*vd.*, p. ex., Fig. 4.32(c) – Exp. 35). Considerando as limitações discutidas e analisando globalmente os valores do parâmetro de assimetria, conclui-se que sempre que os perfis de uma amostra não apresentaram assimetrias muito significativas o parâmetro de assimetria tomou valores inferiores a cerca de dois, mas o inverso não constitui uma preposição verdadeira. Ou seja, um valor do coeficiente de assimetria baixo pode corresponder a um provete com irregularidades significativas nos casos particulares em que o cálculo não é sensível a estas. Por fim, de referir ainda que um desvio na centralidade de um perfil contribui para aumentar o parâmetro de assimetria mesmo que o perfil seja circular, o que é consistente.

A ANOVA é uma ferramenta estatística que permite avaliar se um dado factor é determinante na variabilidade de um conjunto de dados. Esta técnica estatística encontra-se descrita de forma clara e exemplificada, por exemplo, em Montgomery (2001) e no Cap. 4 (“Estatística: Introdução à Quimiometria”) de Mendham *et al.* (2002).

Primeiro aplicou-se a ANOVA de factor único com réplicas aos conjuntos de resultados do parâmetro de assimetria correspondentes a cada um dos confinamentos em separado. Nesta primeira fase o factor considerado foi a “mistura termite” ou, mais especificamente, a riqueza da mistura termite. No caso do confinamento PVC/PMMA foi necessário excluir uma amostra da mistura T100 e outra da mistura T159, para que a matriz de dados não tivesse um espaço em branco na mistura T127; excluíram-se amostras onde a câmara ficou ofuscada (resultados mais incertos) – Exps. 51 e 55. Os resultados desta fase da análise encontram-se nas Tabelas 4.14 e 4.15.

Tabela 4.14 Resultados de aplicação de ANOVA de factor único com réplicas aos valores do parâmetro de assimetria das experiências em confinamento aço/PMMA. Factor: “mistura termite”.

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Valor $F^{(a)}$	Valor F crítico ^(b)
Entre misturas	3.60	4	0.900	0.345	2.87
Dentro de misturas	52.11	20	2.606		
Total	55.7	24			

(a) Distribuição F – valor dado pela razão entre o quadrado médio entre misturas e o quadrado médio dentro de misturas;

(b) Valor crítico de F obtido para um nível de probabilidade de 5 % com os graus de liberdade 4 e 20.

Tabela 4.15 Resultados de aplicação de ANOVA de factor único com réplicas aos valores do parâmetro de assimetria das experiências em confinamento PVC/PMMA. Factor: “mistura termite”.

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Valor $F^{(b)}$	Valor F crítico ^(c)
Entre misturas	91.2	2	45.6	1.90	3.89
Dentro de misturas	288	12	24.0		
Total	380	14			

(a) Distribuição F – valor dado pela razão entre o quadrado médio entre misturas e o quadrado médio dentro de misturas;

(b) Valor crítico de F obtido para um nível de probabilidade de 5 % com os graus de liberdade 2 e 12.

Com base na coluna da soma dos quadrados das Tabelas 4.14 e 4.15 observa-se, para qualquer dos confinamentos, que a variação do parâmetro de assimetria é causada maioritariamente (quase exclusivamente no caso do confinamento aço/PMMA) pela variação dentro de cada mistura. Isto significa que o factor “mistura termite” não contribui significativamente para a variação na assimetria. Dito de outro modo, a hipótese das médias dos valores do parâmetro de assimetria para as várias misturas termite serem iguais devido ao factor “mistura termite” não pode ser rejeitada a um nível de confiança de 95 %, como se pode ver pelo valor F menor que o valor F crítico. O R^2 (coeficiente de correlação ao quadrado) neste tipo de análise permite quantificar a fracção de variação do parâmetro de assimetria que é explicada por um dado factor. Podem calcular-se dois valores de R^2 em cada análise pelas razões {soma de quadrados entre misturas}/{soma de quadrados total} e {soma de quadrados dentro de misturas}/{soma de quadrados total}: 0.0646 e 0.935, para o confinamento

aço/PMMA, e 0.240 e 0.760, para o confinamento PVC/PMMA, respectivamente. Assim, no caso do confinamento aço/PMMA, o factor “mistura termite” permite explicar apenas 6.46 % da variação do parâmetro de assimetria, tendo a restante variação origem nas heterogeneidades que surgem de amostra para amostra ou na variabilidade do método experimental. Para o confinamento PVC/PMMA, o factor “mistura termite” tem maior preponderância na variação do parâmetro de assimetria do que no confinamento aço/PMMA, mas mesmo assim apenas 24 % da variação é explicada por este factor.

Apesar do cálculo da velocidade de combustão ter tido por base metodologias que tornaram os resultados obtidos pouco sensíveis às assimetrias na frente de combustão, intrinsecamente existiu sempre uma interdependência, mesmo que fraca, entre as velocidades de combustão calculadas e a assimetria dos perfis de combustão. Efectivamente, os valores médios da velocidade de combustão determinados via vídeo para as várias misturas termite apresentaram intervalos de incerteza apenas uma ordem de grandeza abaixo da grandeza desses valores médios, o que é uma manifestação de variabilidade apreciável dentro de misturas (*vd.* Tabelas 4.11 e 4.12). Observou-se também um aumento da variabilidade dos resultados da velocidade de combustão com a riqueza da mistura no confinamento PVC/PMMA, o qual se explicou na secção anterior. Assim sendo, os resultados de aplicação de ANOVA ao conjunto de valores do parâmetro de assimetria para cada confinamento estão em consonância com a variabilidade observada nos valores de velocidade de combustão.

Numa segunda fase aplicou-se a ANOVA de factor duplo com réplicas ao conjunto global de resultados do parâmetro de assimetria. Os factores considerados foram a “mistura termite” e o “tipo de confinamento”. Nesta análise omitiram-se os resultados das Exps. 51 e 55, pelas razões já referidas, e os resultados de todas as experiências das misturas T112 e T142 no confinamento aço/PMMA, para que o número de subconjuntos do factor “mistura termite” fosse igual nos dois confinamentos. A Tabela 4.16 apresenta os resultados obtidos nesta fase da análise. A fonte de variação “Interacções” traduz a variação dos dados devida à interacção entre os factores considerados (neste caso dois) e, por isso, só aparece nos resultados de ANOVA correspondentes a análises com dois ou mais factores.

Tabela 4.16 Resultados de aplicação de ANOVA de factor duplo com réplicas aos valores do parâmetro de assimetria da globalidade das experiências. Factores: “mistura termite” e “tipo de confinamento”.

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Valor $F^{(a)}$	Valor F crítico ^(b)
Entre confinamentos	5.33	1	5.33	1.49	4.26
Entre misturas	1.24	2	0.621	0.173	3.40
Interacções	4.51	2	2.25	0.628	3.40
Dentro de confinamentos e misturas	86.1	24	3.59		
Total	97.1	29			

(a) Distribuição F – valores dados pelas razões entre o quadrado médio entre misturas, entre confinamentos ou de interacções e o quadrado médio dentro de confinamentos e misturas; (b) Valor crítico de F obtido para um nível de probabilidade de 5 % com os graus de liberdade 1 e 24 ou 2 e 24.

Comparando as somas de quadrados da Tabela 4.16, conclui-se que a maior fonte de variação dos valores do parâmetro de assimetria são as heterogeneidades inerentes às amostras e a variabilidade do método experimental, a qual inclui o comportamento e características dos confinamentos durante a

combustão. Em termos do factor “mistura termite”, os resultados da Tabela 4.16 estão de acordo com as conclusões da análise dos valores do parâmetro de assimetria para cada confinamento em separado. O factor “tipo de confinamento” tem uma influência muito baixa na variação dos valores do parâmetro de assimetria, mas maior do que o factor “mistura termite”. Calculando o R^2 para as razões {soma de quadrados entre confinamentos}/{soma de quadrados total}, {soma de quadrados entre misturas}/{soma de quadrados total}, {soma de quadrados das interações}/{soma de quadrados total} e {soma de quadrados dentro de confinamentos e misturas}/{soma de quadrados total} obtêm-se os seguintes valores: 0.0549, 0.0128, 0.0464 e 0.886. Assim, 5.49 % da variação é devida à troca de confinamentos, 1.28 % da variação justifica-se pela mudança de riqueza das misturas, 4.64 % da variação resulta das interações entre os factores anteriores e 88.6 % da variação tem origem em factores incontroláveis intrínsecos das amostras e do método de medida. Isto significa que a hipótese das médias dos valores do parâmetro de assimetria para as várias misturas termite e para os dois confinamentos serem iguais devido aos factores “mistura termite”, “tipo de confinamento” e “interações” não pode ser rejeitada a um nível de confiança de 95 %, como se verifica pelos valores F inferiores aos valores F críticos.

As conclusões retiradas com base na ANOVA corroboram a discussão anterior acerca das irregularidades fortes que se observaram nos perfis de combustão de algumas experiências.

4.3 Temperaturas de Combustão das Misturas Termite

Esta secção divide-se em duas partes. A primeira é dedicada à compilação de resultados da literatura referentes à temperatura de combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Na segunda serão apresentados e discutidos os resultados da temperatura de combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ obtidos por duas vias: i) com os termopares, nas experiências de combustão radial das misturas termite constituídas a seco; ii) por espectroscopia óptica, em amostras de misturas termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ não compactadas.

4.3.1 Estado do Conhecimento sobre Temperaturas de Combustão da Termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$

Na segunda página deste capítulo foram apresentados os valores encontrados na literatura correspondentes a estimativas da temperatura de combustão adiabática para a termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ sem diluição e com os reagentes em proporção estequiométrica. Esses valores teóricos devem ser tomados como limites máximos para qualquer avaliação térmica experimental, uma vez que não consideram perdas de calor para o exterior do sistema reactivo e se baseiam em conversões completas dos reagentes em produtos. Contudo, neste contexto, vale a pena acrescentar aqui os resultados de mais dois trabalhos: um com a termite diluída e outro com a termite com excesso de alumínio. Matteazzi e Alcalá (1997) estimaram a temperatura de combustão adiabática da termite sem diluição e com diluição com alumina, desprezando as vaporizações dos produtos. Os valores obtidos diminuem significativamente com o aumento da quantidade de diluente, como seria de esperar: 3622 K para $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$, 2469 K para $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + 0.7\text{Al}_2\text{O}_3$ e 2035 K para $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + 2.1\text{Al}_2\text{O}_3$. Yang *et al.*

(2004) determinaram uma temperatura de combustão adiabática de 3873 K para a composição molar $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2.7\text{Al}$, para uma temperatura inicial de 533 K e considerando fusão dos produtos (Fe_3Al e Al_2O_3). Neste caso o calor libertado pela reacção global é maior do que na reacção termite estequiométrica, pois é a soma do calor libertado na reacção termite com o calor libertado na reacção de formação de Fe_3Al a partir do alumínio em excesso e do ferro formado na termite (*vd.* reacção 4.9).

Os resultados da literatura relativos à temperatura de combustão obtida experimentalmente para a termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ são sistematizados na presente secção na forma tabular – Tabelas 4.17 e 4.18. Estes dizem respeito a misturas com constituintes de tamanho micrométrico e a combustões no modo de

Tabela 4.17 Compilação de resultados da literatura respeitantes à temperatura de combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (com e sem diluição).

Autores	Características das misturas / Condições experimentais	Temperatura de combustão	Conclusões relevantes
Frolov, 2000a	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}+0.9\text{Al}_2\text{O}_3$; ▪ pressão da atmosfera: até 15 MPa. 	▪ 1573 K.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ a diluição reduz a temperatura de combustão e a vaporização de produtos, validando a aproximação de sistema <i>gasless</i>; <i>vd.</i> também Tabela 4.7.
Odawara, 1990 (<i>vd.</i> Wang <i>et al.</i> , 1993)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}$; ▪ camada de amostra na parede interna de tubos que rodam sobre o seu eixo – reacção sob força centrífuga; ▪ medida de <i>T</i>: termómetro de radiação IV. 	▪ 2450 K.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ primeiro a reacção propaga-se na direcção longitudinal do tubo, pela superfície interior da amostra; depois propaga-se radialmente até à superfície da amostra junto à parede do tubo; ▪ a temperatura é máxima quando toda a camada de amostra reagiu; ▪ separação dos produtos Fe e Al_2O_3 sob o efeito da força centrífuga, conforme descrito na Tabela 4.7 para o trabalho de Orrù <i>et al.</i> (1996a).
Orrù <i>et al.</i> , 1996a	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ($\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}$) e 7-10 % em massa de SiO_2 e/ou Al_2O_3; ▪ combustão, sob força centrífuga, para revestir a superfície interna de tubos (<i>vd.</i> Tabela 4.7); ▪ medida de <i>T</i>: pirómetro. 	▪ 2500 K.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ separação de produtos sob o efeito da força centrífuga, conforme descrito na Tabela 4.7; ▪ a temperatura de combustão diminui com o aumento da percentagem de diluente, diminuindo o tempo em que os produtos permanecem fundidos e piorando a separação destes; ▪ <i>vd.</i> outras conclusões na Tabela 4.7.
Orrù <i>et al.</i> , 1997a, 1997b	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ($\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}$) e 7-25 % em massa de Al_2O_3 ou SiO_2; ▪ Fe_2O_3: < 5 μm; Al: 74 μm; Al_2O_3: < 10 μm; SiO_2: 44 μm; ▪ amostras cilíndricas (15(D)x 20(C) mm) prensadas, com ~ 50-60 % TMD. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 2150, 2080 e 1920 K, para 7, 18 e 25 % em massa de Al_2O_3; ▪ 2350, 2220, 2100 e 1950 K, para 7, 12, 15 e 25 % em massa de SiO_2. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ a temperatura de combustão diminui com o aumento da percentagem de diluente, o que torna os processos de fusão menos pronunciados; ▪ propõem um mecanismo de reacção que envolve duas etapas com produtos intermédios: uma em que se dá reacção química e estão ainda presentes reagentes, e outra em que se dá a fusão de alguns destes produtos e se completa a reacção química pela interacção dos fundidos.

Tabela 4.18 Compilação de resultados da literatura respeitantes à temperatura de combustão em sistemas termite de base $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ que contêm desperdícios industriais como fonte de Fe_2O_3 ^(a).

Autores	Características das misturas / Condições experimentais	Temperatura de combustão	Conclusões relevantes
Kallio <i>et al.</i> , 2000	<ul style="list-style-type: none"> ▪ subprodutos da produção de aço (80-85 % $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ + outros óxidos, metais e água) ^(b) + Al em razão estequiométrica; ▪ granulometria e confinamento na Tabela 4.8; ▪ medida de <i>T</i>: termopares. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 1773-3273 K. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ encontraram esferas de Fe nos produtos, o que indica que este composto esteve fundido na zona de reacção; isto é, a temperatura de reacção ultrapassou a temperatura de fusão do Fe (1811 K); ▪ <i>vd.</i> outras conclusões na Tabela 4.8.
Orrù <i>et al.</i> , 1999, Sannia <i>et al.</i> , 2001 ^(c)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 35.7/44.6/53.6 % desperdícios da produção de zinco (31-44 % Fe_2O_3 + outros óxidos de metal e impurezas) + 44.1/36.4/28.7 % de Fe_2O_3 comercial + 20.2/19.0/17.7 % de Al ^(d); ▪ granulometria, dimensões e densidade das amostras e atmosfera na Tabela 4.8; ▪ medida de <i>T</i>: termopares de W-Re e pirómetro de IV. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 2113, 2048 e 2026 K, para 35.7, 44.6 e 53.6 % de desperdícios na amostra. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ a temperatura de combustão diminui com o aumento do conteúdo de desperdícios na amostra, ou seja, com o aumento da razão {desperdício/Fe_2O_3 comercial}, pois a quantidade de impurezas aumenta; os compostos existentes nos desperdícios além dos óxidos de ferro actuam como diluentes na reacção; ▪ a quantidade de produtos expelidos diminui com o aumento da razão {desperdício/Fe_2O_3 comercial}, o que é consistente com a conclusão anterior; ▪ <i>vd.</i> outras conclusões na Tabela 4.8.
Porcu <i>et al.</i> , 2004	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 30/35.7/44.6/53.6 % desperdícios da produção de zinco (<i>vd.</i> entrada anterior) + 50.8/45.8/38.0/30.2 % desperdícios da produção de aço (86 % em massa de Fe_2O_3) + 10.8/10.4/9.7/9.1 % Al + 8.4/8.1/7.6/7.1 % Si; ▪ Al: 74 μm; Si: 297 μm; desperdícios do aço: < 200 μm; ▪ medida de <i>T</i>, dimensões das amostras e atmosfera – <i>vd.</i> entrada anterior e Tabela 4.8. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 2005, 1953, 1914 e 1897 K, para 30, 35.7, 44.6 e 53.6 % de desperdícios da produção de zinco na amostra. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ a temperatura de combustão diminui com o aumento, na amostra, do conteúdo dos desperdícios da produção de zinco (com maior quantidade de impurezas que os desperdícios da produção de aço), pois a diluição aumenta e a exotermicidade das misturas diminui; ▪ testaram também desperdícios de indústrias de electrónica, à base de Si (> 94 %; < 20 μm), para substituir o Si comercial, obtendo temperaturas de combustão inferiores às da coluna anterior; ▪ a quantidade máxima de desperdícios da produção de zinco na amostra para se ter autopropagação é 53.6 %.
Tubalov <i>et al.</i> , 2003	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 46-50 % escória de aço (50- 58 % óxidos de Fe) + 40-44 % Al_2O_3 + 8-10 % Al; ▪ granulometria na Tabela 4.8. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 1500-1900 K. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ a quantidade de Al adicionada foi definida para que a combustão fosse conduzida a 1223-1323 K, mas a temperatura medida foi superior; ▪ <i>vd.</i> outras conclusões na Tabela 4.8.

(a) As % indicadas são em massa; (b) *Vd.* nota (a) da Tabela 4.8; (c) Calcularam a temperatura de combustão adiabática para a termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ – 3539.1 K, mas não indicaram se contempla mudanças de fase; (d) *Vd.* nota (c) da Tabela 4.8.

autopropagação. Tal como no caso da velocidade de combustão (*vd.* Sec. 4.2.2), e pelas mesmas razões, optou-se por separar os resultados relativos à temperatura de combustão em sistemas termite de base $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ onde foram usados desperdícios industriais como fonte de Fe_2O_3 .

A análise global das Tabelas 4.17 e 4.18 permite verificar que os resultados disponíveis na literatura referentes à temperatura de combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ correspondem, na generalidade dos casos, a sistemas com diluição ou impurezas. A escassez ou quase inexistência de resultados experimentais de temperatura de combustão no sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ não diluído deve-se às temperaturas extremas alcançadas, as quais dificultam muito a medida desta variável (*vd.* Sec. 4.1.3).

Os resultados da literatura mostram que a temperatura de combustão diminui com o aumento de diluente ou com a quantidade de impurezas na amostra. Esta diminuição é acompanhada de uma diminuição na velocidade de combustão, conforme se observou na Sec. 4.2.2. Conclui-se, ainda, que existe alguma variação da temperatura medida por diferentes autores, mesmo quando o grau de diluição é próximo. Isto indica que outros factores, como o método de medida, a granulometria dos reagentes, a compactação das amostras, *etc.*, têm um papel importante no processo de combustão.

A diluição da termite permite aproximar o comportamento do sistema durante a combustão ao comportamento de um sistema *gasless*, pois limita a erupção de produtos. Variando o grau de diluição pode também controlar-se o tempo de arrefecimento e o tempo que os produtos permanecem fundidos.

4.3.2 Temperaturas de Combustão das Misturas Termite: Influência da Riqueza das Misturas e do Material de Confinamento

Nesta secção dividiram-se os resultados de acordo com a técnica de medida de temperatura utilizada: termopares ou espectroscopia óptica. A influência da riqueza das misturas será analisada em cada parte, enquanto que a influência do tipo de confinamento só se discutirá na parte relativa aos termopares, uma vez que se usaram amostras não confinadas nas análises por espectroscopia óptica.

Temperaturas de Combustão Obtidas com os Termopares

Através das curvas de calibração dos termopares e do amplificador, e com o conhecimento da temperatura ambiente, foi possível calcular, para cada experiência de combustão autopropagada, as temperaturas correspondentes aos máximos dos registos de *f.e.m.* amplificada dos dois termopares (*vd.* Sec. 4.1.3). Estes máximos são as melhores estimativas para a temperatura de combustão.

Dado que se encontraram esferas de ferro metálico nos produtos da combustão (*vd.* Sec. 4.1.6), forma que indicia um processo de solidificação do produto a partir do seu fundido (Kallio *et al.*, 2000, Moore e Feng, 1995b, Travitzky *et al.*, 2003), considerou-se que seria adequado rejeitar os valores de temperatura máxima menores que a temperatura de fusão do ferro (1811 K; Wriedt, 1990), pois não seriam representativos da temperatura de combustão. No entanto, estabeleceu-se uma margem de segurança para o fenómeno de fusão de 250 K, para salvaguardar: i) a eventual fusão deste produto a temperaturas mais baixas, devido à presença de impurezas; ii) a possível atenuação do valor real, por efeito do tempo de resposta dos termopares, uma vez que a combustão é célere. Adoptou-se, então, um limite mínimo de 1561 K. A definição da margem de segurança baseou-se ainda na quase inexistência de valores medidos na gama 1287-1575 K (apenas um valor neste intervalo).

As Figs. 4.33 e 4.34 apresentam as temperaturas de combustão obtidas acima do limite mínimo estabelecido e as médias correspondentes aos dez pares termopar/mistura termite, para cada confinamento utilizado. Pode concluir-se que a variabilidade dos valores da temperatura de combustão é muito elevada em qualquer dos confinamentos. Efectivamente, o desvio padrão correspondente às médias avaliadas situa-se no intervalo 260-825 K para o confinamento aço/PMMA e no intervalo 87-782 K para o confinamento PVC/PMMA. O uso dos termopares sem bainha diminuiu o seu tempo de resposta mas aumentou a sua sensibilidade (*vd.* Sec. 4.1.3). Assim, ínfimas variações nas condições locais ou posição dos termopares – variações na microescala – originaram variações significativas nas temperaturas medidas. A reduzida espessura da amostra potenciou esta variabilidade. Moore e Feng (1995b) referiram que as espessuras de amostra reduzidas dificultam a obtenção de valores de temperatura exactos e precisos. Na Sec. 4.1.3 indicaram-se com detalhe os factores incontroláveis que podem ter contribuído para a variabilidade mencionada. No confinamento aço/PMMA a fonte de erro mais evidente foi a interferência eléctrica entre os dois termopares; no confinamento PVC/PMMA foi o possível isolamento térmico da junção de medida do termopar pelo PVC fundido, que provocou atenuação do sinal de *f.e.m.* em algumas experiências. A interferência eléctrica mencionada pode explicar a tendência para maiores valores do desvio padrão no caso do confinamento aço/PMMA.

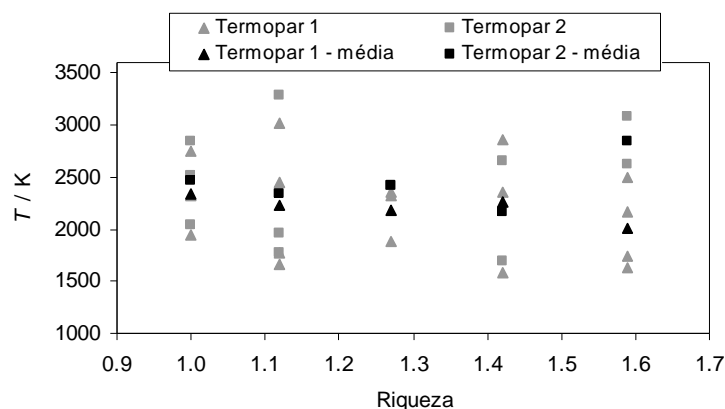


Figura 4.33 Temperaturas de combustão obtidas pelos registos dos termopares 1 e 2 nas experiências de combustão autopropagada das misturas termite no confinamento aço/PMMA.

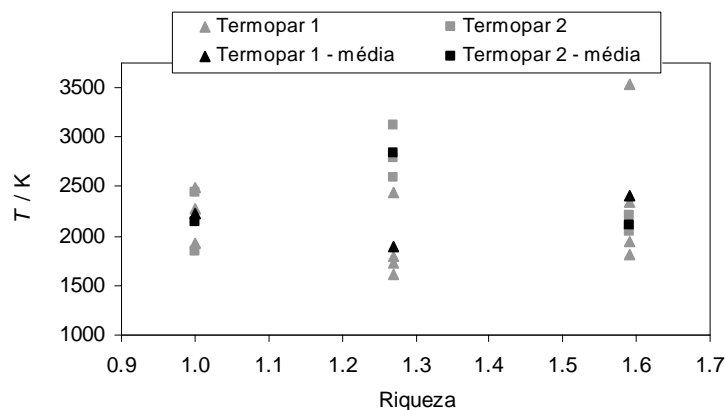


Figura 4.34 Temperaturas de combustão obtidas pelos registos dos termopares 1 e 2 nas experiências de combustão autopropagada das misturas termite no confinamento PVC/PMMA.

Apesar da elevada variabilidade observada nas temperaturas de combustão de cada experiência, as temperaturas de combustão médias para os dois termopares e para as diversas misturas termite são comparáveis e quase sempre em torno de 2300 K. Calculando a média de todas as médias encontra-se o valor 2305 K, que pode ser tomado como um valor nominal da temperatura de combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ na configuração estudada. Este valor é próximo da temperatura de combustão encontrada no único sistema sem diluição da Tabela 4.17, e é superior à generalidade dos resultados de temperatura de combustão da termite com diluição presentes nas Tabelas 4.17 e 4.18. O valor encontrado é superior à temperatura de fusão do alumínio (933.5 K; ICT, 1994) e do ferro (1811 K; Wriedt, 1990) e à temperatura de decomposição do Fe_2O_3 em Fe_3O_4 (1730 K; Wriedt, 1990). É ainda superior às temperaturas de decomposição do Fe_3O_4 em FeO e deste em Fe e às temperaturas de fusão do Fe_3O_4 e do FeO (*vd.* Sec. 3.3.1). A temperatura de fusão da alumina (2327 K; ICT, 1994) é marginalmente superior ao valor encontrado, mas a temperatura de combustão ultrapassou várias vezes este valor, como se pode verificar pelos valores individuais e das médias nas Figs. 4.33 e 4.34. Confirma-se, portanto, que a reacção se dá em meio líquido. Pode ainda arriscar-se que é muito provável a vaporização parcial do alumínio e do ferro ou de produtos intermédios em determinadas zonas da frente de combustão, uma vez que as temperaturas de vaporização do alumínio e do ferro (2740 K e 3133 K, respectivamente; ICT, 1994, Chase, 1998) são ultrapassadas várias vezes nos resultados das Figs. 4.33 e 4.34. Porém, o facto do alumínio apresentar uma pressão de vapor baixa à pressão atmosférica limita a sua vaporização no processo de combustão (Wang *et al.*, 1993).

Analisando a variação das temperaturas de combustão médias, conclui-se que não é possível estabelecer uma relação inequívoca entre a riqueza da mistura e estas. Relativamente ao efeito da posição dos termopares nas temperaturas de combustão médias, nota-se uma tendência para que os valores médios respeitantes ao primeiro termopar sejam menores que os do segundo termopar no caso do confinamento aço/PMMA, com excepção da mistura T142. No confinamento PVC/PMMA não se verifica qualquer tendência. A proximidade dos valores das temperaturas de combustão médias para os dois termopares nos dois confinamentos (com excepção da mistura T159 na Fig. 4.33 e da mistura T127 na Fig. 4.34) dá uma indicação que o regime de combustão já estaria praticamente estabelecido quando a frente de reacção passou no primeiro termopar (raio = 0.01 m), o que está de acordo com os resultados de velocidade de combustão. Contudo, não se podem traçar conclusões definitivas sobre o efeito da riqueza da mistura ou da posição dos termopares na temperatura de combustão, pois a variabilidade dos resultados impõe que os valores médios encontrados tenham valor apenas indicativo.

De modo a observar o efeito do tipo de confinamento na temperatura de combustão construiu-se a Fig. 4.35, onde se reúnem os valores das temperaturas de combustão médias para os dois confinamentos usados. Tal como nos casos da riqueza e da posição dos termopares, o tipo de confinamento não produz um efeito notório na temperatura de combustão, o que não está de acordo com o esperado. Tendo o PVC menor condutividade térmica do que o aço, o confinamento PVC/PMMA deveria conduzir a temperaturas de combustão mais elevadas, por efeito de um maior isolamento térmico. Pensa-se, de acordo com os resultados de velocidade de combustão, que isso efectivamente aconteceu, ainda que a diferença pudesse não ter sido muito grande. De facto, a variabilidade dos resultados de temperatura pode ter comprometido a observação desta diferença.

Para comparação, na Fig. 4.35 apresentam-se ainda as temperaturas de combustão adiabática para várias riquezas da mistura termite, obtidas por simulação de uma combustão adiabática com o

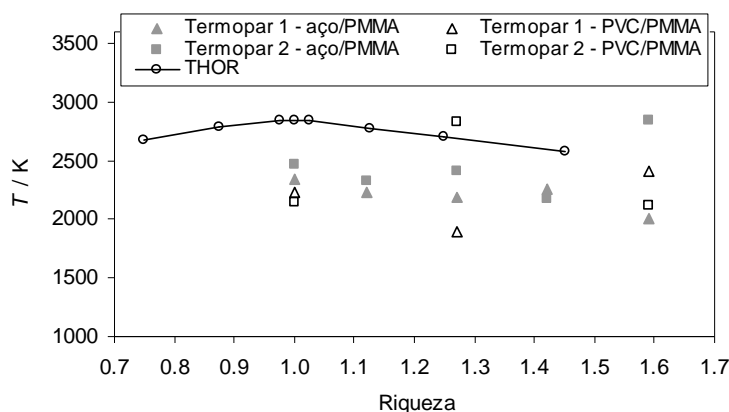


Figura 4.35 Efeito do tipo de confinamento das amostras na temperatura de combustão média para a combustão autopropagada das diversas misturas termite. Comparação com as temperaturas de combustão adiabática calculadas com o programa *THOR*.

programa termoquímico *THOR* (Morgado *et al.* 2004). Este programa foi desenvolvido por Heuzé, Campos e colaboradores (Campos, 1991, Campos *et al.*, 1989, Heuzé, 1985, 1986, 1989, Heuzé *et al.*, 1985, 1987) e foi posteriormente modificado por Durães (Durães, 1999, Durães *et al.*, 1996, 2000). A validade e utilidade dos resultados obtidos com o *THOR* foram extensamente comprovadas nas referências citadas. Na tese de mestrado de Durães (1999) encontra-se a descrição completa e detalhada deste programa. No contexto do presente trabalho o uso do *THOR* foi pontual e, por isso, indicam-se, de seguida, somente os pressupostos e as linhas gerais do seu algoritmo de cálculo.

O programa *THOR* permite calcular a composição e as propriedades termodinâmicas dos produtos de combustão ou de detonação de materiais energéticos. No cálculo pressupõem-se que: i) o sistema é isolado, o que permite definir equações de conservação de massa, de espécies atômicas, de energia e de quantidade de movimento; ii) os produtos da combustão ou detonação encontram-se em equilíbrio termodinâmico, sendo a sua composição determinada por minimização da energia livre de Gibbs; iii) não ocorrem fenómenos transientes, isto é, a variável tempo não é considerada. O estado PVT dos produtos gasosos é descrito por uma equação de estado térmico, estando disponíveis no programa as equações dos gases perfeitos, de Boltzmann, BKW, H_L e JCZ3, entre outras. As espécies condensadas são descritas por um modelo de Mie-Gruneisen, com contribuição térmica dada pelo modelo de Debye. A equação de estado energético é definida em termos de energia interna e baseia-se na conservação de energia no sistema isolado, incorporando também as relações obtidas pelos balanços de massa e de quantidade de movimento. A energia interna total do sistema é calculada pela soma das contribuições de energia interna individuais dos produtos, avaliando as últimas com base nos polinómios de Gordon e McBride. O *THOR* toma ainda, como restrição, a equação característica do regime de reacção seleccionado pelo utilizador: detonação – condição de Chapman-Jouguet; combustão isobárica adiabática – igualdade de pressão e entalpia nos estados inicial e final; combustão isocórica adiabática – igualdade de volume e energia interna nos estados inicial e final.

Para obter os resultados de temperatura de combustão adiabática da Fig. 4.35, seleccionaram-se o regime de combustão isobárica adiabática, com pressão atmosférica, e a equação de estado térmico H_L . Esta equação de estado baseia-se numa expansão em série do tipo virial até ao termo de grau cinco, sendo os coeficientes do polinómio dependentes das características do potencial de interacção

entre pares de átomos ou moléculas. Esta equação foi proposta e validada por Durães (Durães, 1999, Durães *et al.*, 1996). Considerou-se que a temperatura inicial do sistema termite era 298 K e que era possível a formação dos 25 produtos, com os átomos Fe, Al e/ou O, presentes na base de dados termodinâmicos do *NASA Glenn Research Center* (NASA, 2003). Os produtos condensados foram definidos como gases com propriedades equivalentes às do condensado, sendo este um procedimento comum para efeitos de cálculo neste tipo de programas. As composições químicas dos produtos de combustão com as várias riquezas simuladas serão apresentadas mais adiante neste capítulo.

A previsão do *THOR*, como esperado, conduz à máxima temperatura em riqueza unitária (*vd.* Fig. 4.35), onde a energia está menos dispersa em subprodutos com maior entalpia de formação dos que os produtos Fe e Al₂O₃ da reacção estequiométrica. Dado que as perdas de calor e a possibilidade de reacção incompleta não são consideradas, nas imediações da riqueza unitária, os resultados obtidos com o *THOR* são naturalmente superiores aos resultados experimentais. Para riquezas superiores a 1.2 algumas médias experimentais são superiores aos valores calculados. No entanto, nestas condições, ver-se-á pela análise aos produtos que ocorre a reacção exotérmica de formação de Fe₃Al (*vd.* Eq. 4.9), que acrescenta energia ao sistema. Esta reacção não é considerada no cálculo do *THOR*, pois a base de dados termoquímicos utilizada não continha compostos intermetálicos Fe-Al. A temperatura de combustão obtida no *THOR* para riqueza unitária (2850 K) concorda razoavelmente com o valor de temperatura calculado por Fischer e Grubelich (1998) considerando mudanças de fase (3135 K). A temperatura de combustão adiabática estimada por Wang *et al.* (1993; *vd.* início deste capítulo) é bastante mais elevada porque foi obtida com um sistema de produtos simplificado: Fe e Al₂O₃. Yang *et al.* (2004) apresentaram um valor de temperatura de combustão adiabática (*vd.* início da Sec. 4.3.1), para riqueza de 1.3, ~ 1200 K acima do valor obtido pelo *THOR* para esta riqueza. O facto de terem utilizado um sistema de produtos simplificado (Fe₃Al, Al₂O₃) e terem considerado o intermetálico Fe₃Al, não incluído no *THOR*, conduziu a esta diferença.

Estimaram-se ainda as velocidades de aquecimento e de arrefecimento do processo de combustão. O cálculo foi efectuado com base no registo do termopar 1, considerando apenas os tempos e as temperaturas do início da experiência, do máximo de temperatura e do final da experiência. Aproximaram-se, portanto, os segmentos de curva correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento a segmentos lineares. Este procedimento conduzirá apenas a valores globais, uma vez que nesses segmentos de curva os declives podem ser variados. Por exemplo, durante o arrefecimento a amostra arrefece mais rapidamente no início e depois mais lentamente e, por vezes, surgem novas subidas devidas à passagem dos produtos quentes provenientes da onda de combustão a jusante (*vd.* Fig. 4.13; Sec. 4.1.3). Selecionou-se o termopar 1 para este cálculo porque a interferência eléctrica entre termopares, no confinamento aço/PMMA, observou-se apenas após o arranque do sinal do segundo termopar. Adicionalmente, o termopar 1 deu origem a mais resultados válidos e tinha um período de arrefecimento maior no termograma. Os valores médios encontrados para as velocidades de aquecimento e de arrefecimento apresentam-se nas Tabelas 4.19 e 4.20, respectivamente.

A elevada variabilidade dos perfis de força electromotriz, e conseqüentemente de temperaturas, conduziu a incertezas nas velocidades de aquecimento e de arrefecimento médias muito elevadas, em alguns casos maiores do que os valores a que se referiam. Por essa razão, os valores tabelados por mistura e por confinamento servem somente como indicadores da ordem de grandeza das velocidades em questão, optando-se por não apresentar as incertezas a eles associadas. Tendo em atenção estes

Tabela 4.19 Velocidades de aquecimento médias (em $\text{kK}\cdot\text{s}^{-1}$) no processo de combustão autopropagada das misturas termite.

T100	T112	T127	T142	T159	Todas as misturas
Confinamento aço/PMMA:					
16.8	42.0	37.1	49.6	42.2	39.4 ± 12.6
Confinamento PVC/PMMA:					
22.9		40.7		38.4	35.0 ± 22.9

Tabela 4.20 Velocidades de arrefecimento médias (em $\text{kK}\cdot\text{s}^{-1}$) no processo de combustão autopropagada das misturas termite.

T100	T112	T127	T142	T159	Todas as misturas
Confinamento aço/PMMA:					
0.922	1.29	1.10	1.07	0.860	1.06 ± 0.31
Confinamento PVC/PMMA:					
1.07		0.677		0.986	0.898 ± 0.215

valores, conclui-se que as ordens de grandeza das velocidades de aquecimento não se alteram com a riqueza da mistura termite nem com o tipo de confinamento utilizado. Este resultado era de prever, uma vez que também não foram registadas diferenças na ordem de grandeza das velocidades de combustão devidas a estes dois factores (*vd.* Sec. 4.2.5). Quanto à ordem de grandeza das velocidades de arrefecimento, esta também não se altera com os factores referidos. De facto, pensa-se que a riqueza da mistura só poderia alterar o processo de arrefecimento marginalmente, através da alteração da condutividade térmica dos produtos (maior riqueza originaria maior condutividade térmica dos produtos por aumento da fracção de produtos metálicos). Por outro lado, esperava-se que o confinamento PVC/PMMA tornasse o processo de arrefecimento significativamente mais lento em relação ao observado no confinamento aço/PMMA, o que não é notório na Tabela 4.20. Para uma verificação desta hipótese, reuniram-se os dados de todas as misturas para cada confinamento e calculou-se uma média mais global (*vd.* última coluna das Tabelas 4.19 e 4.20), aumentando assim o número de dados e diminuindo a incerteza. Analisando as médias assim obtidas, nota-se uma ligeira tendência para se ter um arrefecimento mais lento no confinamento PVC/PMMA, mas esta tendência não é corroborada pelo resultado da média no aquecimento. O aquecimento devia ser mais rápido no confinamento PVC/PMMA, pois as perdas de calor para o exterior foram menores. Poder-se-ia imaginar uma situação contrária, se a fracção de calor transferido da onda de combustão para os reagentes frios através do confinamento fosse apreciável. Nesse caso o aço poderia originar maiores velocidades de aquecimento. No entanto, a análise feita pode ser posta em causa pelos intervalos de incerteza das médias, os quais se encontram muito sobrepostos. A única conclusão inequívoca que se pode retirar dos resultados da Tabela 4.19 e 4.20 é a de as velocidades de aquecimento e de arrefecimento da termite na configuração experimental utilizada terem sido da ordem de $10^4 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ e de $10^3 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente, o que é mais um sinal das condições experimentais extremas neste tipo de

combustões. De referir ainda que o significado físico das velocidades de arrefecimento encontradas é incerto porque os produtos da reacção saíram quase integralmente do confinamento.

Considerando os valores médios globais das temperaturas de combustão (2305 K) e das velocidades de aquecimento ($37.2 \times 10^3 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$), é possível definir-se um valor nominal para o tempo de aquecimento e de reacção, admitindo a estrutura da onda de combustão da Fig. 4.1 (Merzhanov e Rogachev, 1992). O tempo assim obtido foi 0.05 s. A forma abrupta da subida da *f.e.m.* (ou da temperatura) nos termogramas deste trabalho (*vd.* Fig. 4.13; Sec. 4.1.3) é indicativa de uma reacção relativamente rápida e, logo, de zonas de reacção não muito largas (Dunmead *et al.*, 1992a, *vd.* Wang *et al.*, 1993). O reduzido tempo de aquecimento e reacção obtido é característico desta circunstância. A mesma forma de termogramas foi obtida por Sannia *et al.* (2001) e Odawara (1990) nos trabalhos com a termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (*vd.* Tabelas 4.8, 4.17 e 4.18). No caso de termites com alumínio, esta forma de termogramas pode ser consequência de uma granulometria fina dos reagentes (*vd.* Wang *et al.*, 1993).

Poder-se-ia ir mais além na análise dos termogramas, se estes não apresentassem interferências eléctricas e várias subidas e descidas pela passagem de produtos quentes vindos da frente de combustão a jusante. O tratamento matemático dos perfis de temperatura pode permitir obter perfis da conversão química na onda de combustão e os parâmetros cinéticos da reacção autopropagada. Para isso recorre-se a balanços energéticos e a algumas aproximações, como velocidade de combustão e propriedades físicas constantes (Dunmead *et al.*, 1992a, 1992b, Merzhanov e Rogachev, 1992, Moore e Feng, 1995b). Porém, o procedimento perde validade quando as aproximações não se verificam; por exemplo, a variação significativa da condutividade térmica na zona de reacção influencia muito o balanço energético (Merzhanov e Rogachev, 1992, Shteinberg e Knyazik, 1992). No caso da termite em estudo, a condutividade térmica, assim como outras propriedades da mistura, certamente que variam na zona de reacção devido às mudanças de fase. Por esta razão, pela elevada variabilidade dos termogramas obtidos e ainda pelas interferências referidas optou-se por não realizar este tratamento.

Temperaturas de Combustão Obtidas por Espectroscopia Óptica

A partir dos espectros obtidos para as três misturas termite testadas por Weiser e colaboradores (*vd.* exemplo na Fig. 4.16; Sec. 4.1.3), conclui-se que as superfícies dos produtos fundidos da combustão emitiram predominantemente radiação contínua, com a presença de escassas bandas isoladas. Esta radiação era muito forte, devido às elevadas temperaturas atingidas, e os máximos das curvas localizaram-se na região do visível. O facto de as bandas de radiação de gases não terem surgido de forma preponderante nos espectros não é de estranhar, uma vez que as misturas reagentes não continham carbono nem hidrogénio. As bandas muito estreitas e pouco intensas que surgiram nos espectros de UV/Vis foram atribuídas à presença de vapor de ferro. Apresentaram intensidades idênticas, independentemente da composição da mistura termite. As bandas mais largas presentes nos espectros de IR (em $4.3 \mu\text{m}$) atribuíram-se à radiação do CO_2 atmosférico aquecido. Neste caso, as bandas tinham uma intensidade significativamente maior nos espectros de IR da combustão da mistura com riqueza 1.08, sendo pouco evidentes nos espectros das combustões das outras duas misturas; parece, pois, que esta radiação mais intensa do CO_2 terá sido casual.

Para a modelação da radiação contínua no programa *ICT-BAM* consideraram-se os espectros de NIR e IR (*vd.* Fig. 4.16; Sec. 4.1.3). O perfil de radiação nestes tem um comportamento decrescente com o aumento do comprimento de onda, estando a variação de intensidade das curvas no tempo

directamente relacionada com a variação da temperatura dos produtos da combustão. Obtiveram-se as temperaturas de combustão para as misturas experimentadas com base em três métodos/aproximações: i) método 1 – calcularam-se os integrais das curvas de potência radiante obtidas para os vários tempos, representaram-se estes valores em função do tempo e seleccionou-se o valor máximo; obteve-se a temperatura a partir deste valor, considerando a lei de Stefan-Boltzmann e uma radiação de corpo negro; ii) método 2 – admitindo que o emissor era um corpo cinzento, usou-se um procedimento de tentativa e erro, em que se arbitraram valores da emissividade para o todo dos produtos da combustão, e se procurou o valor que conduzia a uma maior aproximação das curvas de potência radiante obtidas no programa *ICT-BAM* às curvas experimentais; o ajuste das curvas baseou-se no método dos mínimos quadrados, sendo a temperatura um parâmetro resultante do ajuste (*vd.* Sec. 4.1.3); realizou-se o ajuste para as curvas obtidas em todos os tempos e puderam traçar-se perfis de temperatura no tempo, dos quais se retirou a temperatura no tempo correspondente ao máximo de radiação definido pelo método 1; iii) método 3 – calculou-se o perfil temporal de uma pseudo-emissividade dos produtos da reacção, dividindo, para cada instante, os valores da potência total radiada obtidos no método 1 pelas temperaturas calculadas no método 2; este sinal é proporcional à emissividade absoluta do processo de combustão, por isso, reajustaram-se novamente as curvas da potência radiante calculada às curvas experimentais, tomando o valor da emissividade calculada no tempo correspondente ao máximo de radiação definido pelo método 1. Por qualquer dos métodos obtêm-se as temperaturas máximas do processo de combustão, medidas no tempo de maior intensidade de radiação. Podem considerar-se estas como uma boa aproximação às temperaturas de combustão, apesar de se tratar de temperaturas médias no comprimento de onda e na área e ângulo de emissão. Na Fig. 4.36 apresentam-se as temperaturas de combustão obtidas pelos métodos anteriores.

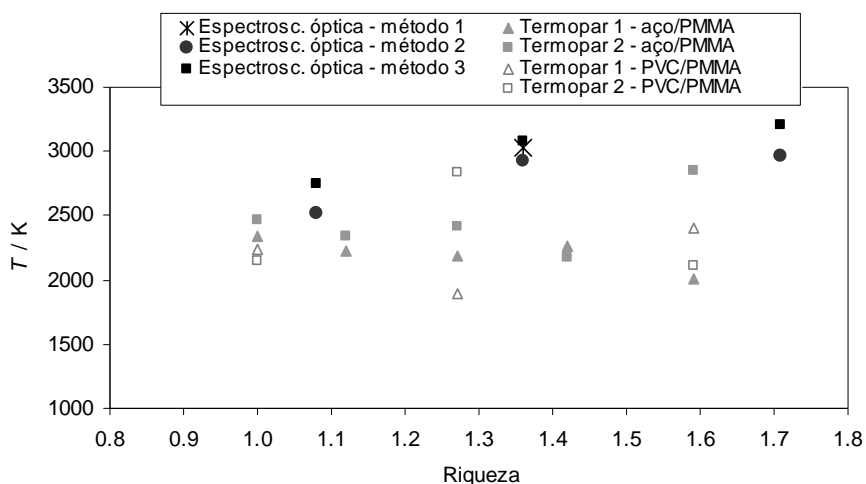


Figura 4.36 Temperaturas de combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ obtidas por espectroscopia óptica. Comparação com as temperaturas de combustão avaliadas com base no registo dos termopares.

Conclui-se que os três métodos conduzem a temperaturas próximas, como seria de esperar tendo em atenção a predominância de radiação contínua. Além disso, as temperaturas de combustão aumentam com o aumento da riqueza da mistura, e mais acentuadamente no intervalo 1.08-1.36. Este resultado é concordante com as conclusões traçadas a partir da velocidade de combustão (*vd.* Sec. 4.2.5). O aumento da extensão da reacção termite e o surgimento da reacção de formação do

intermetálico Fe_3Al contribuíram para um aumento notório da exotermicidade do sistema nesta região de riquezas. A maioria das temperaturas de combustão obtidas encontram-se entre as temperaturas de vaporização do alumínio e do ferro, sendo a última atingida na mistura com riqueza de 1.71. Este facto é indicativo de uma forte probabilidade de vaporização dos compostos metálicos do sistema reactivo nas regiões mais quentes do sistema. Os resultados conseguidos através de espectroscopia óptica permitem então afirmar que a riqueza teve o efeito que se esperava na temperatura de combustão, confirmando que a incerteza dos resultados obtidos com os termopares impediu a observação deste efeito. Permite também concluir que o sistema se encontra próximo do seu potencial energético máximo no limite superior de riqueza estudado, uma vez que se observou um aumento de temperatura três vezes inferior entre as riquezas 1.36 e 1.71 do que entre as riquezas 1.08 e 1.36. O aumento para o intervalo 1.36-1.71 foi de 120 K pelo método 2 e apenas de 40 K pelo método 3.

A comparação dos resultados alcançados com os dois métodos de medida de temperatura revela que os valores encontrados com método de espectroscopia óptica são um pouco mais elevados. No entanto, as amostras analisadas com este método não se encontravam nas mesmas condições experimentais das ensaiadas nos provetes circulares, diferindo em massa, densidade e confinamento. Por esta razão, não é possível ir mais além na comparação destes valores.

4.4 Caracterização dos Produtos da Combustão das Misturas Termite

Inicia-se esta secção com uma síntese dos resultados relevantes de trabalhos da literatura onde se propuseram mecanismos ou se caracterizaram produtos da combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ou de misturas à base desta. Apresentam-se e discutem-se depois os resultados obtidos neste trabalho relativos à caracterização dos produtos das combustões autopropagadas das misturas termite constituídas por via seca. Com base no conhecimento acumulado neste âmbito, propõe-se no final um mecanismo de reacção simplificado para a termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$.

4.4.1 Estado do Conhecimento sobre Mecanismos e Produtos da Combustão da Termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$

De acordo com o esquema da Fig. 4.1, numa frente de combustão autopropagada que pressuponha um mecanismo de não equilíbrio, formam-se, na zona de reacção, produtos intermédios primários com microestruturas muito incipientes (cristalites 2-3 ordens de magnitude mais pequenas do que as partículas dos reagentes) ou no estado amorfo ou mesmo fundidos. A elevada temperatura atrás da zona de reacção promove os processos de sinterização, coalescência e crescimento de grãos, e recristalização, isto é, a formação da estrutura secundária dos produtos, que corresponde à sua estrutura final. Os produtos primários existem por períodos de tempo muito curtos e transformam-se rapidamente nos produtos finais. Alguns factores e condições afectam de forma preponderante a

formação de estruturas na zona de pós-combustão e de formação de estruturas, nomeadamente o perfil de temperatura (dependente do tipo de confinamento e da aplicação ou não de têmpera), a presença e composição de fundidos ou vapores, a presença de impurezas voláteis (incluindo o ar do leito da mistura reagente) ou aditivos, a acção mecânica ou outra sobre a amostra em combustão (centrifugação, pressurização, presença de campos electromagnéticos), *etc.* O tamanho e morfologia das partículas dos reagentes têm um efeito indirecto na zona de pós-combustão e de formação de estruturas, por meio das características de combustão na zona de reacção. Porém, outras características da mistura reagente, como a composição e a existência de perfis de concentração, podem alterar directamente a composição e a estrutura dos produtos; por exemplo, podem utilizar-se misturas em camadas com diferentes composições para obter produtos com gradiente de composição (Merzhanov e Rogachev, 1992, Moore e Feng, 1995a, Moore e Feng, 1995b). A composição química e as fases dos produtos de uma combustão no modo de autopropagação é, portanto, dependente da composição dos reagentes e da extensão da reacção, mas também das condições do arrefecimento.

Como foi dito, os produtos primários podem ser amorfos ou estar fundidos, e a aquisição da estrutura cristalina é condicionada pelas condições durante a etapa de estruturação de produtos (onde ocorre o seu arrefecimento parcial). Quando os produtos primários são uma solução de fundido, durante a etapa referida esta solução constitui um novo sistema, no qual o quase-equilíbrio depende, em cada instante, da temperatura e das concentrações locais. Estas transformações poder-se-iam acompanhar de forma aproximada pelo diagrama de equilíbrio, mas dificilmente se tem acesso às temperaturas e concentrações locais e a diagramas de equilíbrio para as misturas pretendidas (Paulik, 1995). Os produtos que seguem transformações de quase-equilíbrio na fase de estruturação dão origem a produtos policristalinos, facilmente identificáveis pelos seus padrões de difracção de raios-X com picos estreitos e bem definidos. Ao contrário, quando os produtos primários são sintetizados sob condições especiais ou não óptimas ou sujeitos a condições de arrefecimento mais severas, formam-se produtos finais de não equilíbrio (não estequiométricos) e/ou de baixa cristalinidade, os quais apresentam padrões de difracção de raios-X com picos largos, mal definidos e desviados e são, por isso, mais difíceis de identificar por esta técnica (Borovinskaya, 1992).

A presença ou evolução de compostos gasosos durante as reacções autopropagadas de elevada temperatura em sistemas sem intervenção significativa de gases (*gasless* ou *pseudo-gasless* como o deste trabalho), não sendo geralmente desprezável e estando estes gases a elevada temperatura, resulta na formação de canais, cavidades ou outras porosidades nos produtos. Pode mesmo originar um aumento significativo de pressão nos interstícios da amostra, em especial se o fundido vedar parte dos poros, e culminar na dispersão ou fragmentação/desintegração extensa dos produtos, por acção dos fluxos gasosos gerados pelo elevado gradiente de pressão entre os poros externos e internos (Moore e Feng, 1995a). Assim, os produtos formados apresentam uma estrutura com porosidade apreciável e de baixa resistência e podem ter a forma de pó ou de aglomerados, dependendo das condições de desintegração (Merzhanov, 1993a). A porosidade referida é de origem intrínseca e extrínseca (Moore e Feng, 1995a, 1995b). A porosidade intrínseca advém essencialmente das diferenças de densidade entre produtos e reagentes, as quais conduzem a alterações de volume. A elevada exotermicidade destes sistemas implica ligações atómicas mais fortes nos produtos do que nos reagentes, tendo os primeiros densidade maior. Se os produtos formados forem fundidos, a porosidade intrínseca aumenta, uma vez que o processo de solidificação também gera porosidade. Uma pequena parte da porosidade intrínseca

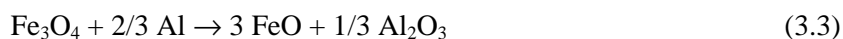
(microporos) é produzida pela difusão de lacunas, estimulada pela elevada temperatura. A porosidade extrínseca dos produtos é originada por: i) ar ou outro gás contido nos poros da mistura reagente; ii) volatilização de impurezas, reagentes e/ou produtos intermédios ou finais durante a combustão.

As elevadas temperaturas atingidas no processo de combustão promovem a libertação dos gases adsorvidos na superfície das partículas dos reagentes e produtos e a volatilização de impurezas incorporadas nos reagentes durante o seu fabrico, como já referido. Esta desgasificação do sistema conduz a uma autopurificação dos produtos, sendo os produtos finais constituídos apenas por compostos com temperatura de vaporização muito elevada (Merzhanov, 1993b). A única impureza que é difícil, senão impossível, de remover é o oxigénio, devido à sua afinidade química e ligação forte com numerosos elementos. Assim, o oxigénio proveniente de contaminação toma parte do processo reactivo, a par com o oxigénio contido nas moléculas dos reagentes. Esta impureza está presente em quase todos os sistemas sob duas formas: no ar do meio e/ou nos filmes de óxido que se formam em torno das partículas de alguns metais (Al, Ti, *etc.*).

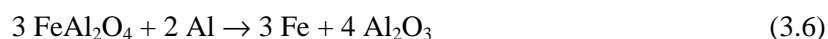
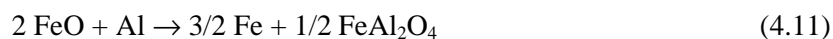
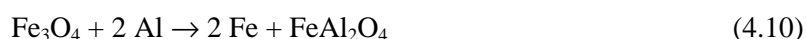
Os produtos da combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ são uma mistura heterogénea com, pelo menos, uma fase metálica mais pesada – ferro metálico reduzido (Fe) – e uma fase cerâmica mais leve – alumina (Al_2O_3); dependendo da proporção dos reagentes, podem ainda formar-se compostos intermetálicos Fe-Al (Borovinskaya, 1992, Merzhanov, 1993a, 1993b). Uma vez que as fases formadas se encontram inicialmente fundidas e apresentam fraca solubilidade mútua e densidades muito diferentes, ocorre a separação parcial das fases metálica e cerâmica enquanto fundidas, mesmo quando só sob o efeito da força gravítica (Merzhanov, 1993a, 1993b, Wang *et al.*, 1993). Formam-se, geralmente, esferas de ferro metálico reduzido com dimensão apreciável (da ordem de milímetros) e amálgamas de cerâmico com ferro metálico incorporado. As últimas apresentam-se como misturas heterogéneas à escala microscópica e, por vezes, à escala macroscópica, sendo a quantidade de ferro metálico presente nestas e, conseqüentemente, o grau de heterogeneidade, dependente da extensão de separação de fases. A razão entre os tempos de separação e de arrefecimento determina a extensão de separação de fases, aumentando a segunda quando a primeira diminui. O processo de segregação de fases pode influenciar significativamente a estrutura dos produtos finais; as relações entre as temperaturas de fusão dos produtos e a temperatura de combustão têm um papel crucial no processo.

O controlo adequado da reacção termite é fundamental para tirar maior proveito das suas aplicações energéticas ou de síntese de materiais. Este só é possível a partir de um conhecimento aprofundado do mecanismo de reacção e dos factores que o influenciam. Mas as transformações físico-químicas na combustão autopropagada da termite dão-se em escalas de tempo muito curtas e sob temperaturas e gradientes de temperatura muito elevados, o que dificulta o seu estudo. A ocorrência (quase) simultânea de fenómenos como as mudanças de fase, a difusão de espécies, a nucleação e crescimento de grãos, a dissolução de compostos, a separação de fases, a convecção e dispersão capilar de fundidos, os fluxos gasosos e a desintegração de produtos, em conjunto com a condução, convecção e radiação térmicas, explica a escassez de trabalhos na literatura sobre o mecanismo de reacção ou a estruturação de produtos na combustão da termite. Porém, o número de trabalhos onde se encontra a caracterização dos produtos finais da combustão da termite no modo de autopropagação ou noutros modos de combustão é considerável. Segue-se uma descrição sumária de todos estes trabalhos, começando por aqueles cujo objectivo foi investigar o mecanismo de reacção.

Em 1979, Kochargin e Podergin (*vd. Cao et al.*, 1997, *vd. Orrù et al.*, 1997a, 1998, *vd. Wang et al.*, 1993) usaram um microscópio electrónico com platina aquecida e com difracção de electrões para observar a interacção entre partículas de hematite e um filme de alumínio. De acordo com os produtos detectados nas regiões de interacção, sugeriram o seguinte mecanismo de reacção:



Colocaram também a hipótese da ocorrência das reacções que se seguem, mas rejeitaram-na uma vez que não detectaram ferro metálico reduzido nos produtos. Sendo assim, o mecanismo que estes autores propuseram não explica por completo a reacção termite global.



É de notar que a combustão anterior decorreu no modo de explosão térmica, para o qual as condições de transferência de calor são bastante diferentes das presentes no modo de autopropagação e, conseqüentemente, os produtos formados poderão apresentar diferenças. Barzykin (1992) resume resultados de alguns autores, com reacções intermetálicas com alumínio, que permitem concluir que as combustões no modo de explosão térmica podem conduzir a composições dos produtos diferentes das obtidas no modo de autopropagação, em especial se os sistemas incluírem gases ou fundidos.

Usando também o modo de explosão térmica e recorrendo às técnicas de análise térmica e de difracção de raios-X, Mei *et al.* (1999) e Wang *et al.* (2002) propuseram um mecanismo de reacção para a termite. Estes trabalhos foram descritos na Sec. 3.1, onde poderão ser revistos. Mei *et al.* investigaram ainda a composição da interface de interacção entre uma pastilha de Fe_2O_3 sinterizada e alumínio fundido, após permanência de duas horas num forno a 1000 °C. Utilizaram a microscopia electrónica de varrimento com análise elemental por dispersão de energia (*Energy Dispersive Spectroscopy – EDS*) e por dispersão de comprimento de onda (*Wavelength Dispersive Spectroscopy – WDS*) para observação e análise química da interface. Concluíram que era constituída por uma camada de composto de Al_2O_3 e FeAl_x , contígua ao alumínio e com espessura de ~ 600 μm , e por uma outra camada de FeO_x , entre a anterior e o óxido de ferro. A primeira resultou da reacção termite numa zona rica em alumínio, e a segunda pode ter sido originada por redução incompleta do Fe_2O_3 . Este resultado mostra que é mais lenta e difícil a redução do Fe_2O_3 do que a oxidação do alumínio, pois não se observaram óxidos de alumínio com estado de oxidação inferior ao Al_2O_3 .

No final dos anos noventa do século passado, um grupo de investigadores da Universidade de Cagliari publicou um trabalho extenso sobre o mecanismo e produtos da reacção no sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (Cao *et al.*, 1997, Concas *et al.*, 1998, Orrù *et al.*, 1996b, 1997a, 1997b, 1998). Estudaram a reacção no modo de autopropagação, em atmosferas de ar e de argón. Testaram diferentes quantidades de alumina e sílica como aditivos (até 25 % em massa). Estes tornaram o processo de combustão mais

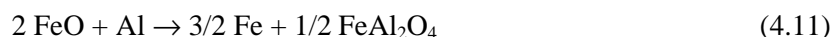
ameno, em particular a sua temperatura. Os reagentes foram misturados em proporção estequiométrica e as misturas foram prensadas em forma cilíndrica. A granulometria dos reagentes e as dimensões e densidade das amostras foram já indicadas na última entrada da Tabela 4.17 (*vd.* Sec. 4.3.1). Utilizaram ainda uma técnica de apagamento da frente de combustão autopropagada, usando um entalhe em forma de cone (altura: 50 mm; diâmetro no topo: 20 mm) num bloco cilíndrico de cobre (altura: 105 mm; diâmetro: 65 mm) como confinamento das amostras. Estas foram prensadas dentro da cavidade cónica até 50-60 % TMD. A geometria do confinamento permitiu o aumento das perdas de calor com a progressão espacial da frente de combustão, dado que esta se deslocava no sentido da diminuição da largura do cone. Quando a frente de combustão atingia uma secção com largura suficientemente pequena para que as perdas de calor para o exterior não fossem compensadas pelo calor gerado por reacção no pequeno volume dessa secção, a reacção extinguiu-se. Os produtos recolhidos na região onde ocorreu o apagamento possibilitaram o estudo dos compostos presentes nas zonas de aquecimento, de reacção e de pós-combustão e de formação de estruturas da onda de combustão. Caracterizaram os produtos intermédios e finais das experiências por metalografia óptica, microscopia electrónica de varrimento, microanálise por EDS e WDS, difracção de raios-X e espectroscopia de Mössbauer. Concluíram que a atmosfera da experiência, no modo de combustão utilizado, não influenciou significativamente a composição dos produtos, devido à elevada velocidade da reacção. Os resultados obtidos demonstram que a sílica teve um papel activo no mecanismo de reacção, o que se comprova pela formação de silico-aluminatos de ferro e mulite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) de entre os restantes produtos. No caso do aditivo alumina, este também pode ter estado envolvido na formação de aluminatos de ferro, mas não é certo que tal tenha acontecido. Este aditivo pode ter tido apenas o papel de inerte. Assim, retratam-se aqui só os resultados obtidos para os sistemas termite com alumina, os quais apresentam condições de reacção mais próximas das deste trabalho.

Nos sistemas com alumina, os investigadores italianos detectaram os produtos Al_2O_3 , Fe e FeAl_2O_4 , quando não recorreram à técnica de apagamento, e detectaram adicionalmente os reagentes e produtos intermédios Fe_2O_3 , Al, Fe_3O_4 e FeO, quando usaram a técnica de apagamento. Conseguiram diferenciar nos produtos duas formas diferentes de alumina: o aditivo e a alumina formada na reacção e identificada como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Não foram detectadas variações significativas na composição e microestrutura dos produtos com a variação da quantidade de alumina na mistura reagente, para além da observação que os produtos da combustão de misturas reagentes com menor teor de alumina (e maior temperatura de combustão; *vd.* última entrada da Tabela 4.17 na Sec. 4.3.1) possuíam maior porosidade e cristais mais pequenos. Comparando as experiências em ar e em argón, a única diferença registada foi na composição da hercinite formada, a qual apresentou um ligeiro desvio da estequiometria ($\text{Fe}_{1+x}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$; $x < 0.5$) sob a atmosfera de ar. Propuseram o mecanismo de três etapas que se segue para a reacção termite, tendo por base os compostos detectados nas experiências com apagamento e a distribuição destes compostos na região de apagamento.

Etapa 1 – redução do Fe_2O_3 a óxidos de ferro com menor estado de oxidação através de:



Etapa 2 – interacção do Fe_3O_4 e do FeO com o Al e o Al_2O_3 (aditivo), originando aluminatos de ferro fundidos ($x\text{FeO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$, incluindo hercinite – $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) e Fe , de acordo com:



Etapa 3 – cristalização e crescimento de grãos de Al_2O_3 e de FeAl_2O_4 a partir do fundido.

Segue-se uma descrição dos trabalhos da literatura onde se caracterizaram os produtos finais de sistemas reactivos à base da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, mas não foi proposto qualquer mecanismo de reacção. Organizaram-se estes trabalhos por afinidade de temas. Mais uma vez, note-se que nos casos em que se usam aquecimentos graduais ou *sprays* térmicos as condições de transferência de calor são diferentes das presentes no modo de autopropagação e os produtos da reacção poderão ser algo diferentes.

Orrù *et al.* (1996a) caracterizaram a microestrutura do revestimento interno de tubos produzido pela reacção da mistura termite estequiométrica sob força centrífuga (*vd.* condições experimentais na Tabela 4.7), utilizando microscopia óptica, microscopia electrónica de varrimento, análise por WDS e difracção de raios-X. O revestimento era constituído por uma camada de fase cerâmica, mais interna, e uma camada de fase metálica, entre a anterior e a parede interna do tubo. Na fase cerâmica, quando usaram sílica como diluente da termite, identificaram as fases cristalinas $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e FeAl_2O_4 e uma fase amorfa de alumino-silicatos de ferro. A extensão de separação da fase cerâmica e metálica variou com os parâmetros de operação, conforme descrito nas Tabelas 4.7 (Sec. 4.2.2) e 4.17 (Sec. 4.3.1).

Kallio *et al.* (2000), Orrù *et al.* (1999) Sannia *et al.* (2001) e Porcu *et al.* (2004) realizaram combustões da termite utilizando desperdícios industriais como fonte de Fe_2O_3 , com o objectivo de tratar e/ou reciclar estes desperdícios. As composições das misturas reagentes e as condições experimentais encontram-se compiladas nas Tabelas 4.8 (Sec. 4.2.2) e 4.18 (Sec. 4.3.1). Como se pode verificar, as misturas reagentes continham uma elevada percentagem de impurezas. Este factor causa alterações nas características da combustão (*vd.* Tabelas 4.8 e 4.18) e, conseqüentemente, na composição dos produtos; estes podem conter compostos que resultam da intervenção das impurezas na reacção ou da retenção destas no sistema. Assim, Kallio *et al.* (2000) investigaram os produtos da reacção por microscopia óptica, difracção de raios-X e microscopia electrónica de varrimento equipada com análise por EDS e identificaram as fases: Al_2O_3 , FeAl_2O_4 , Fe , Fe_3O_4 , FeC , Zn , ZnO e ZnO_2 , PbO e PbO_2 . O ferro encontrava-se em grande parte separado da amálgama dos produtos e tinha a forma de esferas, o que foi justificado pela sua solidificação a partir de fundido. O Fe_3O_4 foi considerado como reagente não consumido e a formação do carboneto foi explicada pela presença de óleo nas misturas reagentes. Os óxidos de zinco e de chumbo foram encontrados apenas em algumas combustões, sob a forma de pó agarrado às superfícies da envolvente. Este pó continha uma pequena percentagem de ferro, provando que a temperatura de reacção deve ter excedido a temperatura de vaporização deste elemento. Independentemente das quantidades relativas de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO nos materiais usados com fonte de óxidos de ferro, os produtos da reacção foram muito semelhantes, o que pode indicar que o Fe_3O_4 e o FeO são efectivamente produtos intermédios da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$. É possível que o carboneto formado tenha tido origem predominante no suporte de grafite que estes

autores usaram para as combustões, uma vez que se formou mesmo nas amostras que não continham óleo. Além disso, estes autores deveriam ter questionado a formação de um carboneto de ferro com uma percentagem de carbono tão elevada, pois a sua ocorrência é improvável (Goldschmidt, 1967).

Dos trabalhos de Orrù *et al.* (1999), Sannia *et al.* (2001) e Porcu *et al.* (2004) referem-se aqui apenas os resultados obtidos com misturas reagentes com alumínio como único redutor, dado que estas são mais semelhantes às do presente trabalho. Nas combustões autopropagadas das mesmas foram identificadas as seguintes formas de produtos e fases (Orrù *et al.*, 1999, Sannia *et al.*, 2001): i) produto sólido retido no fundo do reactor, composto por Fe, FeAl₂O₄, FeS, Al, Pb e alumino-silicatos de ferro; ii) produto sólido em pó disperso pelas paredes do reactor, contendo Pb, Zn, Al, ZnS, FeS, ZnAs, Fe₂O₃, FeAl₂O₄ e ZnFe₂O₄; iii) produto gasoso – SO₂. Utilizaram metalografia óptica, microscopia electrónica de varrimento, microanálise por WDS, difracção de raios-X, espectrofotometria de absorção atómica e cromatografia iónica para a análise dos produtos. Quando usaram os redutores alumínio e silício de forma combinada, os produtos retidos apresentaram-se como uma matriz vítrea amorfa, conveniente ao confinamento dos metais pesados e disposição em aterros. O produto sólido em pó, pela sua composição, revelou-se adequado para ser reciclado no processo produtivo do zinco. O facto destes autores não terem encontrado alumina nos produtos e terem identificado Al, Fe₂O₃ e quantidades apreciáveis de hercinite é uma manifestação de reacções muito incompletas. Também fica claro que os metais das impurezas tiveram um papel activo no esquema reaccional, o que se comprova pela formação, por exemplo, de ZnFe₂O₄ ou FeS. Esta participação não foi evidente no trabalho de Kallio *et al.*, pois os óxidos de zinco e de chumbo já estavam presentes nas misturas reagentes.

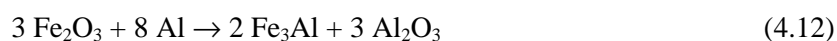
Miagkov *et al.* (2003) sintetizaram filmes granulares, que consistiam de nanoaglomerados de ferro incorporados em matriz de alumina, com base na reacção termite no modo de autopropagação. Os reagentes foram colocados em camadas múltiplas alternadas, sobre um suporte vidro, por uma técnica de deposição (*DC Sputtering*), em atmosfera de árgon com pressão 5×10^{-2} Pa. As camadas tinham 15-50 nm e 45-140 nm para o Al e o Fe₂O₃, respectivamente. As amostras assim preparadas foram aquecidas com velocidade de aquecimento de 20 K·s⁻¹ ou superior, para iniciar a propagação. O filme granular resultante foi analisado por difracção de raios-X, identificando-se α -Al₂O₃ amorfa e nanoaglomerados de ferro metálico reduzido (3-70 nm). Estes autores verificaram que os aglomerados de ferro exibiam coexistência de comportamento superparamagnético e ferromagnético. Justificaram a componente não magnética pelo comportamento superparamagnético típico de nanoaglomerados de ferro com tamanho de ~ 10 nm ou inferior envolvidos em matriz não condutora de alumina.

Dong *et al.* (2004) produziram revestimentos compósitos com base no sistema termite, misturando Fe₂O₃ (30 μ m) e Al (50 μ m), em proporção estequiométrica, e colocando a mistura numa pistola de spray térmico a plasma. A mistura foi aplicada num substrato de aço, reagindo na chama de plasma e formando o revestimento. A constituição do revestimento foi obtida por difracção de raios-X e por microscopia electrónica de varrimento com análise por EDS. Consistia primariamente de Al₂O₃ e FeAl₂O₄, com Fe, FeAl e Fe₃Al como fases secundárias. O mecanismo proposto para a formação da hercinite foi de acordo com a reacção 3.5. Sugeriram que este composto se formava nas regiões da amostra com Fe₂O₃ em excesso. A presença de intermetálicos foi justificada pelo contacto do Fe e Al fundidos nas zonas da amostra com excesso de alumínio.

Travitzky *et al.* (2003) sintetizaram compósitos densos de matriz metálica Fe_{0.49}Cr_{0.32}Ni_{0.19} reforçada por nanopartículas de alumina (< 30 % em volume), a partir da reacção da mistura termite

estequiométrica, mas com incorporação de outros metais: $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}:\text{Fe}:\text{Cr}:\text{Ni} = 1:2:2.9:3.2:1.9$ mol. A mistura, com granulometria menor que $74 \mu\text{m}$, foi prensada em discos (diâmetro: 15 mm; espessura: 10 mm) até ~ 75.8 % TMD. As amostras foram, então, colocadas em cadinhos de aço e postas num forno pré-aquecido a 900°C , onde se elevou a pressão da atmosfera de ar até 20 MPa, permanecendo as mesmas nestas condições durante 5 minutos. Os compósitos obtidos tinham um volume menor (diâmetro: 17 mm; espessura: 7 mm; 94.2 % TMD) do que a mistura inicial e a sua constituição química foi analisada por microscopias electrónicas de varrimento e de transmissão, equipadas com análise por EDS, e por difracção de raios-X. Para além de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, foram detectadas duas fases metálicas: i) uma solução sólida rica em ferro, predominante – $\gamma\text{-Fe-Cr-Ni}$, com 50.0 % Fe, 29.9 % Cr, 20.1 % Ni ; ii) uma solução sólida rica em crómio, em menor quantidade – $\alpha\text{-Cr-Fe-Ni}$, com 64.4 % Cr, 26.8 % Fe, 8.8 % Ni (% atómicas). A forma de gota alongada e distribuição dos cristais de alumina evidenciaram a fusão desta no processo de reacção e a interpenetração do fundido na fase metálica. Os autores analisaram ainda a microestrutura dos produtos obtidos numa experiência sob pressão atmosférica. Constataram que os compósitos apresentavam maior porosidade e os cristais de alumina não tinham o tamanho fino (de centenas de nanómetros) e a forma alongada dos obtidos a 20 MPa.

Em alguns trabalhos utilizou-se excesso de alumínio para obter compostos intermetálicos a partir da reacção termite. Para o intermetálico Fe_3Al , a estequiometria da reacção global será:



que corresponde ao sistema termite com uma proporção $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}$ de 1:2.67, ou uma riqueza de 1.33. Esta reacção pode ser entendida como a soma da reacção termite estequiométrica, onde se consomem 6 mol de Al e 3 mol de Fe_2O_3 , com a reacção de formação do intermetálico (*vd.* reacção 4.9; Sec. 4.2.5), onde reagem 2 mol de Al com 6 mol de Fe (todo o Fe produzido na reacção termite).

Assim, Yang *et al.* (2004) prepararam compósitos densos de $\text{Fe}_3\text{Al-Fe}_3\text{AlC}_{0.5}$ por combustão da termite no modo de autopropagação, em árgon a 5 MPa. As misturas reagentes obedeceram à estequiometria da reacção 4.12 e foi-lhes adicionada a quantidade de carbono activo necessária para obter 40, 60 ou 80 % de $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.5}$ na fase intermetálica. A granulometria dos reagentes era: Fe_2O_3 , $149 \mu\text{m}$; Al, $74\text{-}149 \mu\text{m}$. As misturas foram compactadas na forma cilíndrica (diâmetro: 7 cm) em confinamento de grafite. Os compósitos obtidos após combustão foram testados em termos de propriedades mecânicas e a sua microestrutura foi caracterizada por microscopia electrónica de varrimento e difracção de raios-X. Os autores identificaram as fases Fe_3Al e $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.5}$, sem contaminação. No topo dos compósitos recolheram uma camada de material formada por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que se separou da fase intermetálica enquanto fundida por ser imiscível com esta e ter densidade inferior.

Schicker *et al.* (1998) prepararam compósitos com intermetálicos dispersos numa matriz de alumina, a partir da reacção termite. As condições experimentais foram escolhidas de modo a não ocorrer a separação entre o intermetálico e a alumina. As misturas termite, com excesso de alumínio (de acordo com reacção 4.12) e quantidade apreciável de alumina (67 % em volume), foram moídas, peneiradas (tamanho $< 74 \mu\text{m}$) e prensadas em provetes com dimensões $5 \times 4 \times 40$ mm. Estes foram sinterizados até 1550°C , em árgon ou em vácuo (~ 100 Pa), para que se desse a reacção termite. A microestrutura dos compósitos foi analisada por difracção de raios-X e microscopias electrónicas de varrimento e de transmissão. Concluíram que a composição final dos compósitos era ~ 10 % de Fe-Al

(25 % de Al) e ~ 90 % de Al_2O_3 (% volumétrica). Verificaram que a eliminação da porosidade dos compósitos obtidos não se conseguia através da redução da velocidade de aquecimento, devido à exotermicidade elevada da reacção. Então, recomendaram o uso de Fe e Al como precursores do intermetálico em vez de Fe_2O_3 e Al, para compósitos com conteúdo em intermetálico igual ou superior a 30 % em volume. Neste caso, detectaram a formação da fase transiente $(\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.5})_4.5\text{C}$ em temperaturas intermédias, que justificaram pela presença de carbono oriundo de impurezas do Fe ou do ácido esteárico introduzido no processo de prensagem.

Deevi *et al.* (1997) produziram revestimentos compósitos, baseados na reacção termite com excesso de alumínio (não quantificado), por *spray* térmico a plasma. Aplicaram o alumínio, com a pistola de *spray* térmico, sobre substratos de aço com uma fina camada de óxido de ferro na superfície. Esta camada foi obtida por oxidação do aço em ar durante um pré-aquecimento. O alumínio fundido no plasma reagiu com o óxido de ferro quando atingiu o substrato. O ferro formado na reacção termite reagiu com o alumínio fundido, originando aluminetos de ferro. Os revestimentos produzidos foram aquecidos num forno com atmosfera de argon, em vários estágios, até 1100 °C, arrefecidos e depois caracterizados por difracção de raios-X. Foram detectadas as fases FeAl_2O_4 , Al_2O_3 , Fe, intermetálicos Fe-Al (Fe_3Al , FeAl , Al_5Fe_2 , $\text{Al}_{18}\text{Fe}_{14}$, *etc.*), FeO , Fe_3O_4 e alumínio por reagir, sendo o tipo e quantidade das fases encontradas dependentes da temperatura e tempo de pré-aquecimento do substrato e do número de passes do *spray* de alumínio (isto é, da concentração dos reagentes). Por análise dos revestimentos antes e depois do aquecimento no forno, estes autores concluíram que o aquecimento foi essencial para que as reacções de formação dos intermetálicos se completassem. Observaram ainda que parte da alumina foi formada por reacção do plasma de alumínio com o O_2 do ar ambiente, e que os óxidos presentes nos revestimentos melhoraram as suas propriedades mecânicas.

Chakraborty *et al.* (1998, 2001, 2003) sintetizaram ligas à base de Fe_3Al (com composições, em % mássica, Fe-16Al-5.46Cr-0.5V-0.05C, Fe-16Al-5.44Cr-1Nb-0.5C e Fe-17.24Al-5.54Cr-1V-0.05C, sendo a % de Fe o valor complementar), a partir da co-redução directa dos óxidos Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , e Nb_2O_5 pelo alumínio (termite), na presença de carbono. Usaram ~ 10 % em massa de excesso de alumínio e as combustões decorreram em atmosfera de argon, no modo de autopropagação. A presença de Cr, Nb, V e C nas ligas permite aumentar a sua resistência e ductilidade. A composição química mássica das ligas foi obtida por: técnicas analíticas de gravimetria com o material em solução, análise de gases (% de C), espectrometria de emissão atómica por ionização de plasma, microsonda electrónica. As fases constituintes das mesmas foram obtidas por difracção de raios-X, tendo-se detectado Fe_3Al como fase predominante e NbC, CrVC, CrVC_2 e VC_2 em menor quantidade.

Sakai *et al.* (1999) caracterizaram os produtos da combustão de misturas termite com largo excesso de alumínio: Al, 13 mmol; Fe_2O_3 , 0.4 mmol; B_2O_3 , 0.9 mmol. Colocaram as misturas num cadinho e iniciaram-nas com um queimador de Bunsen. Analisaram os produtos por difracção de raios-X e espectroscopia de Mössbauer e encontraram as seguintes fases: Al, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. A análise a produtos recolhidos durante as combustões revelou a presença de Fe_2O_3 e de Fe_3O_4 , o que indica que o último é um produto intermédio. Usaram ainda formulações onde o Fe_2O_3 foi substituído por Fe_3O_4 e FeO, tendo obtido produtos finais semelhantes. Este facto também aponta para a formação de Fe_3O_4 e FeO em estágios intermédios da combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$.

Maity *et al.* (1997) usaram a termite para obter compósitos com partículas de alumina incorporadas em alumínio, adicionando 2 % em massa de Fe_2O_3 (5-19 μm) a fundido de alumínio

agitado, a 1200 r.p.m., por um agitador de grafite. A composição dos produtos dispersos na matriz de alumínio foi obtida por difracção de raios-X e por microsonda electrónica. Encontraram as seguintes fases: α - Al_2O_3 , Fe e camadas de Fe_2Al_5 em torno dos cristais de Fe.

Apesar das reacções termite serem geralmente iniciadas por uma das formas de ignição indicadas na Sec. 1.3, estas também podem ser induzidas por meios mecânicos (moagem em moinho de bolas, fricção, compressão) – síntese mecânica ou mecanoquímica. Neste caso, a difusão das espécies e a formação de novas ligações químicas é alcançada, a temperaturas moderadas, pela mistura íntima dos componentes ao nível atómico, a qual é promovida por repetidas fracturas e soldas destes e/ou pela criação de defeitos quimicamente activos nas suas estruturas cristalinas. De notar que a indução mecânica da reacção é diferente da activação mecânica das misturas reagentes (*vd.* penúltimo parágrafo do Cap. 3), pois na segunda produz-se apenas uma mistura mais reactiva, para posterior ignição, sem que o processo de activação envolva transformações químicas. Contudo, pode dizer-se que a indução mecânica compreende um período inicial de activação mecânica, mas a acção mecânica deve ser continuada até alcançar um tempo ou energia críticos a partir dos quais se dão as transformações químicas (Gaffet *et al.*, 1999, Matteazzi *et al.*, 1997, Mossino, 2004, Takacs, 2002).

No caso da moagem, procedimento mais comum de mecanosíntese, a reacção é induzida pela acção directa da mistura mecânica e pelo incremento local de temperatura resultante da conversão da energia mecânica em calor, não se sabendo qual é a acção dominante em cada momento. A reacção pode evoluir por dois mecanismos (Moore e Feng, 1995b, Takacs, 1998, 2002): 1) cinética gradual – conversão gradual dos reagentes em produtos através de pequenos focos de reacção locais gerados por colisões entre partículas; 2) cinética combustiva – ignição de uma combustão auto-sustentada num dado local da amostra (*hot spot*), por efeito da energia de impacto, e propagação da mesma ao restante volume da amostra, formando-se produtos fundidos. Em 1) a reacção dá-se a temperatura próxima da ambiente, enquanto que em 2) as condições são muito semelhantes às observadas no modo de autopropagação. A ocorrência de ignição é condicionada pela competição entre dois factores: i) o aumento da facilidade de ignição com o decorrer da moagem, devido ao aumento do grau de mistura e à diminuição do tamanho das estruturas envolvidas; ii) a inibição do contacto entre reagentes pela presença das camadas de produto que se formam antes da ignição. Se i) for dominante ocorre ignição (mecanismo 2) e no caso contrário a reacção é gradual (mecanismo 1). Os sistemas reactivos com exotermicidade alta evoluem mais facilmente para uma cinética combustiva durante a moagem.

Conclui-se que as reacções promovidas por acção mecânica podem decorrer em condições significativamente diferentes das combustões em modo de autopropagação. Os mecanismos de transferência de energia na indução mecânica são complexos e de natureza intermitente. Além disso, as perdas de calor para o exterior são muito mais acentuadas do que nas combustões autopropagadas, dado que o processo é mais longo e existe maior dispersão e movimento da mistura reagente. Porém, como referido, no caso de sistemas reactivos com elevada exotermicidade a reacção pode evoluir de forma muito semelhante às combustões autopropagadas. Por esta razão e porque não se encontra provado na literatura que o mecanismo de reacção possa ser apreciavelmente diferente na mecanoquímica e na combustão autopropagada (Cao *et al.*, 1997, Concas *et al.*, 1998), foi também dedicada alguma atenção aos trabalhos da literatura onde se investigaram os produtos obtidos por indução mecânica da reacção $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Estes trabalhos encontram-se sumariados na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 Compilação de trabalhos da literatura respeitantes aos produtos de reacção da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ induzida por acção mecânica.

Autores	Características das misturas/ Condições experimentais	Produtos detectados	Conclusões relevantes/ Mecanismo de reacção
Basset <i>et al.</i> , 1994	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}$; ▪ partículas com 30-70 μm; ▪ indução em moinho de bolas, em N_2 ou ar, durante 2 e 6 h; ▪ produtos identificados por espectroscopia de Mössbauer e difracção de raios-X. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{N}_2 - 2 \text{ h}$: $\alpha\text{-Fe}$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $k'\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, FeAl_2O_4, $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ ($x = 2-3$), nanoaglomerados de Fe em Al_2O_3; ▪ ar – 2 h: $\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeAl_2O_4, $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ ($x = 2-3$), nanoaglomerados de Fe em Al_2O_3; ▪ N_2 ou ar – 6 h: $\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, FeAl_2O_4, nanoaglomerados de Fe em Al_2O_3. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ reacção mais rápida em N_2 que em ar; ▪ redução do Fe_2O_3 e formação de Fe_3O_4 estão associadas; ▪ FeAl_2O_4 decompõe-se mesmo depois de desaparecer o Fe_3O_4; ▪ fases intermédias: Fe_3O_4, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $k'\text{-Al}_2\text{O}_3$ e FeAl_2O_4.
Cao <i>et al.</i> , 1997, e Concas <i>et al.</i> , 1998	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $(\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}) + 25 \%$ em massa de alumina; ▪ Fe_2O_3: < 5 μm; Al: 74 μm; Al_2O_3: < 10 μm; ▪ indução em moinho de bolas, em ar ou Ar, com vários níveis de energia e tempos (1-15 h); ▪ técnicas de análise de produtos: atrás nesta secção. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ produtos surgem a partir de 2 h de moagem, sem formação de fundido; ▪ Ar: $\alpha\text{-Fe}$, Al_2O_3 e FeAl_2O_4 (pouco), para tempos longos; máx. quantidade de FeAl_2O_4 em tempos intermédios e com elevada energia de moagem; liga Fe-Al surge com baixa energia por colisão; ▪ ar: $\alpha\text{-Fe}$, Al_2O_3 e FeAl_2O_4, para tempos longos; máx. quantidade de Fe em tempos intermédios; ▪ Ar ou ar: formação de nanoaglomerados de Fe (< 10 %) acompanha a reacção. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ reacção mais rápida com maior energia de moagem; ▪ mecanismo de reacção no Ar é igual ao proposto para autopropagação (atrás nesta secção) + reacções 3.3 e 3.6; ▪ mecanismo de reacção no ar é afim do anterior mas deve incluir o O_2 do ar – reoxidação do Fe e mais FeAl_2O_4; ▪ atmosfera influencia porque o tempo de reacção é longo.
Cuadrado- Laborde <i>et al.</i> , 2001, 2004	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $(\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}) + 10 \%$ Al; ▪ Fe_2O_3: < 1.3mm; Al: < 44 μm; ▪ indução em moinho de bolas, em Ar, com vários tempos e frequências; ▪ produtos identificados por espectroscopia de Mössbauer e difracção de raios-X. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ há um tempo crítico de ignição, quando o grão do Fe_2O_3 atinge 25 nm, a partir do qual a reacção se dá rapidamente; ▪ tempo < tempo de ignição: reagentes + Fe residual (uma parte deste no estado superparamagnético); ▪ tempo > tempo de ignição: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}$, Fe superparamagnético, FeAl_2O_4. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ tempo de ignição menor para maior frequência de moagem; ▪ mecanismo de reacção do tipo combustivo; ▪ troca simples entre Fe e Al, originando a nanodispersão de Fe-alumina.
Gaffet <i>et al.</i> , 1999, e Guichard <i>et al.</i> , 1997	<ul style="list-style-type: none"> ▪ i) $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}$ em Al_2O_3; ▪ ii) $0.87\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}+0.195\text{TiO}_2$; ▪ indução em moinho de bolas, em Ar, durante 4 h (ii) ou 8 h (i) + sinterização a 1700 K e 30 MPa; ▪ produtos identificados por espectroscopia de Mössbauer, difracção de raios-X e microssonda electrónica. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ i) após moagem – $\alpha\text{-Fe}$ (12-36 % vol.), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e FeAl_2O_4 (residual); ▪ ii) após moagem – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, liga $\alpha\text{-(Fe-Ti)}$ rica em Fe (36 % vol.) e quantidade reduzida de FeAl_2O_4 e de agregados de Fe nanométrico em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; ▪ i) e ii) após sinterização – menores quantidades das fases residuais e de Ti na liga Fe-Ti. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ após moagem: agregados de cristalites com 2-30 nm; ▪ após sinterização: compósitos densos com fase metálica bem dispersa em Al_2O_3 e com partículas micrométricas e submicrométricas; ▪ Ti melhora aderência da fase metálica à cerâmica, reduzindo a separação de fases.

Tabela 4.21 Continuação.

Autores	Características das misturas / Condições experimentais	Produtos detectados	Conclusões relevantes/ Mecanismo de reacção
Goya e Rechenberg, 2000	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$; ▪ Fe_2O_3: 74 μm; Al: < 100 μm; ▪ indução em moinho de bolas, em Ar, durante 365 h; ▪ produtos identificados por espectroscopia de Mössbauer e difracção de raios-X. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ liga $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ desordenada. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ primeiro dá-se a redução da hematite a Fe e depois ocorre a reacção do Fe com o Al, formando a liga; ▪ propõem a reacção global: $\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{Fe}_{0.67}\text{Al}_{0.33} + 1.5\text{O}_2$.
Matteazzi e Alcalà, 1997, e Matteazzi <i>et al.</i> , 1997	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + 0.7$(ou 2.1)$\text{Al}_2\text{O}_3$; ▪ partículas com 30-70 μm; ▪ indução em moinho de bolas, em Ar a 0.15 MPa, com vários tempos; ▪ produtos identificados por espectroscopia de Mössbauer e difracção de raios-X. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 0.7Al_2O_3 e 0.33 h: α-Al_2O_3, α-Fe, FeAl_2O_4, nanoaglomerados de Fe em Al_2O_3, Fe_3O_4, Fe_2O_3, Al; ▪ 0.7Al_2O_3 e 2.5 h: α-Al_2O_3, α-Fe, FeAl_2O_4, nanoaglom. de Fe em Al_2O_3; ▪ 0.7Al_2O_3 e 8 h: mesmos que em 2.5 h + liga fraca do Fe com Al; ▪ produtos com 75 % ou 85 % vol. de Al_2O_3, de acordo com diluição inicial. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ formação transitória de FeAl_2O_4 pela reacção do Fe^{2+} com o Al_2O_3; ▪ FeAl_2O_4 diminui para tempos de moagem maiores, devido a $3\text{FeAl}_2\text{O}_4 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$; ▪ grãos dos produtos: 10-20 nm; ▪ com mais diluente, a reacção é mais lenta e gradual.
Matteazzi e Le Caër, 1991, 1992, e Matteazzi <i>et al.</i> , 1997	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2$(ou 1.6)Al; ▪ Fe_2O_3: 80 μm; Al: 44 μm; ▪ indução em moinho de bolas, em Ar ou N_2, com vários tempos (1-24 h); ▪ produtos identificados por espectroscopia de Mössbauer e difracção de raios-X. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ termite estequiométrica, 3 h em Ar: α-Al_2O_3, α-Fe, $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.017$), FeAl_2O_4 não estequiométrica, Fe em Al_2O_3; ▪ termite pobre em Al, 24 h em N_2: α-Al_2O_3, α-Fe, FeAl_2O_4 não estequiométrica, $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.27$) em pequena quantidade. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2$) é um produto intermédio da reacção; ▪ grãos dos produtos: 7-65 nm.
Shabashov <i>et al.</i> , 2003, 2005	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 60% Al+40% Fe_2O_3 (massa); ▪ Fe_2O_3: 20 μm; Al: 200 μm; ▪ indução por: i) compressão a 6 GPa com tensão de corte + ii) deformação por recozimento em vácuo – 690 K, 30 min; ▪ produtos identificados por espectroscopia de Mössbauer. 	<ul style="list-style-type: none"> i) soluções sólidas Fe-Al e Fe-Al-O, α e γ-Fe_2O_3, $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$; ii) α-Fe_2O_3, Fe_3O_4, α-Fe e Al_3Fe. <p>(só analisaram os compostos de ferro)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Qualitativamente: i) $\text{Al} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_{3-y}\text{O}_4 + \text{Fe}_{1-x}\text{O} + \text{Fe-O} + \text{Al-Fe} + \text{Al-Fe-O} + \alpha\text{-Fe-Me}$; ii) decomp. das soluções sólidas + $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$; ▪ após ii) as estruturas são nanocristalinas e ~ estequiométricas.

Analisando a Tabela 4.21, observa-se que em quase todos os trabalhos encontrados se recorre à moagem, em moinhos de bolas, para induzir mecanicamente a reacção termite. Mais, conclui-se que os produtos da reacção detectados não são muito dissemelhantes dos que se obtêm nas combustões autopropagadas. No entanto, em geral, podem verificar-se algumas diferenças, nomeadamente: i) uma cinética lenta e gradual da reacção termite em muitas induções mecânicas, a qual permite identificar, em tempos de indução baixos, uma variedade de produtos intermédios maior do que no modo de

autopropagação, onde a reacção é quase instantânea; ii) a presença de fases intermédias de baixa temperatura, como as aluminas de transição (γ , χ , k'), nos produtos de algumas reacções termite induzidas mecanicamente, o que não é plausível em reacções autopropagadas de elevada temperatura; iii) a tendência para a formação gradual de ligas Fe-Al após longos períodos de indução mecânica, mesmo com misturas reagentes sem excesso de alumínio; estas ligas formam-se nas reacções autopropagadas em quantidades não desprezáveis apenas quando o alumínio se encontra em excesso.

Ainda observando a Tabela 4.21, constata-se que o Fe_3O_4 aparece por vezes em situações de baixo tempo de indução, reforçando a ideia que este deverá fazer parte do primeiro estágio de redução do Fe_2O_3 na reacção termite. Os resultados de dois dos trabalhos descritos nesta secção já tinham apontado nesse sentido. No decurso da pesquisa bibliográfica feita ao longo do presente trabalho para a termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, surgiram associados vários estudos sobre a termite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}$ (Botta *et al.*, 2002, Dahotre e Nayak, 2005, Matteazzi e Le Caër, 1991, 1992, Nayak *et al.*, 2003, Odawara e Ikeuchi, 1986, Takacs, 1998, 2002). Nestes estudos as combustões realizaram-se nos modos de autopropagação ou de explosão térmica, ou recorreu-se a indução mecânica da reacção, tendo-se obtido produtos comparáveis com os que se indicaram ao longo desta secção para a termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (Fe, Al_2O_3 em várias formas, FeAl_2O_4 , intermetálicos ou soluções sólidas Fe-Al, FeO). Esta análise demonstra que o Fe_3O_4 é efectivamente sucessor do Fe_2O_3 na reacção termite do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$.

4.4.2 Caracterização dos Produtos da Combustão das Misturas Termite: Influência da Riqueza das Misturas e do Material de Confinamento

Nesta secção apresentam-se os resultados da identificação e quantificação dos produtos da combustão da termite, separados por natureza do resultado e tipo de confinamento, em três subsecções: i) previsão teórica dos produtos da combustão isobárica adiabática da termite; ii) resultados experimentais referentes às combustões radiais autopropagadas das misturas termite em confinamento aço/PMMA; iii) resultados experimentais referentes às combustões radiais autopropagadas das misturas termite em confinamento PVC/PMMA. Em ii) e iii) apenas foram identificados/quantificados os produtos sólidos finais da combustão.

Previsão Teórica dos Produtos de Combustão Isobárica Adiabática da Termite

Simularam-se as composições dos produtos de combustão isobárica adiabática, a 0.1 MPa, de misturas termite com diversas riquezas (Morgado *et al.*, 2004), recorrendo ao programa *THOR* e considerando os dados já indicados na Sec. 4.3.2. Os dados incluíram todos os produtos com átomos Fe, Al e/ou O existentes na base de dados termodinâmicos do NASA Glenn Research Center (NASA, 2003): $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{l})$, $\text{FeO}(\text{l})$, $\text{FeO}(\text{g})$, $\text{Fe}_{0.947}\text{O}(\text{s})$, $\text{Fe}_{0.947}\text{O}(\text{l})$, $\alpha\text{-Fe}(\text{s})$, $\gamma\text{-Fe}(\text{s})$, $\delta\text{-Fe}(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{l})$, $\text{Fe}(\text{g})$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{g})$, $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{g})$, $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{AlO}_2(\text{g})$, $\text{AlO}(\text{g})$, $\text{Al}_2(\text{g})$, $\text{Al}(\text{s})$, $\text{Al}(\text{l})$, $\text{Al}(\text{g})$, $\text{O}_3(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{O}(\text{g})$. Representam-se na Fig. 4.37 os resultados obtidos. As temperaturas de combustão obtidas para as misturas simuladas foram apresentadas na Fig. 4.35.

Com base na Fig. 4.37 pode concluir-se que os produtos principais são Al_2O_3 e Fe líquidos, sendo geralmente a sua fracção molar uma ou mais ordens de grandeza acima das fracções molares dos restantes produtos. No ponto de riqueza unitária há uma dominância maior destes dois produtos

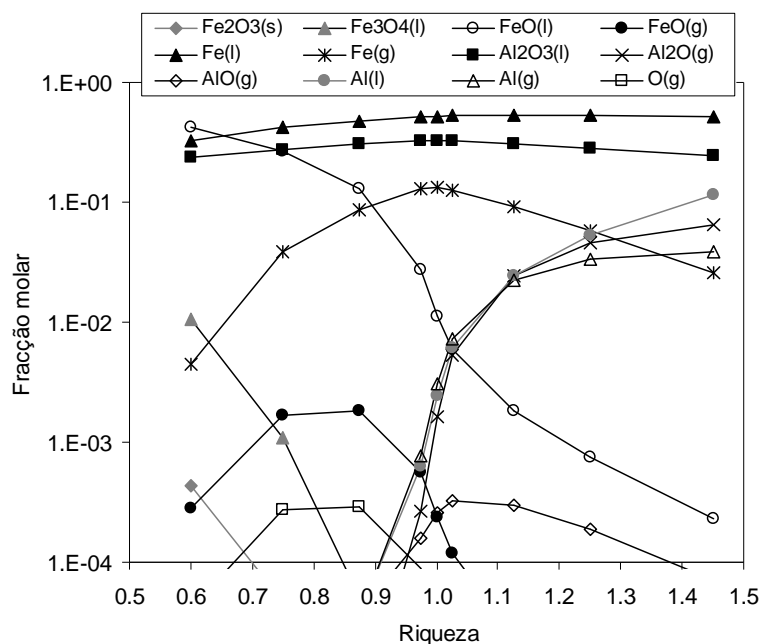


Figura 4.37 Previsão da composição dos produtos de combustão isobárica adiabática da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ em função da riqueza da mistura reagente. Cálculos efectuados com o programa *THOR*.

relativamente a produtos de alumínio ou de ferro com menor estado de oxidação ou de redução, respectivamente, o que era de esperar tendo em atenção a estequiometria da reacção termite. Esta dominância conduz a um máximo na temperatura de combustão isobárica adiabática (vd. Fig. 4.35), uma vez que a energia se encontra menos dispersa em subprodutos com maior entalpia de formação do que o Fe(l) e o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{(l)}$. O Fe gasoso assume também um papel importante para misturas com riqueza próxima da unitária, o que se justifica pela maior temperatura nesta zona de riqueza. Na região pobre em alumínio e rica em ferro e oxigénio (riqueza < 1), além dos produtos principais, encontram-se também Fe_2O_3 por reagir, Fe_3O_4 e FeO . A presença dos dois últimos na sequência do desaparecimento do Fe_2O_3 , demonstra que estes fazem parte do mecanismo de redução do Fe_2O_3 na reacção termite. Naturalmente, na região rica em alumínio e pobre em ferro e oxigénio (riqueza > 1) emergem espécies como o alumínio (líquido e gasoso) ou com uma razão Al/O superior à da alumina.

A inexistência de dados termodinâmicos para a hercinite e para intermetálicos Fe-Al na base de dados utilizada impossibilitou a inclusão destes compostos no cálculo, limitando muito o valor da previsão. Se estes fossem incluídos, seria de esperar uma formação apreciável de hercinite para riqueza inferior a um e dos intermetálicos para riqueza superior a um. A formação de hercinite conduziria à diminuição de alguns compostos previstos pelo *THOR* em riqueza menor do que um, como o FeO (líquido ou gasoso) e o O , sendo de prever que diminuíssem também ligeiramente as quantidades de Fe e de Al_2O_3 . Com a formação de intermetálicos ocorreria a diminuição gradual do Fe e do Al (em qualquer estado físico) na região de riqueza superior à unidade, o que não se verifica na previsão do *THOR*. A inclusão de aluminatos de ferro e de intermetálicos no conjunto de produtos elegíveis para este sistema termite resultaria numa previsão da composição produtos de combustão mais fidedigna e mais aproximada da que se tem observado experimentalmente (vd. Sec. 4.4.1).

A presença de subóxidos de alumínio gasosos, como o AlO e o Al_2O , nos produtos finais ou intermédios da reacção termite não foi relatada em nenhum dos trabalhos experimentais encontrados

na literatura (*vd.* Sec. 4.4.1). Porém, Frolov (2000a, 2000b) admitiu a ocorrência destes dois óxidos de alumínio, juntamente com alumínio gasoso, na combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, sugerindo que estas espécies são as responsáveis pela geração de gases durante a reacção e pela dependência da velocidade de combustão relativamente à pressão, ou seja, por o sistema não se comportar como *gasless*. Merzhanov (1993b) também referiu que a libertação de gases nas termites com alumínio não tem origem apenas da volatilização de impurezas, sendo a vaporização de reagentes e a formação dos subóxidos de alumínio citados uma fonte muito importante desses gases. Na Sec. 3.3.2 descreveram-se trabalhos referentes à combustão de alumínio em atmosfera oxidante onde os resultados da análise espectral das chamas constituíram evidência experimental da presença dos intermediários gasosos AlO , Al_2O e Al_2O_2 . No caso da termite em estudo, não se pode rejeitar a hipótese de oxidação do alumínio via os mesmos intermediários. No entanto, possivelmente, o seu curto tempo de existência e a não aplicação de técnicas de detecção *in situ* dos compostos na chama da termite justificam o facto de não terem sido identificados nos trabalhos experimentais consultados.

Identificação/Quantificação dos Produtos Sólidos da Combustão Radial Autopropagada da Termite no Confinamento aço/PMMA

Na Fig. 4.38 ilustram-se as diferenças no aspecto dos produtos sólidos retidos no confinamento após a combustão radial das misturas termite, através de imagens recolhidas por digitalização dos provetes fechados pelo lado da tampa. As imagens dos provetes com confinamento aço/PMMA são as mais adequadas para este fim, dado que a quantidade de produtos retidos no confinamento PVC/PMMA foi residual e se testaram menos misturas com este (*vd.* Sec. 4.1.6). Ainda assim, incluíram-se na Fig. 4.38 imagens de provetes com confinamento PVC/PMMA, para complementar. É notório que os produtos fundidos aglomeraram antes de cristalizar (*vd.* Sec. 4.1.6). Os aglomerados formados são maiores e mais arredondados nas misturas com riqueza menor, o que está de acordo com a menor extensão de dispersão/erupção dos produtos associada à menor velocidade e temperatura de combustão nestas misturas (*vd.* Secs. 4.2.5 e 4.3.2). A forma afilada dos aglomerados de produtos nas misturas com riqueza maior evidencia a acção de fluxos mais intensos de gases e de fundidos, os quais têm origem em maiores gradientes de pressão na combustão (*vd.* Sec. 4.4.1).

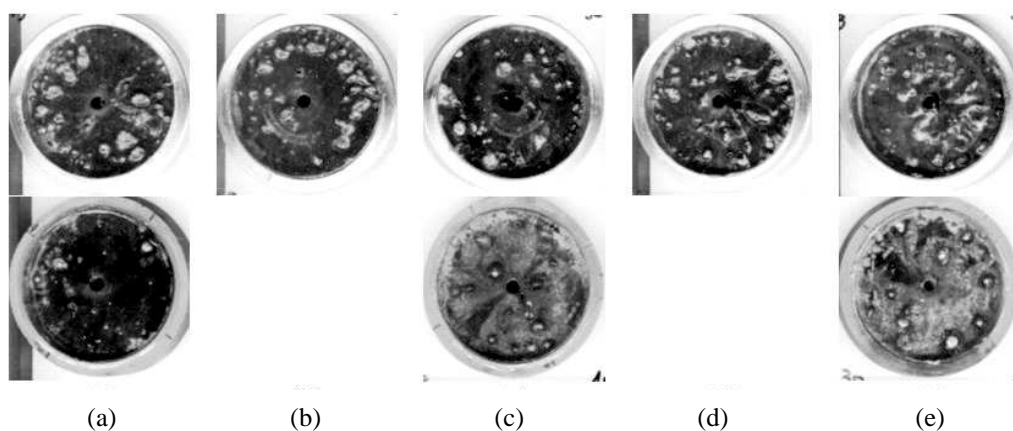


Figura 4.38 Imagens seleccionadas da vista de topo dos produtos de combustão autopropagada retidos nos provetes com confinamento aço/PMMA (em cima) e com confinamento PVC/PMMA (em baixo):

(a) T100; (b) T112; (c) T127; (d) T142; (e) T159.

Na Sec. 4.1.6 foram descritos os procedimentos de recolha e de montagem das amostras de produtos sólidos das combustões autopropagadas para análise por difracção de raios-X e espectroscopia de Mössbauer, bem como as condições de análise. No final daquela secção foram também indicadas as designações das várias amostras recolhidas (*vd.* Tabela 4.6).

A Fig. 4.39 apresenta os difractogramas obtidos para os produtos de combustão das misturas termite em confinamento aço/PMMA, com base nas amostras de conjunto T100-aço-média, T127-aço-média e T159-aço-média. Para simplificar, omitiram-se os difractogramas das amostras T112-aço-média e T159-aço-média, pois apresentavam resultados intermédios dos observados nas amostras com riquezas adjacentes. De relembrar que as amostras de conjunto são as mais representativas dos produtos sólidos retidos nos confinamentos para cada mistura termite, uma vez que congregam os produtos recolhidos em todas as réplicas de combustão de cada mistura (excluindo os *outliers*; *vd.* Sec. 4.1.6). Na Fig. 4.39 e nos restantes difractogramas desta secção, usou-se uma escala logarítmica na ordenada, para permitir a observação das fases minoritárias.

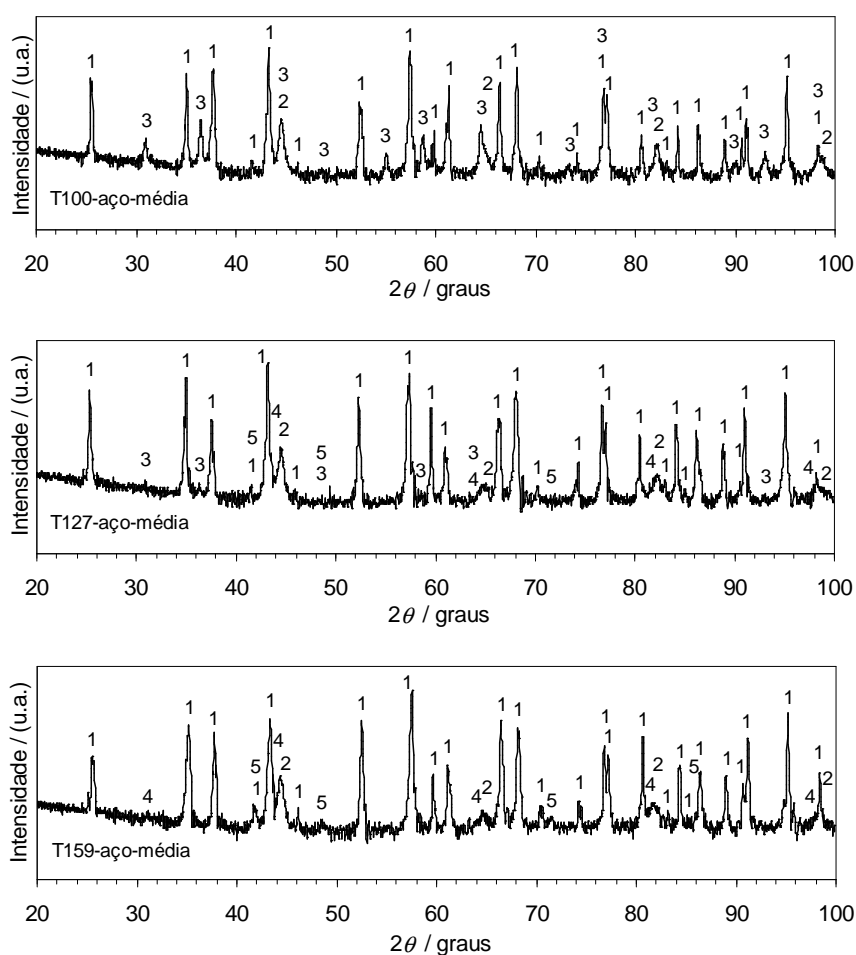


Figura 4.39 Difractogramas de raios-X dos produtos retidos no confinamento aço/PMMA durante as combustões das misturas T100, T127 e T159. 1 – α - Al_2O_3 (10-0173); 2 – Fe (06-0696); 3 – FeAl_2O_4 (34-0192); 4 – Fe_3Al (45-1203); 5 – Fe_3AlC_x .

Os difractogramas da Fig. 4.39 incluem a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras analisadas, a qual se efectuou, tal como em todos os difractogramas desta secção, recorrendo

à base de dados *PDF2* (ICDD, 2000). Os números de registo das fases indexadas são indicados entre parêntesis. Assim, a alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e o ferro metálico reduzido (Fe) são dominantes e permanentes nos produtos de combustão. A hercinite (FeAl_2O_4) e o intermetálico Fe_3Al são também fases relevantes dos produtos, mas a sua intensidade depende muito da riqueza da mistura reagente. As fases referidas possuem as seguintes características: i) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10-0173) – designada de óxido de alumínio, alumina ou corundo, cristaliza no sistema romboédrico com parâmetros de rede $a = b = 4.758 \text{ \AA}$ e $c = 12.991 \text{ \AA}$; ii) Fe (06-0696) – designada de ferro, cristaliza no sistema cúbico e tem parâmetros de rede $a = b = c = 2.8664 \text{ \AA}$; iii) FeAl_2O_4 (34-0192) – designada de óxido de alumínio-ferro ou hercinite, cristaliza no sistema cúbico e tem parâmetros de rede $a = b = c = 8.1534(1) \text{ \AA}$; iv) Fe_3Al (45-1203) – designada de ferro-alumínio, cristaliza no sistema cúbico e tem parâmetros de rede $a = b = c = 5.7934 \text{ \AA}$.

A hercinite foi detectada com maior intensidade nos produtos das misturas com menor riqueza, diminuindo a sua intensidade com o aumento da riqueza até se tornar quase imperceptível nos produtos da mistura T159. Esta fase foi largamente reconhecida na literatura como produto intermédio da reacção termite (*vd.* Sec. 4.4.1), não surpreendendo a sua ocorrência nos produtos analisados.

A fase intermetálica Fe_3Al apresentou variação inversa da hercinite, tendo sido detectada com maior intensidade nos produtos de combustão das misturas com maior teor de alumínio. Devido à semelhança dos padrões de difracção das fases Fe_3Al (45-1203), FeAl (33-0020) e $\text{Fe}_{0.6}\text{Al}_{0.4}$ (45-0982) registadas na base de dados *PDF2*, os resultados de difracção de raios-X não permitiram, por si só, fazer a atribuição da fase Fe_3Al . No entanto, como ficará claro, uma análise mais cuidada dos difractogramas e os resultados da espectroscopia de Mössbauer conduziram à selecção desta fase.

As fases intermetálicas Fe-Al ocorrem quando o ferro entra em contacto com o alumínio fundido (Chakraborty *et al.*, 1998, 2001, 2003, Deevi e Sikka, 1996, Deevi *et al.*, 1997, Dong *et al.*, 2004, Maity *et al.*, 1997, Sakai *et al.*, 1999, Schicker *et al.*, 1998, Yang *et al.*, 2004; *vd.* Sec. 4.4.1), circunstância que se verificou na combustão da termite, em especial no caso das misturas com excesso de alumínio, onde a presença do alumínio vai para além da formação do ferro pela reacção termite. A formação de Fe_3Al , a fase intermetálica Fe-Al mais rica em ferro, é consistente com as razões $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ utilizadas (*vd.* reacção 4.12 e Tabela 2.6), dado que a quantidade de Fe produzido na reacção termite é maior do que o excesso de alumínio. De acordo com o diagrama de fases Fe-Al, a fase cristalina ordenada Fe_3Al é estável entre a temperatura ambiente e $550 \text{ }^\circ\text{C}$, para percentagens atómicas de alumínio na gama 23-36 % (Kattner, 1990). Estados mais desordenados da liga Fe-Al são previstos para temperaturas superiores a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, depreendendo-se daqui que deverão ter ocorrido alterações da liga Fe-Al durante o arrefecimento dos produtos de combustão. Além disso, sabe-se da literatura que o sistema Fe-Al em torno da estequiometria do composto Fe_3Al apresenta transformações de fase de ordem-desordem (ou vice versa), as quais conduzem ao desconhecimento da posição exacta dos átomos de alumínio na rede de ferro (Deevi e Sikka, 1996, Gao e Fultz, 1993, Lesoille e Gielen, 1970, Sarkar e Bansal, 2002). Estas transformações são muito difíceis de seguir por difracção de raios-X. Quando se opta por esta técnica para as investigar, é necessária uma elevada resolução no eixo de 2θ , ou seja, um elevado tempo de análise. As principais diferenças entre os padrões de difracção para fases ordenadas e parcialmente desordenadas são o alargamento dos picos e a diminuição de intensidade destes no segundo caso (Gao e Fultz, 1993, Sarkar e Bansal, 2002). Estas alterações culminam no desaparecimento de picos nos estados mais desordenados. Uma vez que os picos dominantes do padrão de difracção da fase ordenada Fe_3Al (em cerca de 44° , 64° e 81° (2θ); ICDD, 2000) são muito

próximos dos picos dominantes do Fe e, nos difractogramas obtidos, as fases metálicas apresentam baixa cristalinidade (picos largos e baixos), a observação dos primeiros foi difícil por se sobrepor com os picos do Fe. A fase Fe_3Al fez-se notar pela ligeira subida da linha de base nos ângulos dos seus picos dominantes e pelo alargamento dos picos dominantes do Fe do lado esquerdo. O aparecimento de picos muito pequenos e largos junto a 27° , 31° e 98° (2θ), nas amostras em que se registou maior intensidade da fase Fe_3Al , confirmou a sua presença. A Fig. 4.40-T159-aço-exp-28 discutida adiante apresenta maior evidência destes sinais do que a Fig. 4.39-T159-aço-média. Assim, com base nos difractogramas obtidos não se pode traçar nenhuma conclusão definitiva sobre o estado de ordem da liga Fe_3Al , dado que os picos da fase ordenada são perceptíveis mas baixos e largos. Os resultados da espectroscopia de Mössbauer ajudarão a descrever melhor esta fase já que esta técnica é sensível ao ambiente local ou vizinhança dos átomos Fe.

Algun carbono incorporou a rede cristalina de parte da fase Fe_3Al , originando a fase Fe_3AlC_x , com um padrão de difracção muito próximo das fases $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.5}$ (29-0044) e $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.69}$ (03-0965) registadas na base de dados *PDF2*. Estas fases, designadas de carboneto de alumínio-ferro, cristalizam no sistema cúbico com parâmetros de rede $a = b = c = 3.770 \text{ \AA}$ e $a = b = c = 3.770 \text{ \AA}$, respectivamente. Os picos do difractograma associados à fase Fe_3AlC_x (*vd.* Fig. 4.39-T159-aço-média) são pequenos, largos e ligeiramente deslocados para a direita, quando comparados com os picos das fases $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.5}$ e $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.69}$. Isto pode ser uma indicação de um valor de x diferente de 0.5 e 0.69. Como esperado, a intensidade desta fase está directamente relacionada com a intensidade da fase Fe_3Al . A incorporação de carbono no sistema reaccional da termite foi já observada em trabalhos da literatura (*vd.* Sec. 4.1.1) e, no actual trabalho, pode atribuir-se à decomposição durante a combustão: i) do filme de cola existente entre a amostra e as superfícies do confinamento (*vd.* Sec. 4.1.1); ii) da superfície da tampa de PMMA; iii) do revestimento do alumínio (*vd.* Sec. 2.3.4).

A presença de FeAl_2O_4 e de Fe_3Al nos produtos de combustão dependeu claramente da riqueza da mistura reagente, tendo aparecido o primeiro sobretudo quando o oxigénio disponível era mais do que a quantidade estequiométrica (ou seja, Fe_2O_3 em excesso) e o segundo quando o alumínio se encontrava em excesso. Isto confirma o que foi concluído por Dong *et al.* (2004; *vd.* Sec. 4.4.1). As misturas usadas neste trabalho foram estimadas como sobrealuminizadas, com excepção da mistura estequiométrica T100. No entanto, apesar de se ter considerado a pureza indicada pelo fabricante no cálculo da riqueza, a oxidação adicional do alumínio durante o armazenamento e o facto da conversão do reagente limitante poder não ser completa não foram levados em conta. Efectivamente, no Cap. 3, concluiu-se que o alumínio poderia ter uma pureza cerca de 3 % em massa inferior à indicada pelo fabricante (*vd.* Secs. 3.4 e 2.3.1). Além disso, conversões incompletas dos reagentes, mesmo que em pequeno grau, também são de esperar e são comuns em reacções rápidas, principalmente na periferia das amostras, como já se discutiu na Sec. 4.2.5. Em consequência, experimentalmente, o ponto estequiométrico pode não ter sido atingido na composição T100. As velocidades de combustão das misturas termite em confinamento aço/PMMA (*vd.* Sec. 4.2.5) apresentaram uma subida mais pronunciada no intervalo de riqueza [1.12, 1.27], que foi atribuída ao surgimento da reacção de formação do intermetálico. Concluiu-se, então, que neste intervalo estaria situado o ponto de estequiometria experimental, uma vez que a presença do intermetálico se relaciona directamente com um excesso de alumínio. A localização deste ponto na gama de riqueza indicada é confirmada pelos resultados de composição dos produtos de combustão, pois a partir de riqueza 1.27, inclusive, surge a

fase Fe_3Al . Este deslocamento do ponto estequiométrico explica também porque nos produtos da mistura T159 se registou a presença de Fe, apesar desta mistura ter uma quantidade de alumínio estimada maior ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al} = 1:3.19$) do que a necessária para que o ferro produzido na reacção termite fosse todo utilizado na formação de Fe_3Al pela reacção 4.12 ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al} = 1:2.67$). Adicionalmente, este deslocamento de estequiometria reforça a selecção da fase intermetálica Fe-Al com a maior razão molar Fe:Al conhecida (Fe_3Al) como a mais provável nos produtos das combustões realizadas.

Como descrito na Sec. 4.1.6, para cada experiência de combustão realizada em confinamento aço/PMMA (cinco réplicas para cada mistura) analisaram-se, por difracção de raios-X, os produtos que cristalizaram junto à superfície do confinamento de aço (amostras Tj-aço-exp-i; *vd.* primeira coluna da Tabela 4.6). A análise destes produtos revelou as mesmas fases principais já identificadas para as amostras de conjunto – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Fe. As fases FeAl_2O_4 , Fe_3Al e Fe_3AlC_x também foram encontradas com intensidade significativa e com padrões de variação próximos dos discutidos anteriormente. Verificou-se, no entanto, que o decréscimo de intensidade da fase $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ com a riqueza era menos acentuado. Além disso, uma fase não estequiométrica de alumina – $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$, a qual cristaliza no sistema cúbico com parâmetros de rede $a = b = c = 7.948(2)$ Å, foi detectada com intensidade semelhante à da fase FeAl_2O_4 . Também foram detectados vestígios dos reagentes, com as mesmas características cristalográficas que tinham antes das combustões (*vd.* Secs. 2.2.6 e 2.3.3). A Fig. 4.40 apresenta difractogramas típicos para os produtos junto à interface amostra-aço, com a correspondente atribuição de fases. Seleccionaram-se os produtos das misturas termite T100 e T159, para visualização mais clara das alterações registadas nas fases FeAl_2O_4 , Fe_3Al , Fe_3AlC_x e $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$. O símbolo (*) indica um pico não descrito. Este pode ter resultado da contaminação dos produtos pelo aço inoxidável, pois os padrões de difracção das fases $\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$ (33-0397) e $\text{Ni}_{2.9}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.36}$

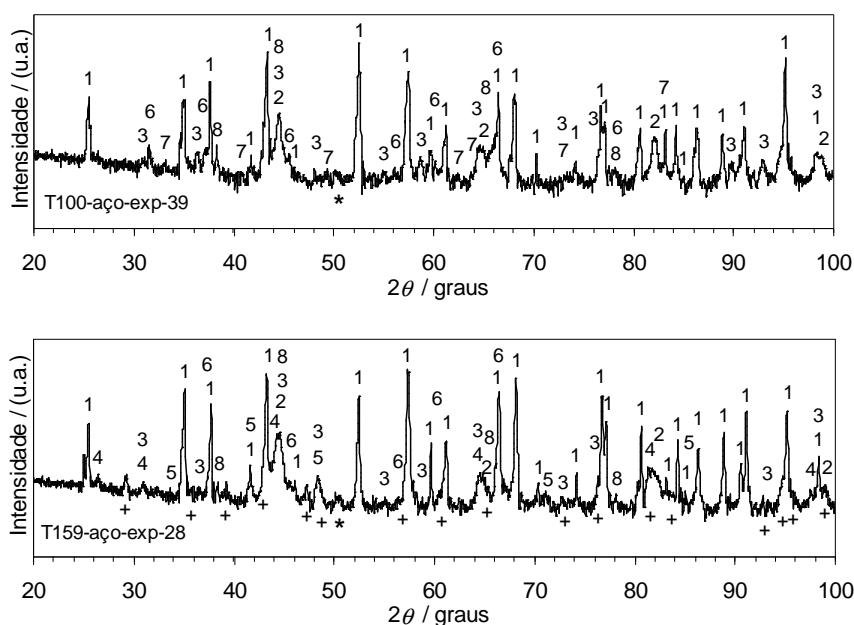


Figura 4.40 Difractogramas de raios-X típicos dos produtos que cristalizaram junto à interface amostra-aço nas combustões em confinamento aço/PMMA das misturas T100 e T159. 1 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10-0173); 2 – Fe (06-0696); 3 – FeAl_2O_4 (34-0192); 4 – Fe_3Al (45-1203); 5 – Fe_3AlC_x ; 6 – $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$ (80-1385); 7 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (33-0664); 8 – Al (04-0787).

(33-0945), ambas de sistema cúbico, têm um dos picos principais junto ao ângulo em (*). O símbolo (+), na Fig. 4.40-T159-aço-exp-28, marca as posições do padrão de difracção da calcite (CaCO_3). Este mineral surgiu nos difractogramas de algumas análises de raios-X onde se utilizou plasticina para fixar as placas dos produtos, correspondendo a uma interferência da composição deste suporte.

Para cada mistura termite obtiveram-se, então, cinco difractogramas para os produtos junto à interface amostra-aço – um por cada réplica de combustão. Ajustando, para cada fase, as intensidades dos picos maiores do padrão registado na base de dados *PDF2* às intensidades no difractograma, obteve-se um factor de escala de intensidade. Este factor representa a razão entre a intensidade de uma dada fase no difractograma obtido e a intensidade do padrão não texturado dessa fase na base de dados. A Fig. 4.41 apresenta estes resultados e as correspondentes incertezas. Um ajuste idêntico foi efectuado para os produtos de conjunto, encontrando-se os resultados na mesma figura. Dado que se compôs apenas uma amostra de produtos de conjunto para cada mistura termite, a incerteza não pôde ser avaliada neste caso. Para obter os factores para a fase Fe_3AlC_x usou-se o padrão de difracção da fase $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.5}$ (29-0044). A altura dos picos depende da quantidade e da cristalinidade das fases, devendo, por isso, fazer-se uma análise cuidadosa da Fig. 4.41, especialmente no caso dos resultados aqui obtidos, que apresentam picos com alguma largura e com sobreposição de fases.

Como já referido, o aumento nas velocidades de combustão com a riqueza relacionou-se, em grande parte, com o aumento de exotermicidade das misturas, tendo este sido originado por uma maior extensão da reacção termite e pelo surgimento da reacção de formação do intermetálico. Assim, o aumento da riqueza terá conduzido a maiores temperaturas de combustão e propagações mais violentas nas amostras reactivas com maior quantidade de alumínio. A intermistura dos produtos fundidos e a sua dispersão foram mais favorecidas e significativas nestas condições (*vd.* Fig. 4.38), levando a maiores velocidades de arrefecimento e a maior desintegração dos produtos, as quais causaram a redução do crescimento de grãos dos cristais produtos. Além disso, o aumento da quantidade de fases metálicas com a riqueza conduziu ao aumento da condutividade térmica das amostras e favoreceu o arrefecimento, com o mesmo efeito no tamanho dos cristais dos produtos. O efeito de desintegração de produtos mencionado foi observado, por microscopia electrónica de varrimento, por Nayak, Dahotre e colaboradores (Dahotre e Nayak, 2005, Nayak *et al.*, 2003) na combustão autopropagada da termite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}$, a qual é comparável com a do sistema do presente trabalho. Estes investigadores verificaram que a formação de nanopartículas de produtos quando o alumínio se encontrava em excesso se devia principalmente a um processo violento de desintegração e fragmentação dos produtos, por efeito do movimento significativo dos fundidos (convecção) na presença de gradientes de temperatura elevados. Registaram um aumento destes gradientes térmicos devido à sobreposição da reacção termite com a reacção de formação do intermetálico.

De acordo com o que foi dito, a cristalinidade das fases deveria diminuir com o aumento da riqueza, tornando-se maior a largura dos picos de difracção de raios-X e menor a sua altura para a mesma quantidade de fase. Devido à sobreposição de picos, este efeito é dificilmente notado nos difractogramas obtidos. Assim, na Fig. 4.41, um aumento do factor de escala de intensidade de uma fase com a riqueza pode ser interpretado como um aumento da quantidade dessa fase. Ainda, um decréscimo acentuado do factor de escala de intensidade de uma fase não pode ser certamente explicado apenas por uma diminuição de cristalinidade. Na comparação dos produtos junto à interface amostra-aço com os produtos de conjunto, tem que se considerar que os primeiros estiveram expostos

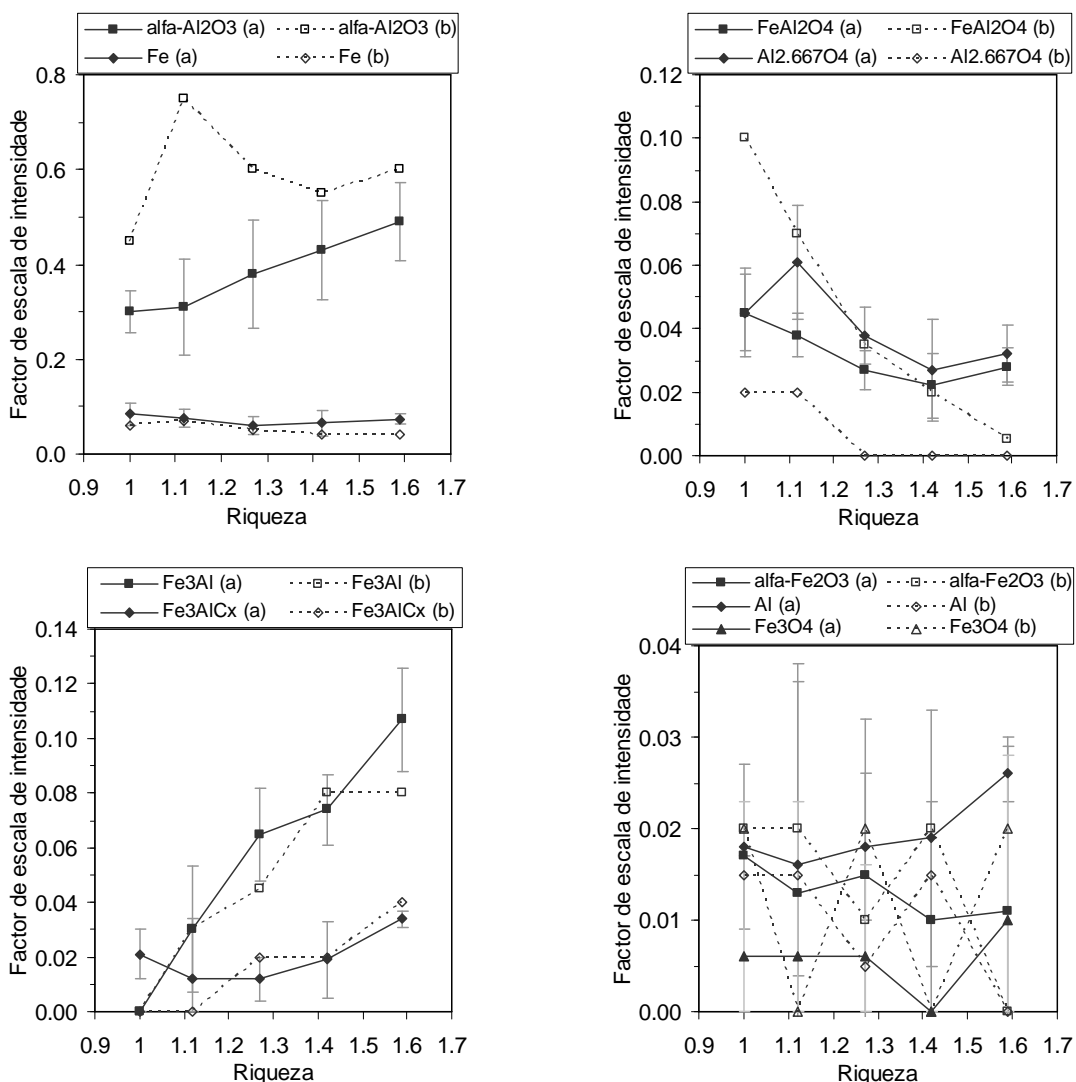


Figura 4.41 Factores de escala de intensidade obtidos para as fases encontradas nas análises por difracção de raios-X aos produtos das combustões das misturas termite em confinamento aço/PMMA: (a) produtos junto à interface amostra-aço e (b) produtos de conjunto de cada mistura termite.

a maiores velocidades de arrefecimento ou podem ter resultado de apagamento da reacção. Espera-se, portanto, que tenham menor cristalinidade. Por exemplo, a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dos produtos junto à interface amostra-aço apresenta menores factores de escala de intensidade que os correspondentes dos produtos de conjunto, mas pode ter estado presente em quantidades semelhantes.

O aumento de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com a riqueza nos produtos junto à interface amostra-aço pode ser justificado pelo aumento da extensão da reacção termite. Não se observa o mesmo efeito no Fe já que este é formado pela reacção termite mas também é parcialmente consumido na formação do intermetálico, mantendo-se o seu factor de escala de intensidade aproximadamente constante nestes produtos. Nos produtos de conjunto, o aumento do factor de escala de intensidade da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ até riqueza de 1.12 está igualmente relacionado com o aumento da extensão da reacção termite, o qual é confirmado por um aumento suave do factor de escala do Fe nos mesmos produtos nesse intervalo de riqueza; a sua diminuição no intervalo de riqueza 1.12-1.27 não significa necessariamente uma diminuição da quantidade de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, como já referido. Só se pode concluir que ocorreu um aumento

da quantidade de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dos produtos de conjunto da mistura T100 para os produtos das misturas T112-T159, parecendo que a quantidade de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ estabilizou a partir de riqueza 1.27. Esta estabilização não é observada nos produtos junto à interface porque, neste caso, há mais folga para o aumento da extensão da reacção com a riqueza, em virtude da reacção ser mais incompleta nesta zona. O factor de escala de intensidade do Fe nos produtos de conjunto diminui a partir de riqueza 1.12, o que pode ser devido ao consumo de ferro para formação de Fe_3Al ou a uma redução de cristalinidade.

O calor adicionado pela reacção de formação do intermetálico, mesmo sendo baixo, melhora globalmente a reacção termite e contribui para uma conversão mais completa dos reagentes. Esta conclusão é suportada pela variação dos factores de escala de intensidade do FeAl_2O_4 e do Fe_3Al nos produtos de conjunto. Como esperado, os factores de escala das fases FeAl_2O_4 e $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$ nos produtos da interface não diminuem apreciavelmente com o aumento da riqueza, pois o refrear da reacção e/ou a cristalização nesta região pelas perdas de calor conduziu a maiores quantidades dos produtos intermédios. A presença de $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$ em quantidade significativa nos produtos da interface pode ser atribuída a uma cristalização incompleta dos aluminatos de ferro e da alumina (etapa 3 do mecanismo proposto por Orrù e colaboradores; *vd.* Sec. 4.4.1). A razão $4\text{O}/2.667\text{Al}$ é aproximadamente igual à razão $3\text{O}/2\text{Al}$ na alumina. Apesar do padrão de difracção da fase $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$ ser próximo do padrão da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (com um desvio para ângulos menores), a presença desta alumina de transição nos produtos da reacção termite não é consistente, considerando a elevada temperatura atingida na combustão. As aluminas de transição são fases metaestáveis, quase sempre com sistema cristalino cúbico, com baixa cristalinidade e lacunas na sua estrutura, e ocorrem apenas a temperaturas relativamente baixas; o seu aquecimento culmina na formação da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a temperaturas da ordem de 1400 K (Morterra e Magnacca, 1996, *vd.* também primeiro parágrafo da Sec. 2.3.4). A coincidência de sistema cristalino e a proximidade de parâmetros de rede entre as fases $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$ e FeAl_2O_4 encontradas nos produtos reforça a ideia da fase $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$ surgir por uma incompleta cristalização da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir dos aluminatos de ferro a temperatura elevada, sendo plausível a rejeição da hipótese de ocorrência de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a essa temperatura.

Foram detectados vestígios dos reagentes e de Fe_3O_4 , no limite de detecção do equipamento, quer nos produtos da interface amostra-aço quer nos produtos de conjunto (*vd.* Fig. 4.41). Não é, pois, possível concluir nada sobre estes resultados. A baixa intensidade observada para o Fe_3O_4 era esperada, uma vez que este produto intermédio se forma nos primeiros estágios do mecanismo da reacção termite, por decomposição do Fe_2O_3 , conforme sugeriram diversos autores (*vd.* Sec. 4.4.1). A quantidade residual de Fe_3O_4 detectada e o grande número de fases com esta composição e com padrões de difracção quase iguais na base de dados *PDF2* levaram a que se efectuasse apenas uma indexação aproximada. A fase Fe_3O_4 , com número de registo 19-0629 na base de dados *PDF2*, designada de óxido de ferro ou por magnetite, pareceu descrever bem a fase presente nos produtos. A fase atribuída cristaliza no sistema cúbico com parâmetros de rede $a = b = c = 8.396 \text{ \AA}$.

Os espectros de Mössbauer adquiridos para as amostras de conjunto dos produtos de combustão das misturas termite, à temperatura ambiente, apresentam-se na Fig. 4.42. Os ajustes dos subespectros que permitem descrever o espectro experimental de cada amostra foram efectuados com descrito na Sec. 4.1.6., encontrando-se os parâmetros obtidos e a identificação de fases nas Tabelas 4.22 e 4.23.

Os produtos com ferro formados na combustão das misturas T100 e T112 foram inteiramente descritos por dois subespectros – um sexteto e um dubleto, correspondentes às fases $\alpha\text{-Fe}$ e FeAl_2O_4 ,

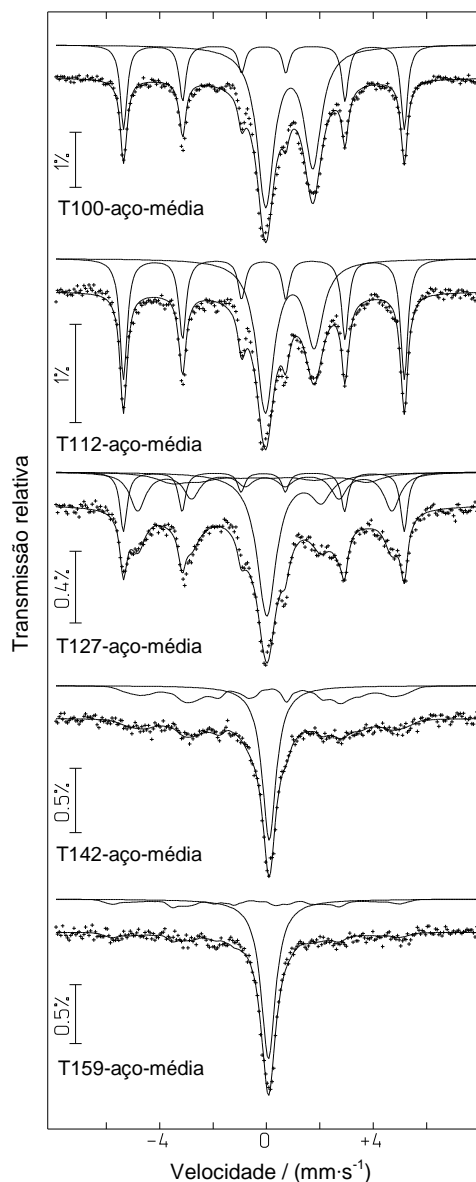


Figura 4.42 Espectros de Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente, dos produtos de conjunto das combustões autopropagadas de cada mistura termite em confinamento aço/PMMA.

As linhas sólidas sobre os pontos representam o ajuste aos dados experimentais e as deslocadas correspondem aos subspectros das contribuições indicadas nas Tabelas 4.22 e 4.23.

respectivamente, de acordo com os parâmetros publicados em McCammon (1995) e Rossiter (1965). A primeira fase apresenta um campo magnético hiperfino de ~ 33 T, enquanto que a segunda não é magnética. A quantidade de FeAl_2O_4 formada na combustão destas misturas termite foi muito significativa (67.7 % e 54.5 % dos produtos com Fe). Cao *et al.* (1997) obtiveram, por espectroscopia de Mössbauer, as seguintes composições dos produtos de combustões autopropagadas da mistura termite estequiométrica diluída com 25 % em massa de alumina (*vd.* detalhes experimentais na Sec. 4.4.1): 76 % de FeAl_2O_4 , 17 % de Fe e 7 % de Fe_3O_4 , em atmosfera de ar; 76 % de FeAl_2O_4 e 24 % de Fe, em atmosfera de argon. Comparando com o presente trabalho, estes resultados revelam a ocorrência de uma reação menos extensa, como seria de esperar tendo em conta o efeito da diluição.

Tabela 4.22 Parâmetros de Mössbauer resultantes dos ajustes de conjuntos de subspectros aos espectros dos produtos das misturas T100, T112 e T127^(a) – confinamento aço/PMMA.

	δ (mm·s ⁻¹)	ΔE_Q (mm·s ⁻¹)	H (T)	Γ (mm·s ⁻¹)	Área relativa (%)
T100-aço-média:					
α -Fe	0.012 ± 0.002	0.005 ± 0.003	33.0	0.30 ± 0.01	32.3
FeAl ₂ O ₄	0.977 ± 0.002	1.797 ± 0.004	-	0.78 ± 0.01	67.7
T112-aço-média:					
α -Fe	0.009 ± 0.002	0.005 ± 0.007	33.1 ± 0.1	0.33 ± 0.01	45.5
FeAl ₂ O ₄	0.996 ± 0.005	1.858 ± 0.007	-	0.81 ± 0.01	54.5
T127-aço-média:					
α -Fe	0.000	0.005 ± 0.002	33.0 ± 0.1	0.32 ± 0.01	19.6
FeAl ₂ O ₄	1.09 ± 0.02	1.95 ± 0.03	-	0.85 ± 0.02	38.3
Fe ₃ Al	0.057 ± 0.002	-0.017 ± 0.010	29.9 ± 0.1	0.72 ± 0.01	28.1
	-0.005 ± 0.001	0.06 ± 0.01	21.6 ± 0.1	1.46 ± 0.02	14.0

(a) Os ajustes foram efectuados com base num conjunto de curvas Lorentzianas; as incertezas dos parâmetros foram definidas pelo desvio padrão.

Tabela 4.23 Parâmetros de Mössbauer resultantes dos ajustes de conjuntos de subspectros aos espectros dos produtos das misturas T142 e T159^(a) – confinamento aço/PMMA.

	$\langle \delta \rangle$ (mm·s ⁻¹)	$\langle H \rangle$ (T)	δ (mm·s ⁻¹)	Γ (mm·s ⁻¹)	Área relativa (%)
T142-aço-média:					
Componente magnética	0.02 ± 0.02	25.6 ± 0.4	-	-	42.8
Componente paramagnética	-	-	0.213 ± 0.004	0.64 ± 0.02	57.2
T159-aço-média:					
Componente magnética	-0.037 ± 0.010	26.1 ± 0.5	-	-	23.3
Componente paramagnética	-	-	0.182 ± 0.005	0.67 ± 0.02	76.7

(a) Os ajustes foram efectuados considerando uma curva Lorentziana para descrever a componente paramagnética e considerando uma distribuição de δ e de H de um conjunto de Lorentzianas para a componente magnética; as incertezas dos parâmetros foram definidas pelo desvio padrão.

Para descrever o espectro experimental dos produtos de combustão com ferro da mistura T127 foi necessário considerar, além dos subspectros das fases referidas atrás, mais dois subspectros (sextetos), os quais foram atribuídos aos dois sítios diferentes do ferro na fase Fe₃Al (Gao e Fultz, 1993, Greenwood e Gibb, 1971, Lesoille e Gielen, 1970, Sarkar e Bansal, 2002). A percentagem relativa deste composto foi 42.1 %, correspondendo a quase metade dos compostos de ferro na amostra. Na fase Fe₃Al cristalina e perfeitamente ordenada, a componente magnética de cerca de 20 T é duas vezes mais intensa do que a componente com um campo magnético hiperfino de ~ 30 T. No entanto, com desordem progressiva, a intensidade da componente de 20 T diminui, apresentando a fase desordenada uma distribuição larga com H de ~ 27 T (Gao e Fultz, 1993, Sarkar e Bansal, 2002). Assim sendo, a maior intensidade da componente de 30 T da fase Fe₃Al encontrada é mais

concordante com a condição de fase desordenada do que ordenada. Adicionalmente, os dois sítios magnéticos obtidos apresentam uma interação eléctrica quadrupolar fraca, como observado por Lesoille e Gielen (1970) nos espectros da fase Fe_3Al desordenada. A desordem nesta fase pode ter estado associada a variações de composição (mesmo ligeiras), as quais são muito difíceis de avaliar.

A assimetria visível nos picos do dupletto da hercinite para as três amostras analisadas (*vd.* Fig. 4.42) é indicativa de uma composição não estequiométrica, originada por alguma substituição de átomos de Al por Fe – $\text{Fe}_{1+x}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$, com x pequeno (Cao *et al.*, 1997, Matteazzi e Le Caër, 1992, 1991). Cao *et al.* (1997) observaram uma situação idêntica nos produtos da combustão autopropagada da mistura termite estequiométrica diluída em alumina, quando o processo decorreu em ar.

O decréscimo da percentagem da hercinite dos produtos de combustão da T100 para os da T112 confirma os resultados obtidos por difracção de raios-X para os produtos de conjunto. Mais, o aumento do teor de alumínio da mistura T100 para a T112 conduziu ao aumento do Fe produzido, o que também se observou por difracção de raios-X. O aumento adicional da quantidade de alumínio na mistura reagente (mistura T127) originou um excesso de alumínio e a formação da fase intermetálica Fe_3Al . Como esperado, isto levou a um decréscimo do ferro metálico reduzido, também detectado na difracção de raios-X. Mais uma vez, estes resultados indicam que a composição da mistura T100 não corresponde ao ponto estequiométrico experimental e o intervalo de riqueza definido anteriormente para este ponto (1.12-1.27) é validado pelos resultados de espectroscopia de Mössbauer.

Os produtos de combustão das misturas T142 e T159 são descritos por uma componente paramagnética dominante e um fundo magnético. A parte paramagnética aumenta dos produtos da T142 para os produtos da T159, sendo 57.2 % e 76.7 %, respectivamente. A presença desta componente poder ser explicada por uma ou ambas das seguintes hipóteses: i) superparamagnetismo devido ao não crescimento dos cristais dos produtos para além do tamanho nanométrico (Basset *et al.*, 1994, Cuadrado-Laborde *et al.*, 2004) – as maiores velocidades de combustão observadas nestas misturas e a maior exotermicidade e condutividade térmica das mesmas limitaram o crescimento dos cristais dos produtos, como já explicado; ii) existência de aglomerados de Fe nanométrico, e provavelmente também de Fe_3Al , nas matrizes não magnéticas de Al_2O_3 (Basset *et al.*, 1994, Cao *et al.*, 1997, Gaffet *et al.*, 1999, Matteazzi e Alcalà, 1997, Matteazzi e Le Caër, 1992) e/ou de Al ($\text{Al} \geq 50\%$; Matteazzi e Le Caër, 1992, Shabashov *et al.*, 2005, 2003), formados por dissolução ou mistura do Fe nessas matrizes. Relativamente à hipótese ii), sabe-se que partículas nanométricas de Fe podem ser estabilizadas em matriz de Al_2O_3 (*vd.* Gaffet *et al.*, 1999) e a co-existência dos estados superparamagnético e magnético do ferro metálico reduzido é possível nestas condições, sendo ~ 10 nm o tamanho crítico dos aglomerados de Fe para exibirem superparamagnetismo (*vd.* Miagkov *et al.*, 2003). Porém, deve referir-se que o desvio isomérico registado para o pico central dos espectros das amostras T142-aço-média e T159-aço-média é um pouco superior ao previsto para Fe nanométrico numa matriz de Al_2O_3 , o qual é ligeiramente negativo. Por outro lado, a dissolução de pequenas quantidades de Fe em matriz de Al é muito pouco provável, considerando as composições presentes. A hipótese de existência de cristais de Fe ou de Fe_3Al de tamanho nanométrico nos produtos de combustão destas duas misturas é reforçada pela observação de maior facilidade de moagem dos produtos das mesmas em comparação com os das restantes. Este pormenor experimental é uma indicação que os cristais das fases dúcteis não cresceram tanto como nas outras amostras. Na difracção de raios-X este fenómeno resultaria num alargamento dos picos destas fases, o qual não foi evidente

devido à sobreposição de picos de diferentes estruturas. O pico central paramagnético observado poderia estar já presente com menor intensidade nos espectros das amostras T112-aço-média e T127-aço-média, explicando porventura o aumento de assimetria dos picos do dubleto da hercinite nestas amostras. No entanto, a sua contribuição não foi separada da contribuição da hercinite, por não se ter conhecimento do grau de não estequiometria deste composto ou se este variaria.

A parte magnética observada nas amostras T142-aço-média e T159-aço-média pode ser atribuída à presença de Fe_3Al , dado que o valor médio de H se situa na média das contribuições magnéticas registadas para esta fase na amostra T127-aço-média e o valor médio de δ é também comparável. Esta componente pode ter tido ainda contribuição da fase Fe. As fases com ferro detectadas por difracção de raios-X com intensidades residuais, isto é Fe_3AlC_x , Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , não foram encontradas por espectroscopia de Mössbauer, devido à resolução mais limitada desta técnica.

Identificação/Quantificação dos Produtos Sólidos da Combustão Radial Autopropagada da Termite no Confinamento PVC/PMMA

A preparação das amostras de produtos sólidos das combustões autopropagadas para análise por difracção de raios-X e espectroscopia de Mössbauer, assim como as condições de análise, foram descritas na Sec. 4.1.6 (*vd.* designação das amostras na Tabela 4.6). De lembrar que, no caso do confinamento PVC/PMMA, não se fez a análise aos produtos junto à interface amostra-PVC e só em quatro experiências se analisaram os produtos separadamente (possíveis *outliers*; *vd.* Sec. 4.1.6).

Na Fig. 4.43 apresentam-se os difractogramas obtidos para as amostras T100-PVC-média, T127-PVC-média e T159-PVC-média. As fases da base de dados *PDF2* usadas para indexação dos picos dos difractogramas são as mesmas que foram utilizadas para os produtos de combustão no confinamento aço/PMMA, dispensando-se aqui a indicação da suas características cristalográficas.

A variação de intensidade com a riqueza para os produtos $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Fe é muito próxima da registada no confinamento aço/PMMA. As fases FeAl_2O_4 e Fe_3Al apresentam também uma variação expectável com a riqueza – diminuição da intensidade da hercinite e aumento da intensidade do intermetálico com o aumento de riqueza. No entanto, nos produtos da amostra T127 observa-se um desvio a este comportamento, o qual se pensa ter sido causado por contaminação da amostra de conjunto pelos produtos de uma experiência onde a combustão se deu de forma mais incompleta. Como se referiu na Sec. 4.1.6, a não inclusão dos produtos de algumas experiências nas amostras de conjunto decidiu-se apenas com base em velocidades atípicas observadas nos registos de vídeo e dos termopares. Sendo este um critério menos rigoroso do que o usado para o confinamento aço/PMMA, onde também se inspeccionaram os resultados das análises por difracção de raios-X dos produtos de todas as experiências em separado antes da adição, é possível ter-se juntado os produtos duma experiência com reacção incompleta aos produtos de conjunto. Outra hipótese plausível é ter-se juntado produtos contaminados com o resíduo detectado no fundo das caixas de PVC, apesar de se terem feitos esforços para que tal não acontecesse. A grande quantidade de hercinite, a aparente ausência de intermetálico sem carbono (pode estar mascarado pela hercinite) e a presença de magnetite levam a considerar as hipóteses anteriores, concluindo-se que esta amostra de conjunto pode não ser representativa dos produtos formados nas combustões da mistura T127 no confinamento PVC/PMMA.

Verifica-se ainda que a intensidade com que foi detectada a fase Fe_3AlC_x nos produtos de combustão da mistura T159 no confinamento PVC/PMMA foi superior à registada para o

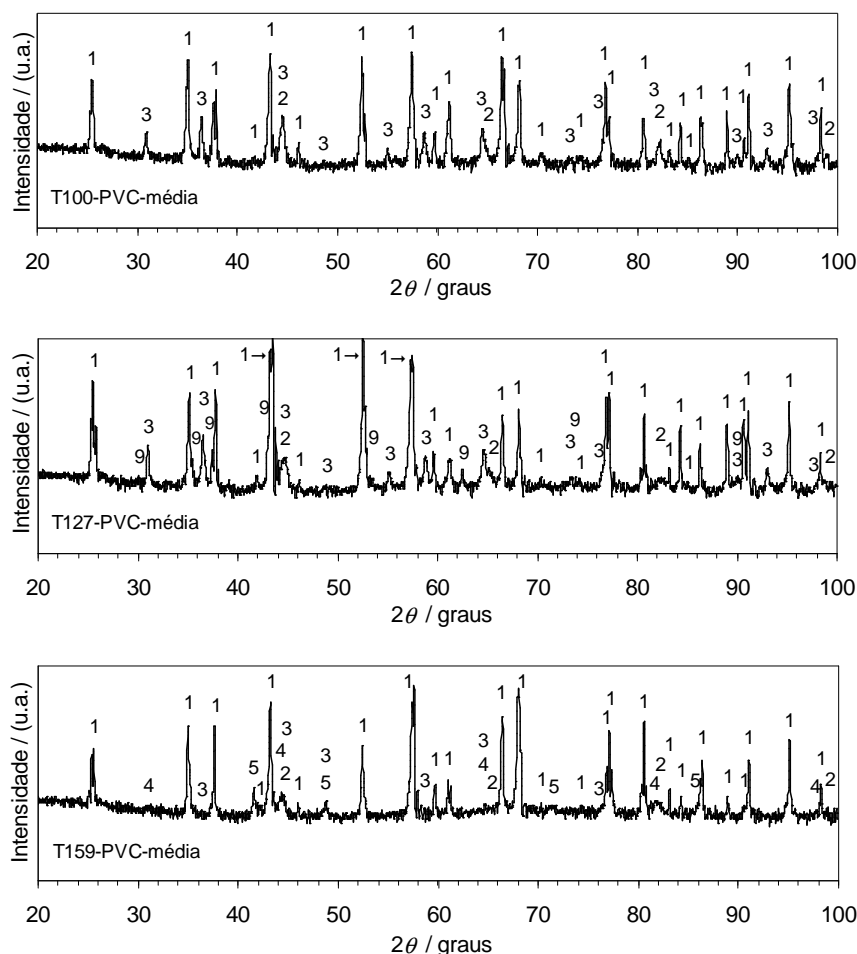


Figura 4.43 Difractogramas de raios-X dos produtos retidos no confinamento PVC/PMMA durante as combustões das misturas T100, T127 e T159. 1 – α - Al_2O_3 (10-0173); 2 – Fe (06-0696); 3 – FeAl_2O_4 (34-0192); 4 – Fe_3Al (45-1203); 5 – Fe_3AlC_x ; 9 – Fe_3O_4 (19-0629).

confinamento aço/PMMA, o que se justifica pela incorporação adicional do carbono resultante da decomposição/pirólise do PVC no sistema reaccional. Além disso, a fase $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$ não faz parte dos produtos retidos no confinamento PVC/PMMA, o que era de esperar tendo em atenção que esta fase foi detectada apenas em condições especiais de arrefecimento no confinamento aço/PMMA (interface aço-amostra), as quais não ocorreram no confinamento PVC/PMMA devido à natureza isolante deste.

Para o confinamento PVC/PMMA analisaram-se também, por difracção de raios-X, os produtos expelidos para o chão durante as combustões. Apresentam-se na Fig. 4.44 os difractogramas dos produtos de conjunto das misturas T100 e T159 (T100-PVC-média-expel e T159-PVC-média-expel), de forma a visualizar a alteração na composição dos produtos expelidos com a variação da riqueza.

Os produtos em pó expelidos nas combustões tinham baixa cristalinidade (picos do difractograma baixos e largos), devido ao arrefecimento brusco que sofreram por contacto com o ar à temperatura ambiente. Pensa-se que este arrefecimento súbito terá causado os desvios observados nos padrões de algumas fases e a ocorrência de $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$ em intensidade apreciável nestes produtos. Este último dado reforça a ideia de que esta fase teve origem na cristalização incompleta de Fe e α - Al_2O_3 a partir dos aluminatos de ferro. A constituição dos produtos expelidos revela ainda que os produtos quentes sofreram apagamento da reacção quando foram expelidos, uma vez que se detectaram

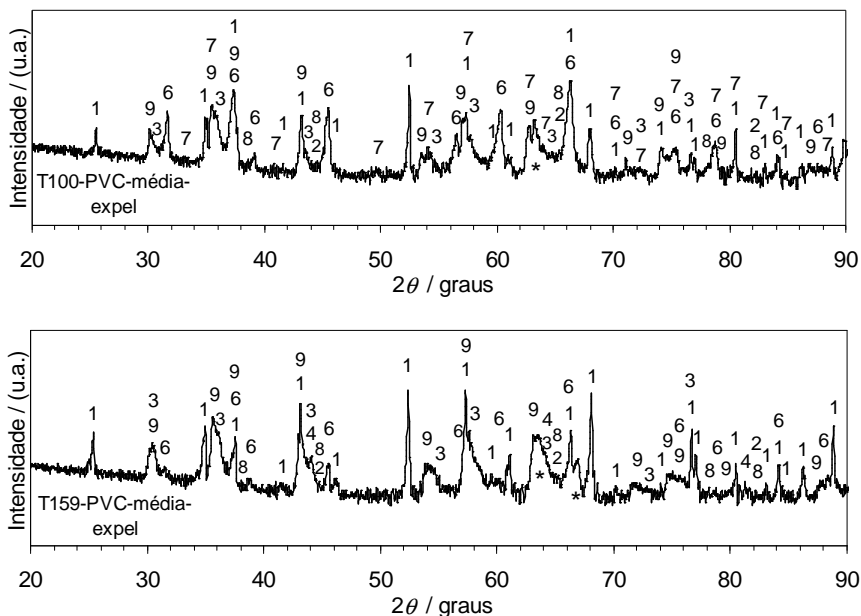


Figura 4.44 Difractogramas de raios-X dos produtos expelidos para o chão durante as combustões das misturas T100 e T159 no confinamento PVC/PMMA. 1 – α - Al_2O_3 (10-0173); 2 – Fe (06-0696); 3 – FeAl_2O_4 (34-0192); 4 – Fe_3Al (45-1203); 6 – $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$ (80-1385); 7 – α - Fe_2O_3 (33-0664); 8 – Al (04-0787); 9 – Fe_3O_4 (75-0449).

quantidades muito significativas de Fe_3O_4 e de FeAl_2O_4 . No entanto, os reagentes aparecem apenas com intensidades residuais, indicando uma conversão elevada destes. De referir que a fase Fe_3O_4 com número de registo 75-0449 permitiu descrever melhor a magnetite existente nestes produtos do que a fase com número 19-0629 usada até aqui. Ambas cristalizam no sistema cúbico, mas a primeira tem parâmetros de rede ligeiramente menores ($a = b = c = 8.31 \text{ \AA}$). Os picos assinalados com (*) na Fig. 4.44 não foram indexados, apesar da pesquisa intensa de fases em torno dos ângulos em que se localizam. Conclui-se, portanto, que estes picos terão tido origem provável em soluções sólidas ou produtos com desvio acentuado em relação à composição de equilíbrio.

O fenómeno de erupção durante a combustão origina, então, perdas de material e calor significativas, as quais limitam as conversões, temperaturas e velocidades de combustão relativamente às possíveis se os provetes fossem sistemas fechados. Widlund (1991) concluiu o mesmo quando analisou a influência da libertação de gás e da erupção de fundidos em misturas pirotécnicas.

A Fig. 4.45 apresenta os factores de escala de intensidade dos resultados das análises de difracção de raios-X para os produtos de conjunto retidos nos provetes e expelidos nas combustões em confinamento PVC/PMMA. A forma de ajuste do factor de escala foi semelhante à descrita para os resultados referentes ao confinamento aço/PMMA. Como se mencionou, estes resultados têm que ser analisados com cautela, uma vez que podem traduzir variações nas quantidades das fases e/ou na sua cristalinidade. Pelas mesmas razões apontadas para os resultados em aço/PMMA, espera-se que a cristalinidade das fases diminua com o aumento riqueza, o que implica uma diminuição do factor de escala para o mesmo volume de fase. Por outro lado, os produtos expelidos, tendo uma cristalinidade muito baixa, terão factores de escala muito mais baixos para a mesma quantidade de fase.

Os resultados apresentados na Fig. 4.45 confirmam as ilações retiradas a partir das Figs. 4.43 e 4.44. Referem-se, no entanto, aqui mais alguns aspectos pertinentes. Observa-se uma redução muito

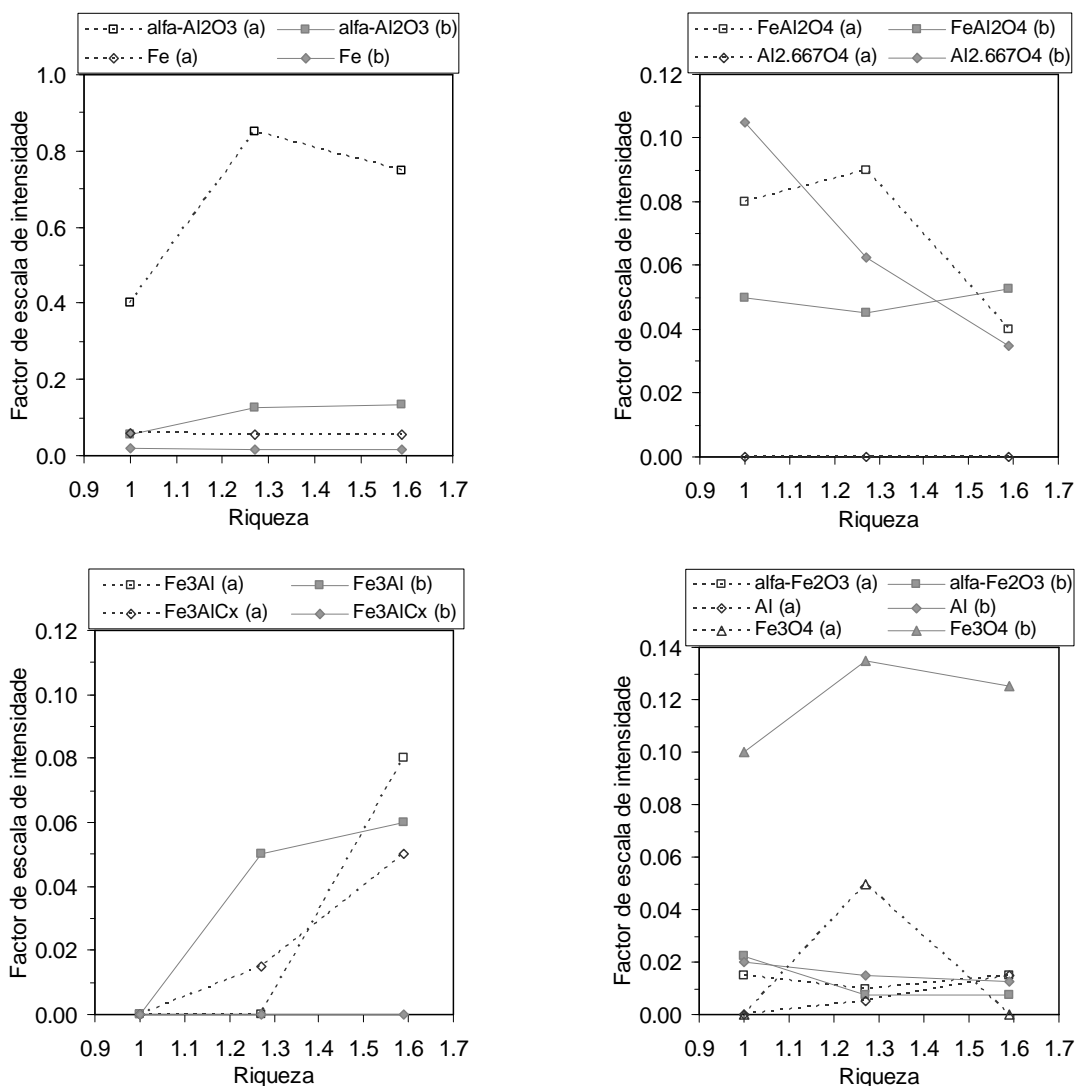


Figura 4.45 Factores de escala de intensidade obtidos para as fases encontradas nas análises por difracção de raios-X aos produtos das combustões das misturas termite em confinamento PVC/PMMA: (a) produtos de conjunto retidos no confinamento e (b) produtos de conjunto expelidos para o chão durante as combustões.

acentuada do factor de escala de intensidade da alumina nos produtos expelidos relativamente aos produtos retidos, o que pode ser explicado por uma redução de cristalinidade e por uma inibição da cristalização de alumina e ferro a partir dos aluminatos de ferro nos primeiros. Esta cristalização incompleta é comprovada pelos elevados factores de escala de intensidade das fases $Al_{2.667}O_4$ e $FeAl_2O_4$ nos produtos expelidos (sendo da ordem de grandeza dos obtidos para a hercinite nos produtos retidos, estas fases estavam presentes em maior quantidade). De referir ainda que se detectou Fe_3Al nos produtos expelidos nas combustões da mistura T127, o que confirma que este composto deveria estar realmente mascarado no difractograma da amostra T127-PVC-média. A ausência de Fe_3AlC_x nos produtos expelidos permite concluir que a origem principal do carbono que incorporou os produtos foi a pirólise do confinamento e da cola aplicada neste, não tendo a decomposição do revestimento do alumínio um papel importante nesta contaminação do sistema reactivo.

As análises por difracção de raios-X aos produtos de algumas experiências em separado – amostras T_j -PVC-exp- i e T_j -PVC-exp- i -expel ($j = 127, i = 56; j = 159, i = 51, 54, 60$), não revelaram

composições muito discrepantes das amostras de conjunto, sendo as variações quase sempre no sentido de reacções mais completas. Era de esperar este padrão, dado que os produtos destas experiências não foram incluídos nas amostras de conjunto por nestas se ter observado uma velocidade de combustão anormalmente elevada, estando este facto interligado com uma maior intensidade da reacção. De realçar que não se detectou magnetite nem uma intensidade muito elevada de FeAl_2O_4 nos produtos da experiência 56, o que reforça a ideia de a amostra T127-PVC-média poder não ser representativa dos produtos das combustões da mistura T127 no confinamento PVC/PMMA.

Por fim, apresentam-se na Fig. 4.46 e na Tabela 4.24 os resultados obtidos por espectroscopia de Mössbauer para as amostras T100-PVC-média, T127-PVC-média e T159-PVC-média.

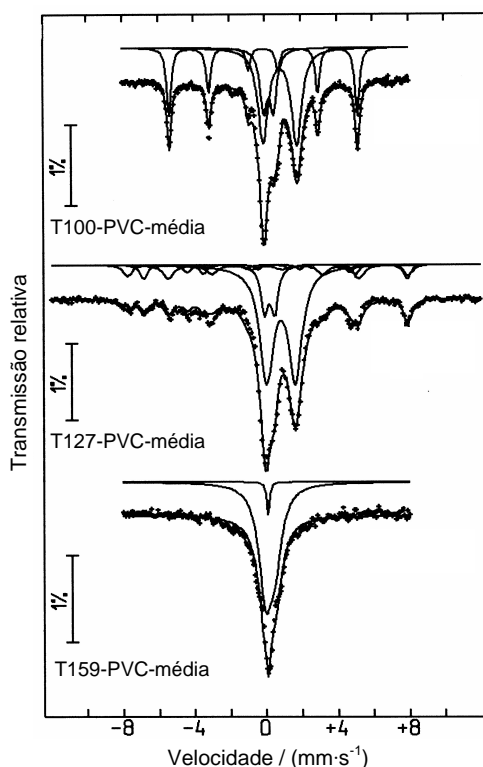


Figura 4.46 Espectros de Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente, dos produtos de conjunto das combustões autopropagadas de cada mistura termite (T100, T127, T159) em confinamento PVC/PMMA.

As linhas sólidas sobre os pontos representam o ajuste aos dados experimentais e as deslocadas correspondem aos subspectros das contribuições indicadas na Tabela 4.24.

Nos produtos de combustão da mistura T100 encontraram-se as fases $\alpha\text{-Fe}$ e FeAl_2O_4 , cujo sexteto e dubleto, respectivamente, contribuem para descrever cerca de 80 % dos produtos formados. Os parâmetros de Mössbauer obtidos são comparáveis aos publicados em McCammon (1995) e Rossiter (1965) para estas fases. Considerando apenas estas fases, a razão de áreas de $\text{FeAl}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}$ foi maior na combustão da T100 no confinamento aço/PMMA, revelando uma reacção mais incompleta no caso do sistema com maiores perdas de calor, o que é coerente. Uma outra diferença visível é a simetria dos picos da hercinite na amostra T100-PVC-média comparativamente com a assimetria observada na amostra T100-aço-média. Supõe-se que esta simetria tenha resultado de uma fase com composição mais estequiométrica, cristalizada em condições muito próximas do equilíbrio,

Tabela 4.24 Parâmetros de Mössbauer resultantes dos ajustes de conjuntos de subespectros aos espectros dos produtos das misturas T100, T127 e T159^(a) – confinamento PVC/PMMA.

	δ (mm·s ⁻¹)	ΔE_Q (mm·s ⁻¹)	H (T)	Γ (mm·s ⁻¹)	Área relativa (%)
T100-PVC-média:					
α -Fe	0.012 ± 0.002	-0.006 ± 0.005	33.0	0.30 ± 0.01	30.8
FeAl ₂ O ₄	0.959 ± 0.005	1.902 ± 0.006	-	0.69 ± 0.01	48.4
Carboneto de metal	0.318	0.550	-	0.48 ± 0.02	20.8
T127-PVC-média:					
α -Fe	0.084 ± 0.019	-0.213 ± 0.037	33.3	0.75 ± 0.05	12.0
FeAl ₂ O ₄	0.942 ± 0.003	1.609 ± 0.006	-	0.93 ± 0.01	60.0
Fe ₃ O ₄	0.752 ± 0.015	-0.225 ± 0.030	46.0	0.47 ± 0.05	7.7
	0.242 ± 0.020	-0.037 ± 0.041	49.0	0.58 ± 0.07	7.7
Carboneto de metal	0.310	0.550	-	0.49 ± 0.02	12.6
T159-PVC-média:					
Carboneto de metal	0.318	0.550	-	0.90	95.9
Pico paramagnético	0.200	-	-	0.20 ± 0.03	4.1

(a) Os ajustes foram efectuados com base num conjunto de curvas Lorentzianas (uma Lorentziana apenas para a componente paramagnética); as incertezas dos parâmetros foram definidas pelo desvio padrão.

devido a uma menor velocidade de arrefecimento dos produtos retidos no confinamento PVC/PMMA. Além das duas fases referidas, detectou-se uma outra fase na amostra T100-PVC-média, com características magnéticas distintas de todas as consideradas nas Tabelas 4.22 e 4.23. Trata-se de uma fase paramagnética, representada por um dubleto, que permite explicar 20.8 % da composição dos produtos na amostra referida. Analisando os parâmetros de Mössbauer desta fase à luz da literatura consultada, a única explicação que se encontrou para esta nova fase foi a possível presença de carbonetos de ferro ou de carbonetos de ligas Fe-Al. Conforme se verificou nos difractogramas, a fase Fe₃AlC_x cristalina surgiu apenas a partir de riqueza 1.27 (*vd.* Fig. 4.45), mas não se pode excluir a hipótese de ter sido formada no estado amorfo em riquezas inferiores. Com base no trabalho de Grandjean e Gérard (1976), conclui-se que os compostos do tipo M₃M'C (M = Fe ou Mn; M' = Al, Ga, Ge, Zn ou Sn) têm propriedades magnéticas muito variáveis, dependentes do tipo de átomos que constituem a liga e também da quantidade de carbono nela incorporada. Estes autores referiram que o espectro de Mössbauer, a 300 K, para o Fe₃AlC poderia ser descrito por um dubleto, o que é concordante com a forma de curva obtida no presente trabalho. Concluíram que o melhor ajuste para este espectro era constituído por dois dubletos justapostos, com 67 % e 33 % de intensidade, sendo os parâmetros de Mössbauer médios os seguintes: $\delta = 0.17$ mm·s⁻¹, $\Delta E_Q = 1.2$ mm·s⁻¹ e $\Gamma = 0.35$ mm·s⁻¹. Estes parâmetros são um pouco diferentes dos apresentados na Tabela 4.24, mas a quantidade de carbono presente na liga no trabalho referido era superior à que se espera por mera contaminação, tendo em atenção a elevada perda de carbono reconhecida nos processos de adição de carbono a esta liga por fusão (Grandjean e Gérard, 1976, Lesoille e Gielen, 1970). Lesoille e Gielen (1970) observaram um dubleto com $\Delta E_Q = 1.3$ mm·s⁻¹ para uma fase Fe₃AlC com 2 % em átomos de C. Por outro lado, Bentayeb *et al.* (2000) publicaram, para carbonetos de níquel com baixa quantidade de

carbono, parâmetros de Mössbauer muito próximos dos encontrados neste trabalho para o carboneto de metal. De notar ainda que o tamanho dos cristais também altera os parâmetros de Mössbauer, com excepção do desvio isomérico, e não se pode concluir nada acerca da similaridade dos cristais de Fe_3AlC analisados nos trabalhos referidos e no actual trabalho.

A amostra T127-PVC-média apresenta grande quantidade de hercinite e uma diminuição da quantidade de ferro metálico reduzido em relação à amostra anterior (*vd.* Tabela 4.24), como se previa a partir dos resultados de difracção de raios-X. Esta diminuição pode ter tido duas causas: a reacção ter-se dado de forma mais incompleta e/ou o consumo de ferro para formação de intermetálico. A presença de Fe_3O_4 detectada por difracção de raios-X na amostra T127-PVC-média, já explicada, também é confirmada pela análise de espectroscopia de Mössbauer. Esta fase é representada por dois sextetos, sendo um correspondente à contribuição magnética dos átomos Fe^{3+} em posição tetraédrica – em 49 T – e o outro à contribuição magnética dos átomos Fe^{2+} e Fe^{3+} ($\text{Fe}^{2.5+}$) em posição octaédrica – em 46 T (Greenwood e Gibb, 1971, McCammon, 1995, Murad, 1998, Schwertmann e Murad, 1990). Cerca de 15 % da amostra T127-PVC-média é explicada por esta fase. A sua presença causa diluição dos restantes compostos de ferro e um abaixamento nas percentagens destes relativamente à amostra T100-PVC-média (4.6 % para o α -Fe, 7.3 % para o FeAl_2O_4 e 3.1 % para o carboneto de metal). Porém, a redução da percentagem de α -Fe e do carboneto de metal vai além destas diferenças, assumindo particular importância, na justificação da diminuição adicional, a hipótese de reacção incompleta. O aumento observado na quantidade de hercinite da amostra T100-PVC-média para a amostra T127-PVC-média e a presença de Fe_3O_4 na última validam esta hipótese.

O espectro de Mössbauer da amostra T159-PVC-média revela uma grande quantidade do carboneto de metal (*vd.* Tabela 4.24) – 95.9 % dos compostos de ferro existentes. O dubleto desta fase surge aqui um pouco assimétrico e com os picos praticamente sobrepostos. O parâmetro Γ é aproximadamente o dobro do obtido nas amostras anteriores o que origina esta sobreposição. Na análise de difracção de raios-X já se tinha detectado uma quantidade apreciável desta fase com carbono. Para descrever por completo o espectro, foi necessário ainda considerar um pequeno pico central de natureza paramagnética, que se pode atribuir a uma componente superparamagnética ou à existência de aglomerados de Fe ou de Fe_3Al nanométricos nas matrizes não magnéticas de Al_2O_3 e/ou de Al, tal como nos resultados das amostras provenientes de combustões com confinamento de aço. De notar que o desvio isomérico é concordante. As razões para se obterem menores tamanho de cristais nas misturas com maior quantidade de alumínio já foram devidamente explicadas e fundamentadas na discussão dos resultados dos produtos das combustões em aço/PMMA. O α -Fe e o Fe_3Al detectados nos difractogramas desta amostra poderão estar incluídos nesta componente paramagnética, uma vez que não se observou qualquer componente magnética no espectro de Mössbauer. Apesar do pico central paramagnético corresponder a uma pequena área do espectro, poderá estar subdimensionado, pois a assimetria no dubleto do carboneto pode ter sido originada por uma contribuição paramagnética adicional no centro do espectro (pico da esquerda) não considerada como tal no ajuste. Nos resultados de espectroscopia de Mössbauer da amostra T159-aço-média o pico central paramagnético tinha maior intensidade do que a registada na Tabela 4.24 para a amostra T159-PVC-média, em concordância com um arrefecimento mais rápido e um menor crescimento dos cristais no confinamento com maior condutividade térmica. A fase FeAl_2O_4 , detectada por difracção de raios-X com intensidade baixa na amostra T159-PVC-média, não aparece no espectro de

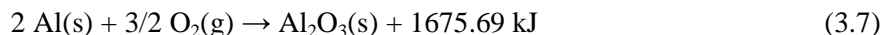
Mössbauer da mesma amostra, talvez por ter estado presente em quantidade muito reduzida relativamente à quantidade de Fe_3AlC_x e ter sido mascarada pelo subespectro desta.

Apesar de terem sido experimentadas menos misturas termite no confinamento PVC/PMMA do que no confinamento aço/PMMA e da amostra T127-PVC-média poder ter representatividade limitada, podem ainda assim retirar-se algumas conclusões sobre o efeito do confinamento nos produtos de combustão das misturas termite. Com base na análise dos resultados realizada ao longo desta secção, conclui-se que os produtos retidos no confinamento PVC/PMMA arrefeceram mais lentamente do que os retidos no confinamento aço/PMMA e por isso apresentaram-se com uma cristalinidade ligeiramente maior e com menos desvios em relação à sua composição de equilíbrio. O confinamento PVC/PMMA deu origem a um maior grau de contaminação dos produtos de combustão por carbono, sendo, neste caso, a decomposição do PVC a origem predominante deste. Os produtos expelidos são compostos em grande parte por produtos intermédios da reacção, a qual é apagada pelo arrefecimento brusco do contacto com o ar à temperatura ambiente. Contudo, a presença simultânea e ainda significativa de produtos finais e a reduzida quantidade de reagentes detectada indicia que estes são expelidos após passagem da frente de combustão, libertando assim grande parte do calor de reacção ainda dentro do confinamento. Esta observação também permite concluir que a passagem da frente de combustão (zona de reacção) não conduz a conversão unitária, havendo necessidade de a reacção se completar na zona de pós-combustão e de formação de estruturas, como previsto no mecanismo de não equilíbrio para a estrutura da onda de combustão descrito no início deste capítulo. A constituição dos produtos de combustão, em ambos os confinamentos, apresentou uma boa concordância com os resultados publicados na literatura, incluindo nos casos de excesso de alumínio e de presença de carbono no sistema. Relativamente à previsão teórica dos produtos de combustão obtida pelo programa *THOR*, a formação significativa de alumina e de ferro metálico reduzido no estado líquido em todas as riquezas testadas é validada pelos presentes resultados experimentais, que revelam, no entanto, que a ausência dos aluminatos de ferro e dos compostos intermetálicos no exercício de previsão limitam fortemente o valor da mesma.

4.4.3 Proposta de Mecanismo de Reacção para a Combustão das Misturas Termite

Avaliando os resultados apresentados na secção anterior e tirando partido da influência da variação da riqueza nos referidos resultados, considerou-se que seria possível definir um mecanismo de reacção qualitativo para a combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ no modo de autopropagação. O mecanismo proposto, inspirado no mecanismo sugerido na literatura pelos investigadores da Universidade de Cagliari (*vd.* Sec. 4.4.1), engloba cinco passos que se descrevem de seguida:

- 1 – O calor fornecido pelo sistema de ignição ou o calor recebido por condução ou radiação a partir das camadas de amostra já reagidas promove a redução do Fe_2O_3 a Fe_3O_4 e do Fe_3O_4 a FeO , em etapas endotérmicas sucessivas, libertando-se oxigénio a temperatura elevada;
- 2 – O oxigénio formado no passo 1 reage com o alumínio fundido ou vaporizado, formando alumina através da reacção 3.7 e libertando elevadas quantidades de calor;



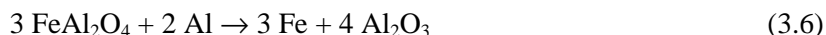
A transformação global anterior pode envolver etapas intermédias em que se formam óxidos de alumínio com menor estado de oxidação, como o AlO, Al₂O e o Al₂O₂;

3 – Dependendo das razões de Fe₃O₄/Al e de FeO/Al (determinadas pela riqueza da mistura e pela quantidade de alumínio perdido por vaporização), forma-se hercinite pelas reacções abaixo, constituindo estas também um primeiro estágio de formação de ferro metálico reduzido:



Os produtos destas reacções encontram-se fundidos e pode surgir hercinite não estequiométrica, genericamente designada por aluminato de ferro;

4 – A hercinite pode cristalizar, originando um produto final, ou incorporar mais alumínio (se disponível) e formar alumina e ferro metálico reduzido pela reacção (3.6). Neste passo podem formar-se aluminas não estequiométricas, dependendo da quantidade de alumínio que se combina com a hercinite (ou com os aluminatos de ferro);



5 – Se o alumínio estiver em excesso, mesmo que apenas localmente, o ferro produzido nos passos 3 e 4 interage com o alumínio fundido, formando compostos intermetálicos através da reacção exotérmica:



Neste trabalho, o arrefecimento mais significativo junto à interface amostra-aço afectou apenas a extensão das transformações do passo 4. Pensa-se que as reacções dos passos 4 e 5 são predominantemente consecutivas, pois o intermetálico só surge em quantidade apreciável para valores de riqueza em que a presença de hercinite já é muito reduzida.

De notar ainda que o Fe₃O₄, sendo um composto com uma estrutura cúbica onde os catiões Fe²⁺ ocupam posições octaédricas e os catiões Fe³⁺ ocupam posições tetraédricas e octaédricas – espinela invertida, dá origem, por interacção com o Al (reacção 4.10), ao FeAl₂O₄, que apresenta uma estrutura cúbica onde os catiões Fe²⁺ ocupam posições tetraédricas e os catiões Al³⁺ ocupam posições octaédricas – espinela normal (Morterra e Magnacca, 1996, Schwertmann e Murad, 1990). Pode compreender-se esta alteração cristalográfica através dos resultados de Schwetmann e Murad (1990) sobre substituição do ferro por alumínio na magnetite, que mostram que o Al³⁺ substitui preferencialmente átomos de ferro em posições octaédricas a partir de determinada quantidade – $z > 0.15$ em Fe²⁺_xFe³⁺_yAl_zO₄. A presença de hercinite nos produtos de combustão das misturas termite sugere que se verificou esta condição.

Quanto aos mecanismos de transferência de massa na reacção termite, é difícil de prever com rigor quais serão os preponderantes, podendo, no entanto, com base na literatura, analisar-se esta questão de forma a identificar a conjuntura mais provável.

Paulik (1995) resumiu três situações de reacção possíveis em sistemas heterogéneos:

i) reacções sólido-sólido – a transferência de massa ocorre por difusão, migrando o reagente com maior coeficiente de difusão; forma-se, então, uma camada de produto, por nucleação, à superfície do reagente que não migra e esta camada vai crescendo, por recristalização, o que causa a diminuição da velocidade de difusão e do processo de reacção;

ii) reacções sólido-gás – a passagem de um dos reagentes ao estado gasoso leva a que o processo se torne ordens de magnitude mais rápido relativamente a i), pois o gás move-se pelos poros do material sólido – convecção – aumentando muito a velocidade de transferência de massa; além disso, a área de reacção passa a ser toda a área de superfície do reagente que permanece sólido; o processo pode tornar-se mais lento se o gás, ao alcançar a superfície do reagente sólido, tiver que se difundir por uma camada de produto, mas a diminuição de velocidade do processo não é tão acentuada como em i);

iii) reacções sólido-líquido – a fusão de um dos reagentes tem um efeito de dispersão deste pelo leito sólido, por convecção, semelhante ao referido em ii) para o gás, mas menos rápido e eficiente; o reagente sólido dissolve-se no reagente líquido até ao ponto de saturação, no qual o produto começa a cristalizar continuamente, permitindo a dissolução de mais moléculas do reagente sólido; o transporte do reagente sólido no seio do líquido dá-se por difusão; a velocidade de dissolução é directamente proporcional à área da superfície do reagente sólido em contacto com o líquido, ao coeficiente de difusão do sólido no líquido e à diferença de concentração entre a superfície das partículas e o seio do líquido, e é inversamente proporcional ao volume de solução e à espessura do filme onde existe a diferença de concentração; se o produto cristalizar no seio do líquido, o processo desenvolve-se com velocidade uniforme, mas se cristalizar na superfície do reagente sólido, o líquido tem que migrar por difusão e o processo é muito semelhante a i).

Paulik referiu que a velocidade do processo não é controlada pela velocidade da reacção, em qualquer um destes casos, pois esta é muito superior à dos mecanismos de difusão, dissolução e cristalização. Em concordância, Makino (2001) concluiu, a partir dos seus resultados teóricos, que os mecanismos de transferência de massa, mais concretamente a difusão, controlam a velocidade do processo de combustão em sistemas heterogéneos e, adicionalmente, que o tamanho ou a área de superfície do reagente não metálico (com maior temperatura de fusão) determina a velocidade de combustão, sendo esta inversamente proporcional àquele.

Outros autores (p. ex., Pampuch, 1999, Shteinberg e Knyazik, 1992, Varma e Lebrat, 1992), em análise aos mecanismos de reacções autopropagadas de elevada temperatura, concluíram ser comum a fusão de reagentes e a existência de um meio líquido e sugeriram mecanismos físico-químicos semelhantes aos apresentados em iii). Pampuch (1999) acrescentou que o produto da reacção se pode ir dissolvendo no reagente líquido nos casos em que o mesmo se forma na superfície do reagente sólido, não ocorrendo o crescimento significativo da camada de produto na interface, fenómeno que

conduziria a um retardamento do processo reactivo. Shteinberg e Knyazik (1992) referiram ainda que o transporte das espécies por difusão no meio líquido deverá ser o fenómeno limitante da velocidade de combustão, uma vez que esta não varia em mais de uma ordem de magnitude na maioria dos sistemas com reacção autopropagada de elevada temperatura (de $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ para $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$); este pressuposto é validado pela relativa insensibilidade dos valores do coeficiente de difusão em meio líquido em relação à temperatura e à especificidade da espécie que se difunde – valores da ordem de $10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, sendo este coeficiente sobretudo dependente da secção recta de colisão das moléculas.

Efectivamente, a natureza estacionária da velocidade de propagação da combustão na generalidade dos sistemas com reacção autopropagada de elevada temperatura, comprovada neste capítulo para o caso particular do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, não se coaduna com a hipótese de um mecanismo de reacção do tipo sólido-sólido. Um mecanismo de reacção do tipo descrito em iii), com precipitação do produto no seio do fundido, parece representar melhor o processo reaccional da termite estudada, uma vez que o reagente alumínio e os produtos de reacção estarão certamente fundidos na zona de reacção. Nesse caso, a difusão no meio líquido poderia ser considerada como o mecanismo limitante da velocidade de combustão. No entanto, a hipótese de vaporização parcial de alguns intervenientes na reacção não pode ser descartada, podendo a presença de gás promover a mistura no seio do líquido e o transporte de espécies por convecção. Os elevados gradientes de temperatura também catalisam a formação de correntes de transporte de massa por convecção no meio líquido ou gasoso. Pensa-se que no sistema estudado o transporte de espécies por convecção terá sido preponderante e a zona de reacção ter-se-á assemelhado a um microrreactor com auto-agitação. De referir ainda que a opção de usar óxido de ferro com partículas finas foi acertada, pois este era o reagente termicamente mais estável do ponto de vista físico-químico.

4.5 Estudo do Desempenho em Combustão dos Nanocompósitos Energéticos Obtidos por Sol-Gel

Nesta secção apresentar-se-ão os resultados obtidos em experiências de estudo da viabilidade de combustão das misturas termite TX106 e TX156, preparadas por via húmida com base na tecnologia sol-gel (vd. Secs. 2.5.2, 2.6 e Tabela 2.9).

É reconhecido que a diminuição do tamanho dos reagentes até à nanoescala pode conduzir ao aumento da velocidade de propagação da frente de combustão e de libertação de calor em materiais energéticos metalizados (Dreizen *et al.*, 2005). No entanto, outros factores poderão ter preponderância no desempenho dos nanocompósitos energéticos obtidos por química sol-gel, como se conclui a partir dos trabalhos descritos a seguir, onde se sintetizaram géis semelhantes aos deste trabalho.

Gash *et al.* (2000) e Tillotson *et al.* (2001) testaram a combustão de nanocompósitos energéticos (xerogéis e aerogéis), obtidos com o mesmo procedimento de síntese sol-gel do presente trabalho e com razão molar Fe/Al unitária (termite estequiométrica). Usaram alumínio com duas granulometrias diferentes, sendo o diâmetro médio deste de $\sim 6 \mu\text{m}$ ou de $\sim 30 \text{ nm}$. Mostraram que os nanocompósitos assim obtidos podiam ser iniciados com um chama de propano, um impacto forte (queda de 2.5 kg de

uma altura superior a ~ 90 cm) ou, no caso de aerogéis, também com uma faísca. No entanto, não caracterizaram a sua combustão. Concluíram que os aerogéis são mais sensíveis à ignição do que os xerogéis e que um menor tamanho das partículas do alumínio conduz igualmente a maior sensibilidade. Uma análise por DSC (da temperatura ambiente até 600 °C; 10 °C·min⁻¹) aos xerogéis com alumínio nanométrico revelou a existência de um pico largo de natureza exotérmica, com temperatura de pico de 530 °C, que os autores atribuíram à reacção termite, atendendo ao difractograma de raios-X dos produtos obtidos. Por integração do pico obtiveram o calor libertado na reacção e concluíram que este foi apenas ~ 40 % do esperado. Justificaram esta fraca exotermicidade por quatro factores, devidamente fundamentados com base em resultados de microscopia electrónica de transmissão, de espectroscopia de infravermelho e de análise elemental: i) a camada de alumina de ~ 5 nm observada no alumínio nanométrico implica que se tivesse apenas 30 % em massa de alumínio activo nos nanocompósitos; ii) a conversão incompleta do Fe(III) a Fe₂O₃ no processo sol-gel; iii) a presença de impurezas orgânicas nos xerogéis; iv) a deficiente dispersão do alumínio no óxido/hidróxido de ferro, essencialmente devida ao fenómeno de aglomeração do primeiro.

Noutro trabalho, de Plantier *et al.* (2005), o alumínio (52 nm) não foi adicionado durante a síntese do gel, sendo misturado com o xerogel ou o aerogel de óxido de ferro através dum processo de mistura por ultra-sons. Os nanocompósitos preparados tinham riquezas de 0.7 a 4 e a sua combustão foi testada em confinamento paralelepípedo longo aberto na face de topo e em confinamento cilíndrico longo aberto nos extremos. A densidade das amostras era muito baixa – 5-8 % TMD. Além dos nanocompósitos anteriores, prepararam também nanocompósitos com óxido de ferro comercial (3 nm), para efeitos de comparação. Registaram ainda o efeito do pré-tratamento térmico (até 410 °C) dos aerogéis e xerogéis de óxido de ferro e do uso de dispersante no processo de mistura destes com o alumínio. Concluíram que a velocidade de combustão podia variar desde alguns centímetros por segundo até centenas de metros por segundo, dependendo fortemente do método de síntese do óxido de ferro, da riqueza das misturas, das condições de confinamento durante a combustão e dos tratamentos térmico e de mistura utilizados. Observaram que o confinamento cilíndrico, sendo mais fechado que o paralelepípedo, conduziu a maiores velocidades de combustão devido à maior pressão desenvolvida no seu interior (combustão convectiva), e que os pré-tratamentos térmico e de mistura resultaram em aumentos muito significativos da velocidade de combustão. Os autores associaram os melhores desempenhos obtidos com o tratamento térmico e com a adição de dispersante à eliminação de impurezas orgânicas e dos grupos OH do óxido/hidróxido de ferro, no primeiro caso, e à melhor distribuição do alumínio na matriz de óxido de ferro, no segundo caso. Concluíram, ainda, que existiam valores de riqueza específicos, para cada um dos óxidos testados, que optimizavam a velocidade de combustão, sendo estes de 3.4, 2.0 e 1.5, com o óxido na forma de xerogel, na forma de aerogel e comercial, respectivamente. Justificaram o desvio do máximo para maiores riquezas no xerogel e no aerogel pelo efeito das impurezas presentes nestes. O tratamento térmico do xerogel e do aerogel conduziu à redução dos valores de riqueza em que se observou o máximo de velocidade, o que seria de esperar de acordo com a justificação anterior. Comparando os diferentes óxidos de ferro, a relação de ordem das velocidades obtidas foi: comercial > aerogel > xerogel. No entanto, as misturas com aerogel tiveram desempenho superior ao das misturas com óxido comercial quando o aerogel foi pré-tratado termicamente. Nas condições mais optimizadas (aerogel + Al, riqueza óptima, mistura com dispersante, tratamento térmico, confinamento cilíndrico) a velocidade medida situou-se no intervalo

900-1000 m·s⁻¹. De referir que, nas misturas com xerogel no confinamento cilíndrico, a combustão não se autopropagou sem o pré-tratamento térmico do xerogel. Os autores deveriam ter comentado o facto de as velocidades da ordem de centenas de metros por segundo poderem ter resultado de uma transição de combustão convectiva para detonação, pois a decomposição dos compostos orgânicos presentes pode ter originado grande quantidade de compostos gasosos e, além disso, a baixa densidade relativa dos reagentes é compatível com o fenómeno de explosão de poeiras.

Clapsaddle *et al.* (2005) seguiram uma metodologia de síntese de óxido de ferro idêntica à de Plantier *et al.* (2005), mas adicionaram durante a síntese um silano como precursor de SiO₂. Este precursor foi adicionado em diversas quantidades para obter diferentes razões Fe₂O₃/SiO₂ no oxidante formado. O alumínio (80 nm) foi adicionado aos aerogéis do oxidante anterior pré-tratados termicamente (até 410 °C), através dum processo de mistura por ultra-sons, de modo a obter misturas com riqueza de 1.2. Constituíram ainda misturas com riqueza idêntica mas com Fe₂O₃ e SiO₂ comercial. Para os testes de combustão utilizaram um confinamento paralelepipedico aberto no topo, igual ao usado por Plantier *et al.*. Observaram que o aumento da quantidade de sílica na mistura conduzia a uma diminuição da velocidade de propagação, para os dois tipos de oxidante usados, o que explicaram pela menor condutividade térmica do SiO₂ em relação ao Fe₂O₃. Os autores também deveriam ter atribuído esta redução de velocidade à menor exotermicidade da termite SiO₂/Al comparativamente com a termite Fe₂O₃/Al (Fischer e Grubelich, 1998). Quando o oxidante SiO₂ não estava presente, a velocidade de combustão obtida na mistura com o Fe₂O₃ comercial foi ~ 9 m·s⁻¹ e na mistura com Fe₂O₃ na forma de aerogel foi ~ 50 m·s⁻¹. Justificaram esta diferença pela presença de água e de grupos OH no Fe₂O₃ comercial, que pioram o desempenho do composto energético.

À luz dos trabalhos anteriores, conclui-se que as velocidades de combustão de nanocompósitos energéticos obtidos com base na tecnologia sol-gel podem ser drasticamente superiores às registadas no presente trabalho para as misturas termite com componentes micrométricos (*vd.* Sec. 4.2.5). Porém, isto só acontece quando os xerogéis e aerogéis são pré-tratados termicamente, pois o pré-tratamento elimina as impurezas orgânicas presentes, as quais têm um efeito retardador na combustão. Este efeito foi devidamente comprovado pelos resultados de Plantier *et al.* (2005). Tomando o caso do xerogel, uma vez que foi esta a forma de gel seco usada no presente trabalho, pode ver-se nos resultados destes autores que a combustão não se autopropaga nos nanocompósitos energéticos à base deste tipo material quando a mistura se encontra confinada. A propagação só acontece nestas condições quando se aplica pré-tratamento térmico ao xerogel, sendo a velocidade da ordem de 200-300 m·s⁻¹ (com e sem adição de dispersante na mistura do Al). No confinamento aberto, os nanocompósitos à base de xerogel apresentaram velocidades até ~ 20 cm·s⁻¹, sem tratamento térmico, e até 12 m·s⁻¹, com tratamento térmico. Estes máximos foram obtidos em riquezas 3.4 e 1, respectivamente. Sem tratamento térmico e com riquezas até cerca de dois (intervalo que inclui as riquezas usadas no trabalho actual), as velocidades observadas nunca ultrapassaram 4 cm·s⁻¹. Ora, este valor é comparável ao obtido na combustão radial das misturas termite constituídas a seco (*vd.* Sec. 4.2.5).

De relembrar que as misturas TX106 e TX156 não foram sujeitas a pré-tratamento térmico antes dos testes de combustão, por questões de segurança (*vd.* Sec. 2.5.2).

A ignição da mistura TX106, em confinamento aço/PMMA e com massa volúmica relativa de 84.7 % TMD, foi tentada usando as misturas T100 ou T159 no canal de ignição. Em nenhum dos casos ocorreu a ignição da mistura TX106, queimando sempre apenas o material existente no canal de

ignição. Tentou-se, depois, promover a combustão da TX106 sem confinamento, colocando o pó solto sobre uma placa de PMMA. Verificou-se que a mistura queimava ligeiramente junto ao fio de ignição mas a combustão extinguiu-se nas imediações deste. Perante estes resultados, testou-se a mistura TX156, mais rica em alumínio, na perspectiva que o aumento do teor de alumínio iria fomentar a combustão. Esta mistura foi experimentada em confinamento PVC/PMMA e com massa volúmica relativa de 86.2 % TMD. Usou-se a mistura T159 no canal de ignição. Mais uma vez, a mistura obtida por química sol-gel não deflagrou, queimando só o material da mistura T159. Colocando a mistura sobre a placa de PMMA, em pó solto, a ignição foi conseguida. Apesar da combustão se ter autopropagado por todo o material, esta foi lenta, sem emissão de luz e acompanhada de um cheiro forte a substâncias orgânicas volatilizadas. Para medir a velocidade desta propagação, fizeram-se testes adicionais à mistura TX156. Construiu-se um paralelepípedo de material (largura: 0.5-1 cm; comprimento: 1.5 cm; altura: 2-3 mm) sobre a placa de PMMA e colocaram-se dois termopares no seio deste com uma distância conhecida. A ignição processou-se por descarga capacitiva sobre um fio resistivo de nícrómio introduzido no interior da mistura numa das extremidades do paralelepípedo. Realizaram-se cinco testes semelhantes, tendo a distância entre os termopares variado de 3 a 5 mm. As velocidades de propagação foram obtidas através da distância entre os termopares e do tempo decorrido entre o início do sinal dos termopares. Calcularam-se também as temperaturas máximas atingidas no registo de cada termopar. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 Velocidade média e temperaturas de combustão da mistura TX156 não confinada e não compactada.

Velocidade de combustão média (m·s ⁻¹)	Temperaturas máximas medidas pelo primeiro termopar (K)	Temperaturas máximas medidas pelo segundo termopar (K)
(4.2 ± 3.0) x 10 ⁻⁴	444-593	412-622

Conclui-se que a velocidade de combustão é duas ordens de magnitude mais baixa que a obtida na Sec. 4.2.5 com reagentes micrométricos misturados a seco. É ainda menor que a obtida por Plantier *et al.* (2005) para os nanocompósitos à base de xerogel sem tratamento térmico. A adição do alumínio antes da gelificação possibilitou um contacto mais íntimo entre os reagentes, mas, por outro lado, pode ter conduzido a má dispersão do metal na matriz do xerogel, pois verificou-se uma tendência daquele para sedimentar apesar da agitação no sistema. Esta observação experimental pode explicar, juntamente com a presença de impurezas orgânicas no xerogel (*vd.* Sec. 2.5.4), o mau desempenho destes nanocompósitos. Atendendo às baixas temperaturas atingidas na combustão (*vd.* Tabela 4.25), a ideia de combustão muito incompleta da mistura assume relevo. Menon *et al.* (2004) registou temperaturas de combustão da ordem de 4300 K em nanocompósitos energéticos nos quais um filme de alumínio se encontrava embutido numa matriz de nanofios de óxido de ferro (*vd.* Sec. 4.1.2), o que revela o potencial energético de nanocompósitos à base da termite Fe₂O₃/Al.

De modo a confirmar a combustão incipiente nos testes efectuados, analisaram-se os produtos da reacção por difracção de raios-X. A amostra, na forma de pó, dispersou-se num filme de silicone aplicado sobre um suporte de vidro, e analisou-se com as condições de operação apresentadas na Tabela 2.1. O difractograma obtido, com escala logarítmica na ordenada, encontra-se na Fig. 4.47. A atribuição de fases realizou-se recorrendo à base de dados *PDF2* (ICDD, 2000).

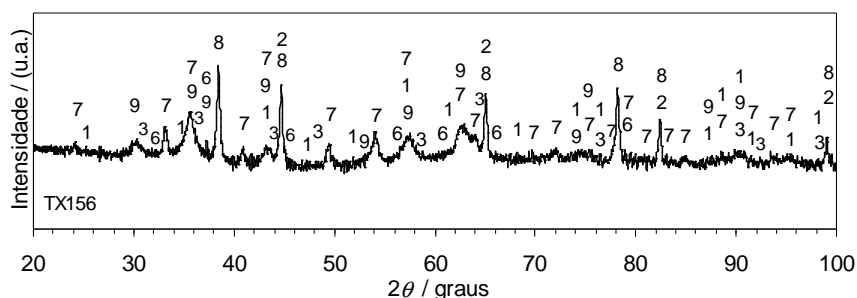


Figura 4.47 Diffractograma de raios-X dos produtos de combustão da mistura TX156.

1 – α - Al_2O_3 (10-0173); 2 – Fe (06-0696); 3 – FeAl_2O_4 (34-0192); 6 – $\text{Al}_{2,667}\text{O}_4$ (80-1385);
7 – α - Fe_2O_3 (33-0664); 8 – Al (04-0787); 9 – Fe_3O_4 (19-0629).

Verifica-se a dominância de reagentes não consumidos – óxidos de ferro e alumínio. Em geral, os produtos tinham um grau de cristalinidade baixo, notório pelos picos largos e baixos do diffractograma. Os picos do alumínio revelam uma cristalinidade superior à das restantes fases, como era de esperar devido ao tamanho micrométrico deste reagente. O óxido/hidróxido de ferro usado como reagente transformou-se em α - Fe_2O_3 por desidratação. De acordo com resultados da literatura (*vd. Sec. 2.5.1*), bastam temperaturas iguais ou superiores a ~ 400 - 500 K para este fenómeno ocorrer, o que é concordante com as temperaturas obtidas aqui (*vd. Tabela 4.25*). Os produtos intermédios da reacção FeAl_2O_4 e $\text{Al}_{2,667}\text{O}_4$ aparecem com intensidades reduzidas, surgindo o produto intermédio magnetite com maior preponderância. Isto comprova a ocorrência de uma reacção muito incipiente. Em consonância, os produtos finais α - Al_2O_3 e Fe foram detectados com baixa intensidade, sendo a presença de Fe mesmo incerta devido à sobreposição com os picos do alumínio.

Os resultados obtidos permitem concluir que o efeito de retardamento da combustão, pela presença das impurezas e, possivelmente, pela dispersão deficiente do alumínio durante a síntese, sobrepõem-se ao efeito de estímulo da combustão devido ao uso de óxido de ferro nanométrico. Sabe-se, de resultados preliminares não publicados, que o nanocompósito equivalente à mistura TX156 mas com base em aerogel conduz a uma melhoria pouco significativa da velocidade de combustão. Assim sendo, parece que um tipo de secagem mais eficiente, como a extracção por fluidos supercríticos, não traz muita vantagem em termos de remoção dos compostos orgânicos presentes nos nanocompósitos, o que se explica pela estrutura porosa complexa destes materiais, que dificulta a saída dos compostos nela apreendidos. O tratamento térmico não é a via mais adequada para remoção destes orgânicos porque, por um lado, promove o crescimento dos cristais nanométricos e, por outro lado, é uma opção pouco segura quando o alumínio já se encontra na matriz do xerogel ou aerogel. Por isso, pensa-se que a minimização dos compostos orgânicos passa por uma optimização do processo químico de síntese, adicionando menores quantidades de óxido de propileno ou de solvente ou substituindo estes compostos por outros quimicamente mais simples. Este pode ser um caminho a investigar num futuro próximo.

Referências

- Aldushin, A. P., Matkowsky, B. J., Schult, D. A., Shkadinskaya, G. V., Shkadinsky, K. G., Volpert, V. A., 1995a, "Porous Medium Combustion", in *Modeling in Combustion Science*, Buckmaster, J., Takeno, T. (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, pp.315-324.
- Analog Devices, 1999, *Monolithic Thermocouple Amplifiers with Cold Junction Compensation – AD594/AD595*, Analog Devices, Inc., Norwood.
- Babkin, V. S., Wierzba, I., Karim, G. A., 2003, "The Phenomenon of Energy Concentration in Combustion Waves and Its Applications", *Chemical Engineering Journal*, 91, pp.279-285.
- Babuk, V. A., Belov, V. P., Khodosov, V. V., Shelukhin, G. G., 1989, "Study of the Structure of Agglomerates with Combustion of Aluminized Mixed Condensed Systems", *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 24 (5), pp.552-556.
- Barzykin, V. V., 1992, "Initiation of SHS Processes", *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7), pp.909-918.
- Basset, D., Matteazzi, P., Miani, F., 1994, "Kinetic Effects in the Mechanically Activated Solid-State Reduction of Haematite", *Hyperfine Interactions*, 94, pp.2235-2238.
- Bentayeb, F. Z., Bouzabata, B., Alleg, S., 2000, "Mössbauer Study of the Annealing Effect on Low-Alloyed Steels", *Hyperfine Interactions*, 128, pp.375-380.
- Bessonov, L., 1977, *Electricidade Aplicada para Engenheiros*, 2ª Ed., Lopes da Silva Editora, Porto.
- Bickes, Jr., R. W., Grubelich, M. C., Wackerbarth, D. E., 1996, "A Low-Ignition Energy, SCB, Thermite Ignitor", in *Proc. of the 22nd International Pyrotechnics Seminar*, Fort Collins (CO), USA, July 15-19, 1996, IIT Research Institute, Chicago, pp.57-67.
- Borovinskaya, I. P., 1992, "Chemical Classes of the SHS Processes and Materials", *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7), pp.919-940.
- Botta, P. M., Aglietti, E. F., Porto López, J. M., 2002, "Mechanochemical Synthesis of Hercynite", *Materials Chemistry and Physics*, 76, pp.104-109.
- Campos, J., 1991, "Thermodynamic Calculation of Solid and Gas Combustion Pollutants Using Different Equations of State" in *Proc. of the 1st International Conference on Combustion Technologies for a Clean Environment*, Vilamoura, Portugal, September 3-6, 1991, Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, pp.30.4.1-30.4.11.
- Campos, J., Luz, P., Marques, C., 1990, *BKW-KHT-H9 Equation of State Calculations*, IEPG Portuguese Research Group Report on Progress of Technological Area 25 of Cooperative Technical Program 1, 1989-1990, Portugal.
- Cao, G., Concas, G., Corrias, A., Orrù, R., Paschina, G., Simoncini, B., Spano, G., 1997, "Investigation of the Reaction Between Fe₂O₃ and Al Accomplished by Ball Milling and Self-Propagating High-Temperatures Techniques", *Zeitschrift für Naturforschung*, 52a, pp.539-549.
- Carpenter, D. L., Davies, D. R., 1958, "The Variation with Temperature of the Explosibility Characteristics of Coal Dust Clouds Using Electric Spark Ignition", *Combustion and Flame*, 2 (1), pp.35-54.
-

- Carrillo-Heian, E. M., Graeve, O. A., Feng, A., Faghih, J. A., Munir, Z. A., 1999, "Modeling Studies of the Effect of Thermal and Electrical Conductivities and Relative Density of Field-Activated Self-Propagating Combustion Synthesis", *Journal of Materials Research*, 14 (5), pp.1949-1958.
- CERN, 2003, "Atlas Shielding: Shielding Disk JD", in *The ATLAS Experiment – The ATLAS Shielding Project*, <http://atlas.web.cern.ch/GROUPS/Shielding/jdmaterial.htm>, Dez. 2003.
- Chakraborty, S. P., Sharma, I. G., Bose, D. K., 1998, "A Study on the Preparation of Iron Aluminium Based Alloy by Aluminothermic Smelting Technique", *Journal of Alloys and Compounds*, 280, pp.255-261.
- Chakraborty, S. P., Sharma, I. G., Menon, P. R., Suri, A. K., 2003, "Preparation and Characterization of Iron Aluminide Based Intermetallic Alloy from Titaniferous Ore", *Journal of Alloys and Compounds*, 359, pp.159-168.
- Chakraborty, S. P., Sharma, I. G., Suri, A. K., Bose, D. K., 2001, "Studies on Preparation, Characterization and Evaluation of Properties of Fe₃Al-Based Intermetallic Alloy of Composition Fe-16Al-5.44Cr-1Nb-0.5C", *Journal of Materials Processing Technology*, 115, pp.413-422.
- Chase, Jr., M. W. (Ed.), 1998, "NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph 9 (Part I and Part II), pp.1-1951. Conteúdo acessível também em: NIST, 2005, *NIST Livro de Química na Web*, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, Nov. 2005.
- Chávez, L. E. G., 1988, "Aluminum Combustion Efficiency", in *Proc. of the 19th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, June 29 – July 1, 1988, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.69.1-69.17.
- Chernenko, E. V., Afanas'eva, L. F., Lebedeva, V. A., Rozenband, V. I., 1988, "Inflammability of Mixtures of Metal Oxides with Aluminum", *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 24 (6), pp.639-646.
- Chow, C. T. S., Mohler, J. H., 1987, "Thermal Ignition of Pyrotechnics with Lasers", in *Proc. of the 3^e Congrès International de Pyrotechnie du Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale et 12^e International Pyrotechnics Seminar*, Juan-les-Pins, France, Juin 8-12, 1987, Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale, Paris, pp.55-60.
- Clapsaddle, B. J., Zhao, L., Prentice, D., Pantoya, M. L., Gash, A. E., Satcher Jr., J. H., Shea, K. J., Simpson, R. L., 2005, "Formulation and Performance of Novel Energetic Nanocomposites and Gas Generators Prepared by Sol-Gel Methods", in *Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT combined with 32nd International Pyrotechnics Seminar*, Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.39.1-39.11.
- Concas, G., Corrias, A., Manca, E., Marongiu, G., Paschina, G., Spano, G., 1998, "An X-ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy Study of the Reaction Between Hematite and Aluminum Activated by Ball Milling", *Zeitschrift für Naturforschung*, 53a, pp.239-244.
- Conkling, J. A., 1985, *Chemistry of Pyrotechnics: Basic Principles and Theory*, Marcel Dekker, New York.
- Conkling, J. A., 1996, "Pyrotechnics", in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 20, 4th Ed., Howe-Grant, M., Kroschwitz, J. I. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, pp.680-697.
- Crider, J. F., 1982, "Self-Propagating High Temperature Synthesis – A Soviet Method for Producing Ceramic Materials", *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, 3 (9-10), pp.519-528.
-

- Croarkin, M. C., Guthrie, W. F., Burns, G. W., Kaeser, M., Strouse, G. F., 1993, "Revised Thermocouple Reference Tables: Type C Reference Tables", in *NIST Monograph 175: Temperature-Electromotive Force Reference Functions and Tables for the Letter-Designated Thermocouple Types Based on the ITS-90*, NIST – National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.
- Cuadrado-Laborde, C., Damonte, L. C., Mendoza-Zélis, L., 2001, "Mechanochemical Reactions in Fe₂O₃-M (M: Al, Ti)", *Hyperfine Interactions*, 131, pp.131-140.
- Cuadrado-Laborde, C., Damonte, L. C., Mendoza-Zélis, L., Socolovsky, L. M., Torriani, I.L., 2004, "Magnetic Characterization of the Mechanically Induced Thermite Reaction Between Fe₂O₃ and Al", *Physica B*, 354 (1-4), pp.125-128.
- Dahotre, N. B., Nayak, S., 2005, "Nanocoatings for Engine Application", *Surface & Coatings Technology*, 194, pp.58-67.
- Deevi, S. C., Sikka, V. K., 1996, "Nickel and Iron Aluminides: an Overview on Properties, Processing, and Applications", *Intermetallics*, 4, pp.357-375.
- Deevi, S. C., Sikka, V. K., Swindeman, C. J., Seals, R. D., 1997, "Application of Reaction Synthesis Principles to Thermal Spray Coatings", *Journal of Materials Science*, 32, pp.3315-3325.
- Dong, Y., Yan, D., He, J., Li, X., Feng, W., Liu, H., 2004, "Studies on Composite Coatings Prepared by Plasma Spraying Fe₂O₃-Al Self- Reaction Composite Powders", *Surface and Coatings Technology*, 179, pp.223-228.
- Dreizen, E. L., Schoenitz, M., Shoshin, Y. L., Trunov, M. A., 2005, "Highly-Energetic Nanocomposite Powders Produced by Arrested Reactive Milling", in *Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT combined with 32nd International Pyrotechnics Seminar*, Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.138.1-138.12.
- Dumenko, V., 2001, *Pyrotechnical Charge for Detonators*, United States Patent No. US 6227116 B1.
- Dunmead, S. D., Munir, Z. A., Holt, J. B., 1992a, "Temperature Profile Analysis in Combustion Synthesis: I, Theory and Background", *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (1), pp.175-179.
- Dunmead, S. D., Munir, Z. A., Holt, J. B., 1992b, "Temperature Profile Analysis in Combustion Synthesis: II, Experimental Observations", *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (1), pp.180-188.
- Durães, L., 1999, *Simulação e Análise de Sistemas Gasosos Decorrentes da Decomposição de Materiais Energéticos*, Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Durães, L., Andrade-Campos, A., Portugal, A., Campos, J., Weiser, V., 2006b, "Iron Oxide/Aluminum Combustion – Theoretical Predictions, Experimental Results and Spectroscopic Measurements", in *Proc. of the 37th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, June 27-30, 2006, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.115.1-115.15.
- Durães, L., Campos, J., Góis, J. C., 1996, "New Equation of State for the Detonation Products of Explosives", in *Shock Compression of Condensed Matter-1995*, Schmidt, S. C., Tao, W. C. (Eds.), Vol. 370 (Part. 1) of *AIP Conference Proceedings Series*, The American Institute of Physics, Woodbury (NY), USA, pp.385-388.
- Durães, L., Campos, J., Portugal, A., 2000, "Thermodynamical Prediction of Combustion and Detonation Properties Using Modified THOR Code", in *Proc. of the 31st International Annual Conference of ICT*,
-

- Karlsruhe, Germany, June 27-30, 2000, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.129.1-129.14.
- Durães, L., Campos, J., Portugal, A., 2005b, “Radial Combustion of Iron Oxide/Aluminum Thermite Mixtures: Effect of Thermal Properties of Confinement”, in *Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT and 32nd International Pyrotechnics Seminar*, Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.32.1-32.12.
- Durães, L., Campos, J., Portugal, A., 2006a, “Radial Combustion Propagation in Iron(III) Oxide/Aluminum Thermite Mixtures”, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 31 (1), pp.42-49.
- Durães, L., Costa, B. F. O., Santos, R., Correia, A., Campos, J., Portugal, A., 2007, “Fe₂O₃/Aluminum Thermite Reaction Intermediate and Final Products Characterization”, *Materials Science and Engineering A*, 465 (1-2), pp.199-210
- Durães, L., Morgado, J., Campos, J., Portugal, A., 2004, “Iron Oxide/Aluminum Combustion on Radial Geometry”, in *Proc. of the 35th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, June 29 – July 2, 2004, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.152.1-152.16.
- Eckl, W., Eisenreich, N., Liehmann, W., Schneider, H., Weiser, V., 1994, “Emission Spectroscopy and Pyrometry of Propellant Flames and Rocket Plumes”, in *Non-Intrusive Combustion Diagnostics*, Kuo, K. K., Parr, T. P. (Eds.), Begell House Inc., New York, pp.253-254.
- Figueiredo, A. R., Costa, J. J., Raimundo, A. M. M., 1993, *Transmissão de Calor*, Vol. I, Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Fischer, S. H., Grubelich, M. C., 1998, “Theoretical Energy Release of Thermites, Intermetallics, and Combustible Metals”, in *Proc. of the 24th International Pyrotechnics Seminar*, Monterey (CA), USA, July 27-31, 1998, International Pyrotechnics Seminars USA, IIT Research Institute, Chicago, pp.231-286.
- Frolov, Y. V., 2000a, “Combustion of Heterogeneous Condensed Systems”, in *Proc. of the 27th International Pyrotechnics Seminar*, Grand Junction (CO), USA, July 16-21, 2000, International Pyrotechnics Seminars USA, IIT Research Institute, Chicago, pp.463-484.
- Frolov, Y. V., 2000b, “Some Phenomenological Aspects of Heterogeneous Combustion of Condensed Systems”, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 25 (4), pp.161-167.
- Frolov, Y. V., Nikolsky, B. E., Pivkina, A. N., 1991, “The Structure of Solid Mixtures and the Combustion Wave”, in *Proc. of the 16th International Pyrotechnics Seminar*, Jönköping, Sweden, June 24-28, 1991, Sektionen för Detonik och Förbränning, The Swedish National Committee for Mechanics, The Royal Swedish Academy of Sciences, pp.651-664.
- Frolov, Y. V., Pivkina, A. N., 1993, “Structure and Combustion of Heterogeneous Condensed Systems”, in *Proc. du 5e Congrès International de Pyrotechnie du Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale – EUROPYRO93*, Strasbourg, Juin 6-11, 2003, Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale, pp.149-154.
- Frolov, Y. V., Pivkina, A. N., Aleshin, V. V., Emelyanov, M. V., Varyenykh, N. M., 2000, “Combustion of Thermite Systems: Structure, Analysis and Modeling”, in *Proc. of the 27th International Pyrotechnics Seminar*, Grand Junction (CO), USA, July 16-21, 2000, International Pyrotechnics Seminars USA, IIT Research Institute, Chicago, pp.493-512.
-

- Gaffet, E., Bernard, F., Niepce, J.-C., Charlot, F., Gras, C., Le Caër, G., Guichard, J.-L., Delcroix, P., Mocellin, A., Tillement, O., 1999, "Some Recent Developments in Mechanical Activation and Mechanochemistry", *Journal of Materials Chemistry*, 9, pp.305-314.
- Gao, Z. Q., Fultz, B., "Transient B32-Like Order during the Early Stages of Ordering in Undercooled Fe₃Al", *Philosophical Magazine B*, 67 (6), pp.787-800.
- Gash, A. E., Simpson, R. L., Tillotson, T. M., Satcher, J. H., Hrubesh, L. W., 2000, "Making Nanostructured Pyrotechnics in a Beaker", in *Proc. of the 27th International Pyrotechnics Seminar*, Grand Junction (CO), USA, July 16-21, 2000, International Pyrotechnics Seminars USA, IIT Research Institute, Chicago, pp.41-53.
- Goldschmidt, H. J., 1967, *Interstitial Alloys*, Butterworths, London.
- Goodfellow, 2006a, "Material Information: Stainless Steel – AISI 304", in *Goodfellow Catalogue*, <http://www.goodfellow.com/csp/active/static/A/FE22.HTML>, Out. 2006.
- Goodfellow, 2006b, "Polymethylmethacrylate (PMMA, Acrylic): Material Information", in *Goodfellow Catalogue*, <http://www.goodfellow.com/csp/active/static/A/Polyvinylchloride - Unplasticized.HTML>, Out. 2006.
- Goodfellow, 2006c, "Polyvinylchloride – Unplasticized (UPVC): Material Information", in *Goodfellow Catalogue*, <http://www.goodfellow.com/csp/active/static/A/Polyvinylchloride - Unplasticized.HTML>, Out. 2006.
- Goya, G. F., Rechenberg, H. R., 2000, "Mechanochemistry of Intermetallic Fe_{100-x}Al_x Obtained by Reduction of Al/Fe₂O₃ Composite", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12, pp.10579-10590.
- Grandjean, F., Gérard, A., 1976, "Study by Mössbauer Spectroscopy of the Series of Perovskite Carbides M₃M'C with M = Fe or Mn, and M' = Al, Ga, Ge, Zn, Sn", *Journal of Physics F: Metal Physics*, 6 (3), pp.451-467.
- Greenwood, N. N., Gibb, T. C., 1971, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, New York.
- Guichard, J. L., Tillement, O., Mocellin, A., 1997, "Preparation and Characterization of Alumina-Iron Cermets by Hot-Pressing of Nanocomposite Powders", *Journal of Materials Science*, 32, pp.4513-4521.
- Halcomb, D. L., Mohler, J. H., 1990, *High- and Low-Temperature-Stable Thermite Composition for Producing High-Pressure, High-Velocity Gases*, United States Patent No. 4963203.
- Herzberg, G., 1950a, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, D. van Nostrand Company Inc., Princeton.
- Herzberg, G., 1950b, *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Spectra of Polyatomic Molecules*, D. van Nostrand Company Inc., Princeton.
- Heuzé, O., 1985, *Contribution au Calcul des Caractéristiques de Détonation des Substances Explosives Gazeuses ou Condensées*, Thèse Doctorale, L'U.E.R., École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, Poitiers.
- Heuzé, O., 1986, "Equations of State of Detonation Products: Influence of the Repulsive Intermolecular Potential", *Physical Review*, 34 (1), pp.428-432.
-

- Heuzé, O., 1989, *Cálculo Numérico das Propriedades das Misturas Gasosas em Equilíbrio Termodinâmico*, Secção Autónoma de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Heuzé, O., Presles, H.-N., Bauer, P., 1985, "Computation of Chemical Equilibria", *Journal of Chemical Physics*, 83 (9), pp.4734-4735.
- Heuzé, O., Presles, H.-N., Bauer, P., 1987, "Quatuor: A Thermochemical Code for Computing Thermodynamic Properties of Detonation and Combustion Products", in *Proc. du 3^e Congrès International de Pyrotechnie du Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale et 12^e International Pyrotechnics Seminar*, Juan-les-Pins, Juin 8-12, 1987, Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale, pp.91-96.
- HP, 1996, *HP 34810 B Benchlink Scope Software*, v. 1.5, Hewlett-Packard Company, Palo Alto.
- Hughes, E., 1972, *Electrical Technology*, 4th Ed., Longman, London.
- ICDD, 2000, *ICDD PDF2 Database*, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore.
- ICT, 1994, *Database of Thermochemical Data*, v. 15-06-94, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen).
- Ivleva, T. P., 2004, "Spiral Mode of Combustion of a Disk", *Doklady Physical Chemistry*, 390 (4-6), pp.135-138.
- Ivleva, T. P., Merzhanov, A. G., 2001b, "Three-Dimensional Modeling of Solid-Flame Chaos", *Doklady Physical Chemistry*, 381 (1-3), pp.259-262.
- Ivleva, T. P., Merzhanov, A. G., 2003a, "Concepts of Solid-Flame Propagation Modes", *Doklady Physical Chemistry*, 391 (1-3), pp.171-173.
- Ivleva, T. P., Merzhanov, A. G., 2003b, "Three-Dimensional Modes of Unsteady Solid-Flame Combustion", *Chaos*, 13 (1), pp.80-86.
- Jarman, D., Prinse, W., Bouma, R., 2003, "Electrostatic Discharge Initiation of CL-20 : Effect of Discharge Time and Spark Energy", in *Proc. of the 34th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, June 24-27, 2003, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.71.1-71.11.
- Jones, E. B., 1974, *Instrument Technology*, Vol. 1, 3rd Ed., Newnes-Butterworths, London.
- Kallio, M., Ruuskanen, P., Mäki, J., Pöyliö, E., Lähteenmäki, S., 2000, "Use of the Aluminothermic Reaction in the Treatment of Steel Industry By-Products", *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 8 (2), pp.87-92.
- Kattner, U. R., 1990, "Al-Fe (Aluminum-Iron)", in *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1, 2nd Ed., Massalsky, T., Okamoto, H., Subramanian, P., Kacprzak, L. (Eds.), American Society for Metals International, Materials Park (OH), USA, pp.147-149.
- Kraeutle, K. J., 1980, "The Development and Application of Test Methods for the Quality Control of Aluminum Powders Used in Solid Propellants", in *Proc. of the Internationale Jahrestagung 1980 – Mess- und Prüfmethoden für Treib- und Sprengstoffe*, Karlsruhe, Germany, June 25-27, 1980, Fraunhofer-Institut für Treib- und Explosivstoffe, Pfinztal (Berghausen), pp.377-398.
-

- Kuphaldt, T. R. (Ed.), 2003, "DC", Vol. I of *All About Circuits*, http://www.allaboutcircuits.com/Vol_1/, Mar. 2005, Cap. 12.
- Lanema, 2004a, "Plásticos de Uso Geral: Propriedades", in *Plásticos Técnicos*, <http://www.lanema.pt>, Nov. 2004.
- Lanema, 2004b, "Plásticos de Uso Geral: PVC (Polyvinylchloride)", in *Plásticos Técnicos*, <http://www.lanema.pt>, Nov. 2004.
- Lee, R. J., 1998, "Ignition in Solid Energetic Materials due to Electrical Discharge", in *Proc. of the 11th International Detonation Symposium*, Snowmass Village (CO), USA, August 31 – September 4, 1998, International Detonation Symposium Organization, Indian Head Division of Naval Surface Warfare Center, Indian Head, pp.371-377.
- Lesoille, M. R., Gielen, P. M., 1970, "The Order-Disorder Transformation in Fe₃Al Alloys", *Physica Status Solidi*, 37, pp.127-139.
- Lihmann, J.-M., Chermant, J.-L., 1995, "Self-Propagating High Temperature Synthesis: an Overview", *Annales de Chimie*, 20, pp.93-110.
- Ludwig, C. B., Malkmus, W., Reardon, J. E., Thomson, J. A. L., 1973, *Handbook of Infrared Radiation from Combustion Gases*, NASA SP-30980, Goulard R., Thomson, J. A. L. (Eds.), NASA, Washington, D.C.
- Luss, D., 1990, "Reaction Engineering of Advanced Ceramic Materials", *Chemical Engineering Science*, 45 (8), pp.1979-1999.
- Maity, P. C., Chakraborty, P. N., Panigrahi, S. C., 1997, "Preparation of Al-Al₂O₃ in-Situ Particle Composites by Addition of Fe₂O₃ Particles to Pure Al Melt", *Journal of Materials Science Letters*, 16, pp.1224-1226.
- Makino, A., 2001, "Fundamental Aspects of the Heterogeneous Flame in the Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Process", *Progress in Energy and Combustion Science*, 27, pp.1-74.
- Mantell, C. L. (Ed.), 1958, *Engineering Materials Handbook*, McGraw-Hill, New York.
- Margolis, S. B., 1991, "The Transition to Nonsteady Deflagration in Gasless Combustion", *Progress in Energy and Combustion Science*, 17, pp.135-162.
- Matkowsky, B. J., Volpert, V., 1994, "Spiral Gasless Condensed Phase Combustion", *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 54 (1), pp.132-146.
- Matteazzi, P., Alcalà, M., 1997, "Mechanosynthesis of Fe/Al₂O₃ and FeCr/Al₂O₃ Nanocomposites Powders Fabrication", *Materials Science and Engineering A*, 230, pp.161-170.
- Matteazzi, P., Le Caër, G., 1991, "Mechanochemical Reduction of Hematite by Room Temperature Ball Milling", *Hyperfine Interactions*, 68, pp.177-180.
- Matteazzi, P., Le Caër, G., 1992, "Synthesis of Nanocrystalline Alumina-Metal Composites by Room-Temperature Ball-Milling of Metal Oxides and Aluminum", *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (10), pp.2749-2755.
- Matteazzi, P., Le Caër, G., Mocellin, A., 1997, "Synthesis of Nanostructured Materials by Mechanical Alloying", *Ceramics International*, 23, pp.39-44.
-

- McCammon, C., 1995, "Mössbauer Spectroscopy of Minerals", in *Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants*, Ahrens, T. J. (Ed.), American Geophysical Union, Washington, D.C., pp.332-347.
- Mei, J., Haldearn, R. D., Xiao, P., 1999, "Mechanisms of the Aluminum-Iron Oxide Thermite Reaction", *Scripta Materialia*, 41 (5), pp.541-548.
- Mendham, J., Denney, R. C., Barnes, J. D., Thomas, M., 2002, *Vogel: Análise Química Quantitativa*, 6ª Ed., LTC Editora, Rio de Janeiro.
- Menon, L., Patibandla, S., Bhargava Ram, K., Shkuratov, S. I., Aurongzeb, D., Holtz, M., Berg, J., Yun, J., Temkin, H., 2004, "Ignition Studies of Al/Fe₂O₃ Energetic Nanocomposites", *Applied Physics Letters*, 84 (23), pp.4735-4737.
- Merzhanov, A. G., 1980, "Combustion Processes in Chemical Reaction Engineering", *International Chemical Engineering*, 20 (1), pp.150-171.
- Merzhanov, A. G., 1990, "Structural Aspects of the Flame Propagation Theory", *Pure and Applied Chemistry*, 62 (5), pp.861-875.
- Merzhanov, A. G., 1993a, "Combustion Processes that Synthesize Materials", in *International Conference on Advances in Materials and Processing Technology – AMPT93*, Dublin, Ireland, August 24-27.
- Merzhanov, A. G., 1993b, "Fluid Flow Phenomena in Self-Propagating High-Temperature Synthesis", in *Proc of the 14th International Colloquium on Dynamics of Explosions and Reactive Systems – ICDERS*, Vol. I, Coimbra, Portugal, August 1-6, 1993, University of Coimbra, Coimbra, pp.1-29.
- Merzhanov, A. G., 1994, "Pyrotechnical Aspects of Self-Propagating High-Temperature Synthesis", in *20th International Pyrotechnics Seminar*, Colorado Springs (CO), USA, July 25-29.
- Merzhanov, A. G., 1997, "Fundamentals, Achievements, and Perspectives for Development of Solid-Flame Combustion", *Russian Chemical Bulletin*, 46 (1), pp.1-27.
- Merzhanov, A. G., Rogachev, A. S., 1992, "Structural Macrokinetics of SHS Processes", *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7), pp.941-953.
- Merzhanov, A. G., Sytshev, A. E. (Eds.), 2001, *About Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, <http://www.ism.ac.ru/handbook/shsf.htm>, Out. 2006.
- Miagkov, V. G., Polyakova, K. P., Bondarenko, G. N., Polyakov, V. V., 2003, "Granular Fe-Al₂O₃ Films Prepared by Self-Propagating High Temperature Synthesis", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 258-259, pp.358-360.
- Microsoft, 2001, *Windows Movie Maker*, v. 5.1, Microsoft Corporation, Redmond.
- Montgomery, D. C., 2001, *Design and Analysis of Experiments*, 5th Ed., John Wiley & Sons, New York.
- Moore, J. J., Feng, H. J., 1995a, "Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part I. Reaction Parameters", *Progress in Materials Science*, 39, pp.243-273.
- Moore, J. J., Feng, H. J., 1995b, "Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part II. Classification, Applications and Modelling", *Progress in Materials Science*, 39, pp.275-316.
-

- Morgado, J., Durães, L., Campos, J., Portugal, A., 2004, "Iron Oxide/Aluminum Fast Thermite Reaction", in *Shock Compression of Condensed Matter-2003*, Furnish, M. D., Gupta, Y. M., Forbes, J. W. (Eds.), Vol. 706 of *AIP Conference Proceedings Series*, The American Institute of Physics, Woodbury (NY), USA, pp.871-874.
- Morterra, C., Magnacca, G., 1996, "A Case Study: Surface Chemistry and Surface Structure of Catalytic Aluminas, as Studied by Vibrational Spectroscopy of Adsorbed Species", *Catalysis Today*, 27, pp.497-532.
- Mossino, P., 2004, "Some Aspects in Self-Propagating High-Temperature Synthesis", *Ceramics International*, 30, pp.311-332.
- Mukasyan, A. S., Hwang, S., Sytchev, A. E., Rogachev, A. S., Merzhanov, A. G., Varma, A., 1996, "Combustion Wave Microstructure in Heterogeneous Gasless Systems", *Combustion Science and Technology*, 115, pp.335-353.
- Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., Varma, A., 1999, "Mechanisms of Reaction Wave Propagation during Combustion Synthesis of Advanced Materials", *Chemical Engineering Science*, 54, pp.3357-3367.
- Munir, Z. A., 2000a, "Modeling and Experimental Studies on the Effect of Thermophysical Properties on Field-Activated Combustion Synthesis Reactions", *Pure and Applied Chemistry*, 72 (11), pp.2177-2186.
- Munir, Z. A., 2000b, "The Effect of External Electric Fields on the Nature and Properties of Materials Synthesized by Self-Propagating Combustion", *Materials Science and Engineering A*, 287, pp.125-137.
- Murad, E., 1998, "The Characterization of Soils, Clays, and Clay Firing Products", *Hyperfine Interactions*, 111, pp.251-259.
- NASA, 2003, *NASA Thermo Build Interactive Tool*, <http://cea.grc.nasa.gov>, Jul. 2003.
- Nayak, S., Riester, L., Meyer, H. M., Dahotre, N. B., 2003, "Micromechanical Properties of a Laser-Induced Iron Oxide-Aluminum Matrix Composite Coating", *Journal of Materials Research*, 18 (4), pp.833-839.
- Novozhilov, B. V., 1992, "Non-Linear SHS Phenomena: Experiment, Theory, Numerical Modelling", *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7), pp.955-964.
- Odawara, O., Ikeuchi, J., 1986, "Vacuum Centrifugal-Thermite Process for Producing Ceramic-Lined-Pipes", *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (4) pp.C-85-C-86.
- Orrù, R., Cincotti, A., Cao, G., Munir, Z. A., 2001, "Mechanistic Investigation of Field-Activated Self-Propagating Reactions: Experimental and Modeling Studies", *Chemical Engineering Science*, 56, pp.683-692.
- Orrù, R., Sannia, M., Cincotti, A., Cao, G., 1999, "Treatment and Recycling of Zinc Hydrometallurgical Wastes by Self-Propagating Reactions", *Chemical Engineering Science*, 54, pp.3053-3061.
- Orrù, R., Simoncini, B., Carta, D., Cao, G., 1997a, "On the Mechanism of Structure and Product Formation in Self-Propagating Thermite Reactions", *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 6 (1), pp.15-27.
- Orrù, R., Simoncini, B., Viridis, P. F., Cao, G., 1996a, "Computer-Aided Manufacturing of Centrifugal SHS Coatings", *Computers and Chemical Engineering*, 20 (Suppl. 2), pp.S1185-S1190.
-

- Orrù, R., Simoncini, B., Viridis, P. F., Cao, G., 1996b, "Mechanism of Structure Formation in Self-Propagating Thermite Reactions: Comparison Between Alumina and Silica Additives in the Starting Mixture", *Metallurgical Science and Technology*, 14 (2), pp.69-77.
- Orrù, R., Simoncini, B., Viridis, P. F., Cao, G., 1997b, "Self-Propagating Thermite Reactions: Effect of Alumina and Silica in the Starting Mixture on the Structure of the Final Products", *Metallurgical Science and Technology*, 15 (1), pp.31-38.
- Orrù, R., Simoncini, B., Viridis, P. F., Cao, G., 1998, "Mechanism of Structure Formation in Self-Propagating Thermite Reactions: the Case of Alumina as Diluent", *Chemical Engineering Communications*, 163, pp.23-35.
- Osswald, T. A., Menges, G., 1995, *Materials Science of Polymers for Engineers*, Hanser Publishers & Hanser/Gardner Publications, Munich & New York.
- Pampuch, R., 1999, "Advanced HT Ceramic Materials via Solid Combustion", *Journal of the European Ceramic Society*, 19, pp.2395-2404.
- Paulik, F., 1995, *Special Trends in Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, Chichester.
- Philips, 1994, *PC-APD DOS Y2K UPD* (includi: *PW1973/42 X'Menu APD LTU DOS*, v. 2.2, *PW1876/42 PC Identify APD LTU DOS*, v. 1.0i, *PW1877/42 Quantitative APD LTU DOS*, v. 3.6i), Philips Analytical, Almelo.
- Plantier, K. B., Pantoya M. L., Gash, A. E., 2005, "Combustion Wave Speeds of Nanocomposite Al/Fe₂O₃: the Effects of Fe₂O₃ Particle Synthesis Technique", *Combustion and Flame*, 140 (4), pp.299-309.
- Porcu, M., Orrù, R., Cao, G., 2004, "On the Use of Industrial Scraps for the Treatment of Zinc Hydrometallurgical Wastes by Self-Propagating Reactions", *Chemical Engineering Journal*, 99, pp.247-256.
- Rogachev, A. S., Mukasyan, A. S., Varma, A., 1999, "Microstructure of Self-Propagating Waves of Exothermal Reactions in Heterogeneous Media", *Doklady Physical Chemistry*, 366 (4-6), pp.173-176.
- Rogachev, A. S., Shugaev, V. A., Kachelmyer, C. R., Varma, A., 1994, "Mechanisms of Structure Formation during Combustion Synthesis of Materials", *Chemical Engineering Science*, 49 (24B), pp.4949-4958.
- Rossiter, M. J., 1965, "The Mössbauer Spectra of Some Spinel Oxides Containing Iron", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 26 (4), pp.775-779.
- Sakai, Y., Ohshita, K., Kubo, M. K., Yonezawa, C., Matsue, H., Sawahata, H., Ito, Y., Iwama, S., 1999, "Mössbauer Characterization and Prompt Gamma-Ray Analysis of the Products of Thermite Reactions", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 239 (2), pp.263-266.
- Sandén, R., 1998, "Characterization of Electro-Exploded Aluminum", in *Proc. of the 29th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, June 30 – July 3, 1998, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.77.1-77.10.
- Sanin, V. N., Silyakov, S. L., Yukhvid, V. I., 1992, "Models of Combustion of Heterogeneous Melting Systems in a Long Channel", *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 1 (2), pp.191-196.
- Sannia, M., Orrù, R., Concas, A., Cao, G., 2001, "Self-Propagating Reactions for Environmental Protection: Remarks on the Treatment and Recycling of Zinc Hydrometallurgical Wastes", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, pp.801-807.
-

- Sarkar, S., Bansal, C., 2002, "Atomic Disorder-Order Phase Transformation in Nanocrystalline Fe-Al", *Journal of Alloys and Compounds*, 334, pp.135-142.
- Schicker, S., García, D. E., Bruhn, J., Janssen, R., Claussen, N., 1998, "Reaction Synthesized Al₂O₃-Based Intermetallic Composites", *Acta Materialia*, 46 (7), pp.2485-2492.
- Schunck, M., 1983b, "Properties of Solids: Emissivity of Solids", in *Heat Exchanger Design Handbook, 5 – Physical Properties*, Schlünder, E. U., Bell, K. J., Chisholm, D., Hewitt, G. F., Schmidt, F. W., Spalding, D. B., Taborek, J., Žukauskas, A., Gnielinsky, V. (Eds.), Hemisphere Publishing Corporation, Washington, pp.5.4.4-1-5.4.4-7.
- Schwertmann, U., Murad, E., 1990, "The Influence of Aluminum on Iron Oxides: XIV. Al-Substituted Magnetites Synthesized at Ambient Temperatures", *Clays and Clay Minerals*, 38 (2), pp.196-202.
- Sedoi, V. S., Ivanov, Y. F., Osmonoliev, M. N., 2003, "Study of Ultra-Fine Powders Produced by the Exploding Wire Method", in *Proc. of the 34th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, June 24-27, 2003, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.145.1-145.13.
- Septyarskii, B. S., Vaganova, N. I., 2000, "Convective Mode of Propagation of the Reaction Zone: A New Mechanism of Combustion in "Gasless" Systems", *Doklady Physical Chemistry*, 375 (4-6), pp.254-257.
- Shabashov, V. A., Litvinov, A. V., Mukoseev, A. G., Sagaradze, V. V., Desyatkov, D. V., Pilyugin, V. P., Sagaradze, I. V., Vildanova, N. F., 2003, "Phase Transformations in Iron Oxide-Metal Systems during Intensive Plastic Deformation", *Materials Science and Engineering A*, 361, pp.136-146.
- Shabashov, V. A., Sagaradze, V. V., Litvinov, A. V., Mukoseev, A. G., Vildanova, N. F., 2005, "Mechanical Synthesis in the Iron Oxide-Metal System", *Materials Science and Engineering A*, 392, pp.62-72.
- Shteinberg, A. S., Knyazik, V. A., 1992, "Macrokinetics of High-Temperature Heterogeneous Reactions: SHS Aspects", *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7), pp.965-976.
- Smallwood, J. M., 1991, "Electrical Discharge Ignition of Powders", in *Proc. of the 16th International Pyrotechnics Seminar*, Jönköping, Sweden, June 24-28, 1991, Sektionen för Detonik och Förbränning, The Swedish National Committee for Mechanics, The Royal Swedish Academy of Sciences, pp.501-513.
- Speyer, R. F., 1994, *Thermal Analysis of Materials*, Marcel Dekker, New York.
- Staley, J. T., Haupin, W., 1992, "Aluminum and Aluminum Alloys", in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 2, 4th Ed., Howe-Grant, M., Kroschwitz, J. I. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, pp.185-251.
- Statsoft, 2003, *STATISTICA 6*, v. 6.1 Series 0403, Statsoft Inc., Tulsa.
- Takacs, L., 1998, "Solid State Reactions Induced by Ball Milling", *Hyperfine Interactions*, 111, pp.245-250.
- Takacs, L., 2002, "Self-Sustained Reactions Induced by Ball Milling", *Progress in Materials Science*, 47, pp.355-414.
- Tepper, F., Ivanov, G., Lerner, M., Davidovich, V., 1998, "Energetic Formulations from Nanosize Metal Powders", in *Proc. of the 24th International Pyrotechnics Seminar*, Monterey (CA), USA, July 27-31, 1998, International Pyrotechnics Seminars USA, IIT Research Institute, Chicago, pp.519-530.
-

- Tillotson, T. M., Gash, A. E., Simpson, R. L., Hrubesh, L. W., Satcher Jr., J. H., Poco, J. F., 2001, "Nanostructured Energetic Materials Using Sol-Gel Methodologies", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285, pp.338-345.
- Travitzky, N., Kumar, P., Sandhage, K. H., Janssen, R., Claussen, N., 2003, "Rapid Synthesis of Al₂O₃ Reinforced Fe-Cr-Ni Composites", *Materials Science and Engineering A*, 344, pp.245-252.
- Tubalov, N. P., Lebedeva, O. A., Vereshchagin, V. I., 2003, "Porous Composite Ceramic Materials Produced by a Self-Propagating High-Temperature Synthesis in the Fe₂O₃-Al₂O₃-Al System", *Refractories and Industrial Ceramics*, 44 (5), pp.343-345.
- van der Heijden, A. E. D. M., Bouma, R. H. B., Carton, E. P., Martinez Pacheco, M., Meuken, B., Webb, R., Zevenbergen, J. F., 2006, "Processing, Application and Characterization of (Ultra)Fine and Nanometric Materials in Energetic Compositions", in *Shock Compression of Condensed Matter-2005*, Part 2, Furnish, M. D., Elert, M. L., Russell, T. P., White, C. T. (Eds.), Vol. 845 of *AIP Conference Proceedings Series*, The American Institute of Physics, Woodbury (NY), USA, pp.1121-1124.
- Varma, A., 2001, "Combustion Synthesis of Advanced Materials", *Chemical Engineering Education*, 35 (1), pp.14-21.
- Varma, A., Lebrat, J.-P., 1992, "Combustion Synthesis of Advanced Materials", *Chemical Engineering Science*, 47 (9-11), pp.2179-2194.
- Varma, A., Mukasyan, A. S., Hwang, S., 2001, "Dynamics of Self-Propagating Reactions in Heterogeneous Media: Experiments and Model", *Chemical Engineering Science*, 56, pp.1459-1466.
- Varma, A., Rogachev, A. S., Mukasyan, A. S., Hwang, S., 1998, "Complex Behaviour of Self-Propagating Reaction Waves in Heterogeneous Media", *Proc. of the National Academy of Sciences USA*, 95, pp.11053-11058.
- Wade, K., Banister, A. J., 1973, "Aluminium, Gallium, Indium and Thallium", in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Bailar, J. C., Emeléus, H. J., Nyholm, R., Trotman-Dickenson, A. F. (Eds.), Pergamon Press, Oxford, pp.993-1064.
- Wang, L. L., Munir, Z. A., Maximov, Y. M., 1993, "Thermite Reactions: their Utilization in the Synthesis and Processing of Materials", *Journal of Materials Science*, 28, pp.3693-3708.
- Wang, S., Liang, K., Zhang, X., Li, H., Gu, S., 2002, "Analysis of the Aluminothermic Reaction Process", *Key Engineering Materials*, 224-226, pp.745-748.
- Weiser, V., Eisenreich, N., 2005, "Fast Emission Spectroscopy for a Better Understanding of Pyrotechnic Combustion Behavior", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 30 (1), pp.67-78.
- Widlund, T., 1991, "An Attempt to Calculate the Burning Rates of Pyrotechnical Compositions", in *Proc. of the 16th International Pyrotechnics Seminar*, Jönköping, Sweden, June 24-28, 1991, Sektionen för Detonik och Förbränning, The Swedish National Committee for Mechanics, The Royal Swedish Academy of Sciences, pp.651-664.
- Wightman, E. J., 1972, *Instrumentation in Process Control*, Butterworths, London.
- Wikimedia, 2006, "Faraday Cage", in *Wikipedia*, http://en.wikipedia.org/wiki/Faraday_cage, Nov. 2006.
-

-
- Wriedt, H. A., 1990, "Fe-O (Iron-Oxygen)", in *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 2, 2nd Ed., Massalsky, T., Okamoto, H., Subramanian, P., Kacprzak, L. (Eds.), American Society for Metals International, Materials Park (OH), USA, pp.1739-1744.
- Yang, J., La, P., Liu, W., Hao, Y., 2004, "Microstructure and Properties of Fe₃Al-Fe₃AlC_{0.5} Composites Prepared by Self-Propagating High Temperature Synthesis Casting", *Materials Science and Engineering A*, 382, pp.8-14.
- Yukhvid, V. I., 1992, "Modifications of SHS Processes", *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7), pp.977-988.
- Zanotti, C., Giuliani, P., Volpi, A., Passaretti, F., 1998, "Solid Materials Combustion Study by Microthermocouples", in *Proc. of the 24th International Pyrotechnics Seminar*, Monterey (CA), USA, July 27-31, 1998, International Pyrotechnics Seminars USA, IIT Research Institute, Chicago, pp.655-668.
-

Capítulo 5

Modelação e Simulação da Combustão das Misturas Termite com Validação Experimental

A combustão da termite é um processo com condições severas e carácter destrutivo e, por isso, são escassas as técnicas experimentais viáveis para a medida das suas variáveis. Além disso, os ensaios de combustão são dispendiosos, como já ficou claro. Neste contexto, o recurso à modelação mecanística e simulação do processo de combustão é uma via quase incontornável, que permite obter soluções aproximadas para condições não testadas experimentalmente e estudar a interdependência de parâmetros e variáveis do processo, proporcionando um maior conhecimento e a optimização deste.

A modelação e simulação da combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ surgiram então, naturalmente, como uma vertente do presente trabalho, de forma a complementar o estudo experimental realizado. Pretendeu-se, numa primeira fase, construir um modelo simplificado que descrevesse a propagação radial da combustão nas condições experimentais particulares dos ensaios descritos no capítulo anterior. O modelo utilizado foi inspirado numa formulação matemática das mais básicas do processo de propagação da frente de combustão em regime não estacionário (Barzykin, 1992, Merzhanov, 1994, Merzhanov e Sytshev, 2001, Moore e Feng, 1995b, Novozhilov, 1992, Varma e Lebrat, 1992): sistema de equações diferenciais constituído por balanços de energia e de massa unidimensionais aplicados a um elemento de volume do sistema, onde se consideraram a transferência de calor por condução, a produção de calor pela reacção, as perdas de calor e um modelo cinético, em conjunto com condições iniciais e fronteira, que incorporam a energia de ignição e as perdas de calor nas fronteiras. Foi dada especial ênfase à inclusão de dados rigorosos para os parâmetros do modelo, que contemplassem a variação destes parâmetros com a temperatura e composição do sistema, de modo a aproximar tanto quanto possível a resposta do modelo à realidade. Os resultados experimentais da velocidade de combustão foram usados para ajustar a magnitude do termo da cinética da reacção, uma vez que a informação para este termo era escassa e com grau de incerteza elevado. Em grande parte dos trabalhos da literatura os parâmetros dos modelos são considerados constantes e são, muitas vezes,

aproximados ou arbitrados de modo a representarem classes de sistemas e não sistemas particulares (Merzhanov, 1997, Novozhilov, 1992, Varma e Lebrat, 1992). Luss (1990) referiu que esta abordagem, motivada em muitas situações por escassez de dados, conduz a limitações fortes na capacidade de previsão dos modelos. Por outro lado, Merzhanov (1980) e Novozhilov (1992) apontaram como principal dificuldade da modelação e simulação dos processos de combustão a existência de lacunas no mecanismo reaccional e no modelo cinético considerados, devido à sua elevada complexidade e, também, à insuficiência de dados.

Futuramente, numa segunda fase, pretende-se estender o modelo a mais uma coordenada espacial e considerar alguns fenómenos desprezados na primeira fase, nomeadamente o movimento relativo das espécies, a difusão no seio de fundidos ou a formação de produtos intermédios. O modelo cinético também poderá ser mais elaborado.

Esta vertente teórica do trabalho foi e continuará a ser explorada através da estreita cooperação científica entre o autor e o investigador Paulo Brito, que se dedica ao desenvolvimento e teste de métodos numéricos para resolução de equações diferenciais parciais caracterizadas por soluções abruptas móveis. Neste capítulo descrevem-se os resultados até agora alcançados, relativos à primeira fase mencionada, os quais já foram publicados em Durães *et al.* (2006c) e Brito *et al.* (2005).

5.1 Estado do Conhecimento sobre a Modelação da Combustão da Termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$

Os poucos trabalhos encontrados com a modelação da combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ no modo de autopropagação foram publicados nos últimos dez anos. Estes basearam-se num vasto conhecimento, desenvolvido desde os anos setenta do século XX, na área da modelação de reacções autopropagadas de elevada temperatura em sistemas heterogéneos condensados. Publicaram-se muitos trabalhos sob este tema, sendo a maioria de natureza genérica, ou seja, sem o objectivo de particularização dos parâmetros do modelo para um sistema físico concreto. Assim, começa-se esta secção dando uma visão geral sobre os conceitos e abordagens aplicados nestes trabalhos, passando-se depois para a descrição dos trabalhos relativos à modelação da combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$.

Os modelos propostos para representar a propagação da combustão em sistemas heterogéneos condensados podem ser divididos em dois grupos: modelos de ignição e de combustão (Barzykin, 1992, Kashporov *et al.*, 1994, Merzhanov, 1994, Moore e Feng, 1995b). Esta classificação não é mutuamente exclusiva. Pelo contrário, os modelos de combustão constituem um caso particular dos modelos de ignição, sendo utilizados quando se admite que os efeitos de ignição já não se fazem sentir no domínio espacial de interesse. Assim, um modelo de ignição pretende simular todo o processo de combustão, isto é, a ignição e posterior propagação da onda de combustão, enquanto os modelos de combustão apenas se aplicam na simulação das características da propagação da onda de combustão completamente estabelecida. Acerca desta dualidade, Kashporov *et al.* (1994) referiram que os modelos de ignição também descrevem bem regimes estacionários de propagação, pois qualquer secção da onda de combustão nestas condições pode ser encarada como uma superfície de ignição.

Os modelos são geralmente definidos através de balanços de conservação de extensidade aplicados a um elemento de volume com geometria e número de dimensões espaciais especificados pelos pressupostos fixados aquando do procedimento de modelação. Através destas especificações escolhe-se o tipo de sistema de coordenadas a utilizar: cartesiano, cilíndrico ou esférico. Adicionalmente, no caso do desenvolvimento de um modelo de combustão, torna-se possível (e conveniente para estudos particulares) introduzir uma perspectiva Lagrangiana no modelo de conservação. Este procedimento representa uma estratégia diferente da perspectiva Euleriana, pois o elemento de volume não se mantém fixo em relação ao sistema de coordenadas, o que pode ser realizado de duas formas: i) acoplando uma velocidade de deslocamento ao elemento de volume ao longo da direcção de propagação preferencial (p. ex. Aldushin *et al.*, 1994, 1995b, Raymond *et al.*, 1998, Raymond e Volpert, 1996a, Shkadinsky *et al.*, 2000, Volpert e Volpert, 1997); ii) introduzindo uma relação linear entre a variável espacial na direcção de propagação e o tempo através da fixação de uma velocidade de propagação (p. ex. Boddington *et al.*, 1987, Merzhanov, 1980, 1990, 1994, 1997, *vd.* Moore e Feng, 1995b, Raymond e Volpert, 1996b, Volpert, 1997). Neste último caso, tal transformação só se torna possível se se admitir que a onda de combustão se movimenta com uma velocidade uniforme e que a sua forma não depende da sua posição no domínio espacial e temporal (caso do modelo de combustão). A consideração de um regime de propagação estacionário ou quase-estacionário combinado com a introdução de uma perspectiva Lagrangiana do sistema de coordenadas, para diferentes geometrias e dimensões, constitui-se como uma estratégia comum de muitos trabalhos. Tal permite uma simplificação dos modelos e um posterior estudo analítico das soluções, o qual se baseia, geralmente, em análises de estabilidade linear e não linear das soluções para a detecção de regimes de propagação estáveis ou instáveis (p. ex. Aldushin *et al.*, 1994, 1995b, Margolis, 1991, Matkowsky e Volpert, 1994, Raymond e Volpert, 1996a, 1996b, 1999, Shkadinsky *et al.*, 1997, Volpert e Volpert, 1997). Esta estratégia conduz à possibilidade de uma construção simplificada da onda de combustão estacionária, através da definição de diversas zonas de interesse caracterizadas pela ocorrência de diferentes fenómenos, nomeadamente aquecimento dos reagentes, mudança de fase, reacção e arrefecimento dos produtos. Comumente, a origem do sistema móvel de coordenadas é colocada sobre a frente de reacção, normalmente definida como uma região muito estreita devido à conjectura de energias de activação extremamente elevadas. Porém, é de frisar que estes estudos analíticos de modelos de combustão podem estender-se a modelos com complexidade apreciável, quer em termos de número de dimensões quer pela consideração de efeitos como a presença de uma frente de fusão ou de inertes.

Como referido, os modelos desenvolvidos representam balanços de conservação de extensidade sobre um elemento de volume do sistema, sendo basicamente constituídos por uma equação de conservação de energia e por uma equação de conservação de massa, pois a geração de energia que alimenta o fenómeno térmico deve-se à ocorrência de uma transformação química cuja cinética poderá depender das quantidades relativas de cada um dos componentes do sistema reactivo. Adicionalmente, e caso os pressupostos do modelo e os objectivos da modelação assim o exijam, pode ser necessário incorporar um balanço de quantidade de movimento. As circunstâncias que obrigam à introdução de balanços de quantidade de movimento serão referidas mais à frente. Por agora, a discussão cingir-se-á à descrição dos diferentes mecanismos de transporte de energia e massa que podem caracterizar as equações de conservação de energia e de massa que constituem o modelo global. Obviamente que, por

se tratar de um sistema reactivo condensado, o balanço térmico terá de considerar fenómenos de transporte por condução e de geração de energia, para avaliar a acumulação de energia no elemento de volume considerado. Um exemplo para um balanço térmico simples efectuado sobre um referencial cartesiano unidimensional, admitindo um elemento de volume Euleriano homogéneo e a aproximação de sistema adiabático, é apresentado em seguida (Barzykin, 1992, Moore e Feng, 1995b, Varma e Lebrat, 1992):

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + (-\Delta_R H) \vartheta \quad (5.1)$$

onde c_p , ρ e k representam a capacidade calorífica específica a pressão constante, a massa volúmica e a condutividade térmica do meio reaccional, respectivamente; $(-\Delta_R H)$ e ϑ referem-se à entalpia e à velocidade da reacção, respectivamente, expressas em termos mássicos. Este exemplo apenas considera transporte de energia por condução e geração de energia através da reacção exotérmica. O termo cinético, ϑ , normalmente depende da conversão do reagente limitante na reacção (p. ex., reagente A), o que implica a introdução de um balanço mássico. Assim, pode supor-se:

$$\frac{\partial \gamma_A}{\partial t} = -\alpha_A \vartheta = -\alpha_A k_0 e^{-E_a/RT} [\gamma_{A0}(1-\eta_A)]^n \quad (5.2)$$

que corresponde a uma cinética do tipo Arrhenius de ordem n . α_A , γ_A , γ_{A0} e η_A são o coeficiente estequiométrico mássico, a concentração mássica actual, a concentração mássica inicial e a conversão do reagente limitante, respectivamente. Fecha-se o problema mediante a definição de condições auxiliares adequadas – condições iniciais e fronteira. O exemplo dado é um modelo de ignição dos mais simples. Contudo, mesmo este modelo, como é multivariável e não linear, não tem solução analítica. Percebe-se, então, que os autores que estudam por via analítica as soluções de modelos que descrevem estes processos e sua estabilidade optem por modelos de combustão, onde se simplifica o problema impondo um regime estacionário de propagação da onda de combustão.

A partir do modelo anterior ou de outro similar baseado noutra sistema de coordenadas pode ilustrar-se facilmente a introdução de efeitos e fenómenos crescentemente mais complexos. Assim, torna-se possível considerar, por exemplo, cinéticas mais elaboradas com múltiplos estágios de reacção e produtos intermédios ou reversibilidade das reacções, alterando o número de balanços mássicos, as expressões cinéticas neles contidas e, se necessário, substituindo o termo de produção do balanço térmico por uma soma de termos de produção (Aldushin *et al.*, 1995, Khusid e Khina, 1994). Por outro lado, também pode admitir-se a ocorrência de transporte de energia e de massa por convecção para sistemas heterogéneos em que haja a possibilidade de movimento relativo entre espécies, o qual acontece normalmente quando há a presença de fundidos ou gases (mesmo que em pequena quantidade), sob acção de forças capilares e de pressão, e está na origem do surgimento da combustão convectiva referida na Sec. 4.2.6 (Aldushin *et al.*, 1994, 1995a, Raymond *et al.*, 1998, Raymond e Volpert, 1996a, Seplyarskii, 2004, Seplyarskii e Vaganova, 2000, Shkadinsky *et al.*, 1997, 2000). A atribuição de uma velocidade de deslocamento ao elemento de volume, ou seja, a assunção de um sistema de coordenadas Lagrangeano, implica igualmente a introdução de termos de convecção

nos balanços. Adicionalmente, é possível considerar a presença de fenómenos de transporte de energia por radiação em sistemas heterogéneos porosos através dos espaços ocupados por gases gerados na reacção ou inertes (Bowen e Derby, 1995, Oliveira e Kaviany, 2001). Podem também incluir-se fenómenos de transporte dos componentes por difusão nos balanços mássicos (Aldushin *et al.*, 1995b, Oliveira e Kaviany, 2001). Por outro lado, a admissão de trocas de extensidade com o exterior (sobretudo energia – sistema não adiabático) implica a incorporação de termos nos modelos, designadamente nas equações de balanço e/ou nas condições fronteira conforme as dimensões, a geometria e as superfícies permeáveis consideradas (Barzykin, 1992, Boddington *et al.*, 1987, Bowen e Derby, 1995, Carrillo-Heian *et al.*, 1999, Cincotti *et al.*, 2001, Ivleva, 2004, Ivleva e Merzhanov, 2002, 2003b, Khusid e Khina, 1994, Makino, 2001). Na definição destes termos podem, da mesma forma, admitir-se diversos mecanismos de transferência de energia entre a amostra e o meio envolvente, como a convecção, a condução e a radiação.

A construção dos modelos mais simples baseia-se numa concepção homogénea do elemento de volume, ou seja, considera-se que as fases presentes no elemento de volume microscópico não são distinguíveis e podem ser tratadas de forma contínua no desenvolvimento dos balanços de conservação de extensidade. Este pressuposto consiste numa aproximação, simplificação ou abstracção matemática, já que a natureza dos sistemas de combustão em análise é heterogénea. Em particular, a mistura reaccional aqui estudada, à temperatura ambiente, é composta por duas fases sólidas, e várias transformações de fase dos reagentes e produtos ocorrem durante a combustão, como ficou provado no Cap. 4. Dado que, geralmente, nas reacções autopropagadas de elevada temperatura pelo menos um reagente funde antes de reagir, o que é até muitas vezes tomado como um requisito para a ocorrência da combustão no modo de autopropagação (Aldushin *et al.*, 1994, Moore e Feng, 1995b, Varma *et al.*, 2001), é comum a mistura reaccional adjacente à frente de propagação da combustão ser constituída por partículas sólidas no seio de um fundido (zona de aquecimento; *vd.* Fig. 4.1). Por outro lado, como a mistura reaccional é normalmente uma matriz sólida porosa cujos interstícios se encontram preenchidos por ar ou outro gás, o efeito da presença deste gás poderá ser considerado, mesmo em sistemas sem intervenção significativa de gases onde este se comporta como inerte ou quase inerte. A distinção entre fases implica inevitavelmente um aumento considerável na complexidade dos modelos, já que torna obrigatória uma fragmentação do procedimento de modelação pelas diversas fases, que podem ser caracterizadas por fenómenos consideravelmente distintos quer na sua natureza quer nas escalas espacial e temporal em que ocorrem; além disso, acarreta o desenvolvimento de estratégias de comunicação entre os submodelos característicos de cada fase (Makino, 2001, Oliveira e Kaviany, 2001). Desta forma, a admissão de uma natureza heterogénea permite uma simulação mais rigorosa do processo, através da consideração de aspectos como as limitações de transferência de massa entre fases, os sítios de reacção preferenciais, nomeadamente sobre superfícies de interface, o movimento relativo entre espécies (simulado por meio de balanços de pressão), *etc.* No limite de complexidade podem mesmo incluir-se formulações matemáticas para descrever a cristalização de produtos na zona de pós-combustão e de formação de estruturas, incluindo funções cinéticas de nucleação e crescimento de grãos e informação dos diagramas de fases (Oliveira e Kaviany, 2001, Zhirkov e Dovzhenko, 1994). A escassez de dados constitui um entrave à aplicação deste grau de pormenor.

Alguns aspectos das heterogeneidades do sistema, como os efeitos do tamanho das partículas dos reagentes, da porosidade do meio, das superfícies de contacto entre reagentes, da difusão de

espécies, da presença de fases sólidas, líquidas ou gasosas em escalas menores que a analisada, podem acomodar-se em modelos que se baseiam em elementos de volume homogêneos, passando a informação pretendida, de modo implícito, através dos termos de produção por alteração do modelo cinético (Barzykin, 1992, Khusid e Khina, 1994, Margolis, 1991, *vd.* Moore e Feng, 1995b, Oliveira e Kaviany, 2001, Raymond *et al.*, 2001, *vd.* Tomasi e Munir, 1999, Volpert, 1997).

Alguns pontos dos dois últimos parágrafos serão revisitados na Sec. 5.2.1 quando se analisarem os pressupostos do modelo utilizado no presente trabalho para simular a combustão da termite.

A incorporação de mudanças de fase no modelo obriga à consideração dos efeitos térmicos destes fenómenos, nomeadamente no processo de aquecimento dos reagentes e arrefecimento dos produtos de reacção. A forma mais comum de simular estes efeitos numa análise homogênea baseia-se na introdução de uma perturbação em impulso que afecta o termo de acumulação de energia sempre que ocorre o cruzamento de uma temperatura de mudança de fase. A perturbação faz-se sobre a capacidade calorífica da mistura reaccional e a sua amplitude é proporcional ao calor latente do componente que transita de fase (Aldushin *et al.*, 1994, Raymond *et al.*, 1998, Raymond e Volpert, 1996a, 1996b). Deste modo, o súbito aumento do coeficiente do termo de acumulação induz uma diminuição na derivada temporal da temperatura, e uma desaceleração no aquecimento (ou no arrefecimento) da mistura, concordante com uma brusca absorção (ou libertação) de energia.

É ainda possível considerar outro tipo de heterogeneidade do sistema, a qual se relaciona com o grau de mistura dos reagentes. Este influencia a definição das composições iniciais que, neste caso, vão depender da posição espacial. Uma forma de construir os perfis iniciais de composição consiste na sua geração por afectação a variáveis pseudo-aleatórias definidas por distribuições centradas nas composições médias referentes à mistura perfeita (Brito *et al.*, 2007, Li, 2005). Este tipo de heterogeneidade conduz a oscilações na velocidade de propagação e temperatura da combustão em torno de valores médios que decrescem com o aumento da amplitude da variação da composição.

Os trabalhos de simulação permitem também o estudo e a previsão de modos não estacionários de propagação da combustão – combustão oscilatória, combustão giratória, combustão repetida e outras – observados experimentalmente e que foram já descritos na Sec. 4.2.1. A análise das propriedades dos modelos matemáticos e das características das suas soluções permite a detecção e catalogação dos modos de propagação possíveis através de testes de sensibilidade paramétrica. Com estes testes identificam-se os parâmetros relevantes e os valores críticos destes a partir dos quais se verificam instabilidades e padrões de solução distintos. Tais análises podem constituir-se como estudos analíticos baseados em análises de estabilidade linear e não linear dos modelos, de forma a identificar limites de bifurcação e possíveis transições posteriores para modos mais desordenados e, eventualmente, para o estado caótico (p. ex. Aldushin *et al.*, 1994, Margolis, 1991, Matkowsky e Volpert, 1994, Raymond e Volpert, 1996a, Shkadinsky *et al.*, 1997, Volpert, 1997). Alternativamente, podem assumir-se como estudos numéricos, cujo objectivo consiste na análise da sensibilidade paramétrica das soluções numéricas obtidas com base em esquemas de aproximações numéricas (geralmente sobre malhas adaptativas), acompanhada da inventariação e caracterização dos tipos de regimes de propagação observados e dos limites de transição que os relacionam (Aldushin *et al.*, 1994, Ivleva, 2003, 2004, Ivleva e Merzhanov, 2000, 2001a, 2001b, 2002, 2003b, *vd.* Novozhilov, 1992, Raymond *et al.*, 2001, Shkadinsky *et al.*, 1997, Volpert *et al.*, 1992). Estes estudos são normalmente efectuados em modelos razoavelmente simplificados, quer através de pressupostos admitidos no seu

desenvolvimento (regimes pseudo-estacionários no caso das abordagens analíticas, meios homogêneos, *etc.*), quer pela inalterabilidade dos valores dos parâmetros relevantes durante o processo de combustão (propriedades termofísicas da mistura reaccional, coeficientes de transferência de calor, *etc.*). No caso de sistemas de combustão sem intervenção significativa de gases, provou-se, com base em estudos analíticos e numéricos, que a instabilidade surge mais prontamente em sistemas com perturbações bidimensionais do que em sistemas com perturbações unidimensionais, devendo, então, optar-se por modelos bi ou tridimensionais para prever modos não estacionários de propagação da combustão (Ivleva e Merzhanov, 2000, *vd.* Novozhilov, 1992). Apesar do modo estacionário de propagação da combustão, com zonas de reacção planas, ser preferido pelos investigadores na área da síntese por combustão, por conduzir a produtos com composição mais uniforme e a conversões mais elevadas, o estudo de modos não estacionários de propagação não pode ser visto como um mero exercício matemático ou uma curiosidade por diversas razões (Margolis, 1991): i) estes modos podem ser observados em gamas alargadas de valores dos parâmetros, tendo, por isso, uma elevada probabilidade de ocorrência a nível experimental; ii) os mesmos podem também apresentar características desejáveis para determinadas aplicações, nomeadamente velocidades mais elevadas ou mais reduzidas que as de propagação estacionária e temperaturas locais superiores à temperatura de combustão adiabática; iii) o conhecimento dos limites de estabilidade é útil para averiguar a validade da aproximação de propagação em regime estacionário e de planaridade da frente de combustão e/ou para acautelar a formação de produtos com composição não uniforme.

Consultaram-se ainda alguns trabalhos de modelação da combustão em sistemas heterogêneos condensados com abordagens algo diferentes das usadas na generalidade dos modelos apresentados na literatura para o mesmo fim. Assim, encontraram-se modelos para a propagação não estacionária da combustão baseados na discretização, por diferenças finitas, do tempo e do espaço (Bowen e Derby, 1995, Khusid e Khina, 1994, 1993). Nestes, o domínio espacial é aproximado por uma sequência de células de tamanho finito e a propagação dá-se devido à transferência de energia entre células contíguas, a qual é traduzida pelo balanço energético. A reacção acontece de forma completa numa dada célula, quando a temperatura desta ultrapassa um determinado valor crítico fixo (Bowen e Derby, 1995) ou quando uma função de probabilidade de transformação, que depende da temperatura (p. ex. do tipo Arrhenius), o determina (modelo estocástico; Khusid e Khina, 1994, 1993). Num outro modelo (Filimonov, 1998), o meio reaccional é representado por uma sequência de N discos de espessura fina colocados a uma certa distância entre si, sob uma atmosfera gasosa oxidante ou inerte. O modelo não estacionário consiste num sistema de $2N$ equações diferenciais ordinárias no tempo, referentes aos balanços energéticos e mássicos a cada disco, já que os discos são considerados homogêneos. A troca de calor entre discos dá-se por convecção e radiação no meio gasoso. Admitindo um regime estacionário de propagação, os perfis temporais das extensões em cada disco são iguais na forma, diferindo apenas de um deslocamento no tempo dependente da velocidade de combustão. É, pois, possível resolver só duas equações diferenciais ordinárias correspondentes a um disco genérico.

Relativamente à modelação e simulação da combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, encontraram-se trabalhos de apenas dois grupos de investigadores. O primeiro grupo envolveu a cooperação entre investigadores de institutos da Academia Russa de Ciências, em Chernogolovka, e da universidade norte-americana *Northwestern University*, em Evanston (Raymond *et al.*, 1998, Shkadinsky *et al.*,

1997, 2000). Estes investigadores começaram por propor um modelo unidimensional, constituído por balanços microscópicos de energia, de massa e de quantidade de movimento, para a propagação da combustão em amostras cilíndricas infinitas verticais de termite com alumínio em excesso, considerando: i) a fusão dos compostos metálicos (Al e Fe) e a formação de um banho de fundido com as partículas dos óxidos suspensas quando se ultrapassavam as temperaturas de fusão dos metais; ii) a ausência de compostos gasosos na zona de reacção, libertando-se os gases da matriz porosa dos reagentes durante o processo de fusão do alumínio por acção de pressão externa; iii) a ausência de perdas de calor – sistema adiabático; iv) a possibilidade de movimento relativo do fundido e das partículas dos óxidos, apesar de não ser possível a penetração dos fundidos nos poros da matriz sólida dos reagentes. Supuseram que o movimento relativo das fases era induzido pela acção da força gravítica e previsto pelo balanço de quantidade de movimento para um estado quase-estacionário ou pela lei de Stokes. Consideraram que a coordenada axial se encontrava acoplada à velocidade de propagação da frente de combustão, movendo-se esta com velocidade uniforme (modelo de combustão). Para a velocidade da reacção admitiram um modelo cinético de ordem zero e que esta era proporcional à área de superfície entre as fases, que por sua vez se supôs proporcional à fracção volumétrica do reagente que não fundia. Resolveram o problema por via analítica para a aproximação de estado estacionário e por via numérica para o caso de estado transiente, de forma a obter o efeito da variação da aceleração gravítica nas características da onda de combustão e na sua estabilidade (Raymond *et al.*, 1998, Shkadinsky *et al.*, 1997). Usaram nas simulações um esquema reaccional e parâmetros inspirados na reacção termite, pressupondo que os últimos permaneciam constantes ao longo de todo o processo e que as propriedades termofísicas (com excepção da densidade) do óxido e do metal dos produtos eram semelhantes às do óxido e do metal dos reagentes, respectivamente. Concluíram que havia possibilidade de multiplicidade de estados estacionários originada pelo movimento relativo das espécies, ou seja, pelas diferentes distribuições dos reagentes na zona de aquecimento ou dos produtos na zona de pós-combustão e de formação de estruturas. Concluíram também que poderia ocorrer intensificação ou supressão da combustão, por efeito da mistura ou separação dos compostos, respectivamente, dependendo estas da magnitude da aceleração gravítica, do sentido da propagação na vertical e da magnitude relativa das densidades dos componentes.

Ainda com o objectivo de investigar o efeito da variação da aceleração gravítica nas características da combustão, os investigadores anteriores modificaram o modelo descrito atrás, de modo a prever a existência de bolhas de compostos gasosos inertes no seio do banho de fundido, a qual conduz a alterações significativas nas propriedades termofísicas da mistura (Shkadinsky *et al.*, 2000). Para isolar a interacção da dinâmica das bolhas com a onda de combustão, não consideraram a existência de partículas no fundido. O movimento relativo das bolhas e do fundido (subida das bolhas e descida do líquido) foram avaliados por balanços de quantidade de movimento. As bolhas podiam sofrer alterações de tamanho e de posição causadas pelo efeito das variações de pressão, de temperatura, da dinâmica de escoamento e da transferência de massa entre aquelas e o gás contido no meio fundido, mantendo-se fixo o número total de bolhas e centros de nucleação. A reacção foi restringida ao meio líquido e foi considerado um modelo cinético de primeira ordem para representar a velocidade desta. Estes investigadores resolveram a conservação de massa e de quantidade de movimento por balanços separados à fase gasosa e fase líquida, introduzindo uma variável que contabilizou a fracção volumétrica das bolhas. No balanço energético, os termos correspondentes a

cada uma das fases foram ponderados com esta variável. Os fenómenos térmicos e/ou mássicos considerados neste caso e nos balanços descritos no último parágrafo foram a condução, a convecção e a reacção química. O problema com gás foi resolvido analiticamente para a aproximação de estado quase-estacionário. Concluíram que o aumento da aceleração gravítica (com centrífuga ou campo gravítico) levava à diminuição da fracção volumétrica das bolhas e, logo, ao aumento da velocidade de combustão, por aumento da condutividade térmica da mistura. Assim, provaram que as condições de microgravidade eram adequadas para a síntese por combustão de materiais com porosidade elevada. Concluíram ainda que o aumento da pressão dentro das bolhas estimulava a combustão.

O segundo grupo de investigadores – Cuadrado-Laborde *et al.* (2003) – propôs um modelo muito semelhante ao desenvolvido neste trabalho, mas para descrever uma condição experimental diferente. Era objectivo destes investigadores que o modelo descrevesse a propagação auto-sustentada da reacção termite que pode ocorrer em camadas finas de material compactado que se formam nas paredes de um moinho de bolas quando se induz a reacção por moagem. Quando ocorre o choque de uma bola com uma destas camadas de material após um tempo crítico de activação, a energia térmica gerada pode promover a iniciação de uma reacção auto-sustentada nesse material, propagando-se esta radialmente a partir do ponto de iniciação – cinética combustiva em moagem (*vd.* Sec. 4.4.1). Construíram, então, um modelo unidimensional de coordenada radial, com balanços microscópicos de conservação de massa e de energia que envolveram reacção química, condução e perdas de calor por radiação, convecção e condução. Usaram um referencial Euleriano e não consideraram o pressuposto de regime de propagação estacionário (modelo de ignição). Admitiram uma cinética de primeira ordem para a reacção, que é incluída nos cálculos apenas após um tempo crítico de activação definido com base em resultados experimentais. Utilizaram dados do sistema termite para definição dos parâmetros do modelo, de forma a tornar as soluções mais realistas. Os parâmetros usados foram supostos constantes, excepto a entalpia da reacção, que era função da temperatura e da conversão e acomodava transformações de fase, e a emissividade, que dependia da conversão. Resolveram o problema numericamente e avaliaram o efeito de variações do valor dos parâmetros na ignição e velocidade da combustão. Obtiveram temperaturas mínimas de ignição para autopropagação de cerca de 500 K e velocidades de propagação da ordem de metros por segundo. Concluíram que os parâmetros cinéticos exerciam uma influência muito significativa no processo, tendo a velocidade de propagação uma dependência linear do factor pré-exponencial e sendo a temperatura de ignição menor quando a energia de activação era mais baixa. Concluíram também que maior condutividade térmica (até um limite finito), maior entalpia de reacção e menor capacidade calorífica conduziam a maior velocidade de propagação. Observaram ainda que a temperatura de ignição foi muito influenciada pelo segundo deste parâmetros, pela espessura da mistura reagente e pelo coeficiente global de transferência de calor, diminuindo quando os dois primeiros aumentavam e aumentando com o último. Mais, concluíram que as perdas de calor por radiação tinham um pico de intensidade na frente de combustão, sendo um mecanismo importante nestes processos de elevada temperatura.

O modelo anterior foi decerto inspirado num modelo idêntico proposto por Takacs (2002) para retratar a mesma situação experimental. Porém, este não contemplava a radiação e tinha parâmetros aproximados para um sistema genérico com reacção autopropagada de elevada temperatura.

Numa abordagem preliminar ao trabalho apresentado neste capítulo, Brito *et al.* (2004) construíram um modelo para um provete cilíndrico com a termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, o qual se baseou no

modelo de Raymond *et al.* (1998) e de Shkadinsky *et al.* (1997) mas com algumas alterações nos pressupostos e equações, nomeadamente: i) foi escolhido um referencial Euleriano; ii) foi omitido o movimento relativo das espécies e, conseqüentemente, o balanço de quantidade de movimento; iii) foi considerado apenas o estado não estacionário; iv) foi usado um modelo cinético de primeira ordem. Os parâmetros foram, na sua generalidade, baseados nos dados propostos por Shkadinsky *et al.* (2000) para a termite em estudo. Esta primeira abordagem foi importante sob duas perspectivas. Por um lado permitiu a familiarização dos autores com a modelação da combustão da termite e, por outro lado, tornou evidentes as limitações do poder de previsão do modelo decorrentes do uso de parâmetros constantes, da aproximação de sistema adiabático, da incerteza dos parâmetros cinéticos, *etc.* Estes e outros aspectos foram mais trabalhados no modelo apresentado na secção que se segue.

5.2 Modelo para Representação da Combustão Radial das Misturas Termite

Para tornar mais clara e objectiva a apresentação da formulação matemática do modelo de combustão radial construído, dividiu-se a presente secção em quatro partes. Na primeira parte serão indicados e analisados os pressupostos do modelo, na segunda parte será apresentado o modelo matemático, na terceira parte serão compilados os dados utilizados nos parâmetros do problema e as respectivas fontes bibliográficas, e na quarta parte fechar-se-á o problema com a descrição do algoritmo de cálculo e métodos numéricos usados na sua resolução.

5.2.1 Pressupostos do Modelo

Segue-se uma listagem dos pressupostos mais importantes em que se baseia o modelo de combustão radial da termite usado neste trabalho. Estes são acompanhados de justificação e de uma análise da sua validade no contexto do sistema experimental que se pretende descrever.

- ◆ O modelo tem por base a geometria, as dimensões e os materiais constituintes dos provetes com confinamento aço/PMMA usados nas experiências de combustão autopropagada apresentadas no capítulo anterior.

Uma vez que o objectivo da modelação e simulação realizadas era obter uma base teórica que permitisse prever com realismo a resposta de um sistema idêntico ao usado nas experiências de combustão autopropagada, justifica-se a base de trabalho apresentada no item anterior. O raio nominal e espessura média das amostras ensaiadas, as dimensões nominais do confinamento, os coeficientes globais de transferência de calor através dos materiais aço e PMMA (dependentes da condutividade térmica, das espessuras e da geometria dos materiais atravessados pelo fluxo de calor, e de resistências nas interfaces e na transferência de calor por convecção material-ar) e as dimensões do canal de

ignição foram usados para definir as escalas espaciais do modelo, os termos de perdas de calor e o elemento de volume usado para a iniciação da combustão. A selecção das experiências em confinamento aço/PMMA para base de trabalho da modelação, validação do modelo e comparação de resultados, relacionou-se com o maior número de riquezas testadas neste confinamento e com a menor incerteza dos valores de velocidade de combustão obtidos relativamente ao confinamento PVC/PMMA. É inevitável que um modelo construído com este grau de especificidade necessite de algum esforço para ser adaptado no futuro a geometrias e/ou confinamentos diferentes.

♦ O modelo é unidimensional, com coordenada radial, e descreve um estado não estacionário.

Em primeiro lugar, deve referir-se que o termo unidimensional neste contexto diz respeito ao número de dimensões espaciais consideradas e não ao número de variáveis independentes do modelo. A redução a uma dimensão pode ser considerada quando a dimensão considerada tem uma escala espacial muito superior à das dimensões desprezadas (Novozhilov, 1992). Se tal não acontecer são requeridos modelos tridimensionais para descrever de forma aproximada os fenómenos que ocorrem nas amostras. As amostras deste trabalho respeitam a condição para a aproximação a sistema unidimensional na coordenada radial, uma vez que a espessura das amostras é muito reduzida. Neste caso, podem desprezar-se os gradientes de temperatura e de composição na coordenada axial comparativamente com os da coordenada radial. Adicionalmente, por considerações de simetria e se se desprezarem dissemelhanças da amostra na coordenada angular, as variáveis do sistema também não dependem do ângulo azimutal. Podem indicar-se duas limitações imediatas inerentes à aproximação a sistema unidimensional, estando ambas relacionadas com a descrição incompleta da realidade do sistema nestas condições. Por um lado, a frente de combustão simulada é sempre plana, pois o modelo não permite descrever a curvatura da frente (em parábola) resultante dos gradientes de temperatura e de concentração originados pelas perdas de calor na coordenada perpendicular à direcção da propagação (Ivleva e Merzhanov, 2003a, Merzhanov, 1990). Por outro lado, esta abordagem simplificada não permite prever modos de combustão não estacionários mais complexos que a combustão oscilatória, que resultam de perturbações em mais do que uma dimensão (p. ex. combustão giratória; *vd.* Sec. 4.2.1; Ivleva e Merzhanov, 2003a, Novozhilov, 1992). De notar que a pequena espessura das amostras deste trabalho, apesar de conferir maior validade à aproximação considerada, quando em conjunto com um confinamento bom condutor térmico, potencia o aumento das perdas de calor e da instabilidade na direcção axial, o que leva ao surgimento de curvatura na frente de combustão ou de modos de propagação não estacionários. Para ultrapassar as limitações referidas é necessário utilizar, pelo menos, duas coordenadas espaciais, o que se pretende implementar no futuro.

De forma a verificar por simulação se a propagação da frente de combustão evoluía para um estado estacionário na escala de raio utilizada nas experiências, nunca foi colocada a hipótese de utilização de um modelo com aproximação de estado estacionário ou mesmo que incluísse apenas o pressuposto de velocidade de propagação uniforme. Assim sendo, usou-se um modelo dito de ignição, com a certeza que um estado estacionário se desenvolveria depois de a onda de combustão percorrer parte do domínio espacial, como se observou experimentalmente. Esta convicção foi sustentada pela ideia que qualquer secção de uma frente de combustão a propagar-se em estado estacionário pode ser

vista como uma superfície de ignição, como mencionado na Sec. 5.1. O modelo considerado pode representar estados não estacionários e estacionários, não implicando limitações neste aspecto.

♦ Pressupõe-se um esquema reaccional irreversível do tipo



com coeficientes estequiométricos mássicos, e A como reagente limitante.

O pressuposto de reacção irreversível é uma aproximação válida na generalidade das reacções em materiais energéticos – explosivos, propérgóis e materiais pirotécnicos, não constituindo uma excepção as reacções termite, que são uma classe particular das formulações pirotécnicas. Nestas reacções a energia necessária para formação dos reagentes é significativamente maior que a necessária para formar os produtos, sendo esta diferença que lhes confere uma elevada exotermicidade, uma natureza irreversível e uma conversão muito elevada. O esquema de reacção escolhido foi baseado na reacção termite global no sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, com dois reagentes e dois produtos, e, por conveniência, optou-se por usar coeficientes estequiométricos mássicos. Os reagentes A e B correspondem ao Fe_2O_3 e Al e os produtos C e D ao Fe e Al_2O_3 , respectivamente. O reagente limitante é o Fe_2O_3 , uma vez que os cenários estudados são a reacção estequiométrica ou a reacção com alumínio em excesso. A quantidade de reagente limitante existente em cada elemento de volume num dado instante permite definir, a partir dos coeficientes estequiométricos, as quantidades dos restantes componentes, dispensando as equações diferenciais de balanço mássico a estes componentes. O facto de não se considerarem reacções intermédias ou posteriores, com as de formação de aluminatos de ferro ou de compostos intermetálicos, respectivamente, limita o poder de previsão do modelo construído, pois estes compostos foram encontrados em quantidades apreciáveis nos produtos de combustão obtidos experimentalmente. As energias envolvidas nestas reacções podem alterar de forma sensível o estado do sistema em cada instante. Como foi dito na introdução deste capítulo, o aumento da complexidade do esquema reaccional utilizado no modelo será um caminho a seguir no futuro.

♦ Admite-se um modelo cinético de ordem zero para a reacção química, com constante não dependente da temperatura, aplicado apenas para temperaturas superiores ou iguais a uma temperatura crítica definida.

A opção por um modelo cinético de ordem zero e não dependente da temperatura foi tomada tendo em conta os seguintes pontos: i) a informação existente na literatura acerca de parâmetros cinéticos e da forma do modelo cinético a adoptar para esta reacção é muito escassa e com elevada incerteza; ii) a cinética de ordem zero é uma aproximação razoável para reacções muito rápidas e quase completas, pois nestes casos a velocidade de reacção depende pouco da concentração dos reagentes ou produtos presentes, desde que ainda existam reagentes (de acordo com Merzhanov e Khaikin; *vd. p. ex. Aldushin et al., 1995b, e Volpert e Volpert, 1997*); iii) uma cinética de ordem zero independente da temperatura permite resumir num parâmetro apenas a incerteza cinética, podendo este ser ajustado com base nos dados experimentais de velocidade de combustão apresentados no capítulo

anterior. A propósito do ponto i), foram encontrados quatro trabalhos que indicavam valores de energia de activação e factor pré-exponencial para um modelo cinético de primeira ordem com constante cinética dada pela lei de Arrhenius. Dois desses trabalhos – Fan *et al.* (2006) e Sarangi *et al.* (1996) – foram descritos no início da Sec. 3.1 e os outros dois – Cuadrado-Laborde *et al.* (2003) e Skadinsky *et al.* (2000) – foram descritos na Sec. 5.1. Nos dois primeiros os autores usaram dados termoanalíticos para estudar a cinética da reacção termite. No entanto, esta ocorreu de forma muito incompleta e/ou com outros fenómenos químicos sobrepostos, o que torna discutível a validade dos parâmetros cinéticos obtidos (*vd.* Sec. 3.1). Além disso, a validade e significado de parâmetros cinéticos obtidos com dados de análise térmica para reacções em sistemas heterogéneos pode ser questionável, conforme se argumenta no Apêndice B. Os parâmetros cinéticos fornecidos em Cuadrado-Laborde *et al.* (2003) e em Skadinsky *et al.* (2000) foram arbitrados por estes autores, com base em valores típicos para reacções autopropagadas de elevada temperatura e de forma a garantir uma combustão autopropagada. A discrepância entre os valores publicados nestes quatro trabalhos é muito significativa, variando a energia de activação no intervalo 84-991 kJ·mol⁻¹ e o factor pré-exponencial na gama 10⁵-10³⁵ s⁻¹, o que lhes retira fiabilidade. Os trabalhos da literatura encontrados que usaram expressões cinéticas de ordem zero para esta reacção não apresentavam os valores dos parâmetros. Apesar de se ter utilizado, pelas razões apontadas, um modelo cinético de ordem zero como ponto de partida na modelação da combustão da termite, futuramente pretende-se tornar mais complexa a abordagem da cinética da reacção.

O estabelecimento de uma temperatura crítica a partir da qual se dá a reacção é um requisito incontornável no caso de uma expressão cinética não dependente da temperatura. Na verdade, a temperatura crítica é usada para definir a dependência do modelo cinético relativamente à temperatura. Acomoda-se esta condição no modelo através da introdução de uma função do tipo Heaviside, que anula o termo cinético quando a temperatura do sistema é inferior à temperatura crítica e incorpora a expressão cinética para temperaturas superiores. No contexto do modelo cinético, esta temperatura crítica é comumente designada na literatura de temperatura de ignição, devendo ser diferenciada da temperatura que caracteriza o volume de ignição no início do processo de combustão. Neste trabalho faz-se essa distinção na designação dos parâmetros do modelo (*vd.* Sec. 5.2.2). O pressuposto de existência de uma temperatura crítica a partir da qual ocorre a reacção foi introduzido no final do século XIX, por Mallard e Le Chatelier, para combustões em sistemas gasosos; foi depois rejeitado na teoria moderna de combustão, cuja origem é identificada com Zel'dovich e Frank-Kamenetskii, em favor de dependências da temperatura do tipo Arrhenius (*vd.* Mukasyan *et al.*, 1999, *vd.* Varma *et al.*, 1998, 2001). A razão principal para esta rejeição foi a ausência de significado físico desta temperatura crítica em combustões de gases, uma vez que se concluiu que depende das condições experimentais e não é, por isso, uma característica do sistema reactivo. Todavia, observa-se em muitos sistemas com reacções autopropagadas de elevada temperatura que a combustão só acontece após ser ultrapassado um limiar de temperatura, que pode ser, por exemplo, a temperatura de fusão de um reagente (Aldushin *et al.*, 1994, Moore e Feng, 1995b, Varma *et al.*, 2001). Este comportamento é frequentemente observado em sistemas com alumínio (*vd.* Varma *et al.*, 2001). Dado que as temperaturas de fusão dos reagentes são características do sistema reactivo, no caso das reacções referidas pode admitir-se a aproximação da existência de uma temperatura crítica para ocorrência de reacção. Abaixo desta temperatura, a conversão é nula ou desprezável.

- ◆ Considera-se que o sistema contém um quinto componente inerte, E, com as características do ar, em quantidade inicial suficiente para preencher a porosidade da matriz reagente. A quantidade deste é variável ao longo do processo, de forma a garantir a condição de volume de mistura constante perante as variações do volume ocupado pelos restantes componentes.

A inclusão dum componente gasoso inerte com quantidade variável no sistema teve como objectivos: i) garantir o pressuposto de volume total constante; ii) aproximar as propriedades calculadas para a mistura das propriedades reais; iii) introduzir o fenómeno de transferência de calor por radiação nos interstícios onde este componente se encontra. Considerou-se que o ar seria o composto mais apropriado, porque é o gás que ocupa os interstícios das misturas reagentes no início das experiências. A sua quantidade inicial foi determinada com base na porosidade média experimental avaliada para cada mistura termite nos provetes com confinamento aço/PMMA. Sendo o sistema experimental aberto no canal de ignição, admite-se que o componente gasoso pode sair ou entrar por este canal durante o processo de combustão, para compensar variações de volume provocadas pela expansão ou contracção dos restantes compostos presentes no sistema. A introdução do componente gasoso provoca alterações nas propriedades do sistema e torna estas mais próximas das reais, pois reduz significativamente a condutividade térmica da matriz de reagentes e produtos e permite ajustar a densidade calculada da mistura à sua densidade real. Torna também possível a inclusão da transferência de calor por radiação no meio reaccional, considerando que os interstícios ocupados por este composto possuem superfícies privilegiadas para a ocorrência deste fenómeno. A contabilização da radiação térmica no volume ocupado pelo gás aumenta a transferência de calor nesta fracção do sistema comparativamente com o cenário em que se admite só o fenómeno de condução. Porém, a introdução do componente gasoso na modelação da combustão da termite, tal como está implementada, ainda é simplificada. Do que já se discutiu neste trabalho, sabe-se que: podem estar presentes outros compostos gasosos na combustão da termite para além do ar; os gases podem não se comportar como inertes; a temperatura elevada pode conduzir a sítios com gás sob pressão; existe movimento dos gases na matriz. A não contemplação destes aspectos conduz obviamente a limitações, mas a introdução do gás, mesmo que simplificada, é uma mais valia do presente modelo em relação à maioria dos modelos apresentados na literatura para processos sem intervenção apreciável de gases.

- ◆ Considera-se que o modelo se baseia num elemento de volume homogéneo do sistema com dimensão muito superior à das partículas dos reagentes.

Este pressuposto tem como consequência a possibilidade de definição de balanços de conservação de extensidade à escala do elemento de volume homogéneo considerado. No entanto, como este elemento de volume tem dimensão muito superior à das partículas dos reagentes, não é avaliado o efeito que determinadas características inerentes à heterogeneidade das misturas podem ter no desempenho do sistema termite. Por exemplo, a granulometria e forma das partículas dos reagentes e a distribuição destes na mistura conduzem a alterações nas propriedades da combustão. Embora a aproximação referida seja limitativa, nomeadamente no que concerne à capacidade explicativa do modelo para fenómenos transientes locais, a limitação é menor em certas partes do sistema, onde o grau de heterogeneidade é naturalmente mais reduzido; a zona de reacção e a zona dos produtos ainda

fundidos, devido à quase inexistência de fases sólidas e à turbulência desenvolvida pelos gradientes de temperatura e de pressão, são zonas com automistura, onde a homogeneização é maior.

Podem identificar-se três escalas básicas na modelação de meios porosos: a escala do sistema, a dum elemento de volume e a escala das partículas isoladas (Oliveira e Kaviany, 2001). Os modelos com base em elementos de volume homogéneos filtram a informação mais detalhada das escalas menores, desprezando as transformações de não equilíbrio que se dão ao nível destas e que podem ser importantes. Quando as escalas têm dimensão muito discrepante e uma vez que os dados necessários para modelar a escala ao nível das partículas são mais escassos, o pressuposto de elementos de volume homogéneos é comum e aceitável; se as escalas tiverem dimensão muito próxima é inevitável recorrer a simulação local detalhada (Oliveira e Kaviany, 2001). Contudo, mesmo quando se usam modelos baseados em elementos de volume homogéneos é sempre recomendável combiná-los com modelos de escalas inferiores, podendo transmitir-se a informação entre escalas pelos termos de produção. No sistema em estudo a escala do sistema é da magnitude do raio dos provetes (25 mm), a escala do elemento de volume tem magnitude de ~ 0.3 mm (*vd.* Sec. 5.2.4) e a escala das partículas é da ordem das unidades de micrómetros. O desfasamento de magnitude entre as escalas do elemento de volume considerado e das partículas é apreciável e, por isso, concluir-se-ia que o pressuposto de elemento de volume homogéneo é razoável. Todavia, como este processo de combustão envolve gradientes de temperatura e de concentração muito acentuados mesmo no espaço das partículas e os percursos para transferência de massa e de calor têm comprimento típico comparável com o tamanho das partículas, a apreciação da validade do pressuposto com base na análise da magnitude das escalas é grosseira. De facto, pelos motivos mencionados, alguns autores defendem que a modelação de sistemas com reacções autopropagadas de elevada temperatura sem evolução significativa de gases requer descrições à escala da partícula (Oliveira e Kaviany, 2001, Varma *et al.*, 2001), o que é quase sempre impossível por falta de dados para cada sistema concreto. No caso particular em estudo, a reduzida dimensão das partículas do óxido de ferro (reagente mais estável) e os fenómenos de fusão e de homogeneização referidos no parágrafo anterior ajudam a dar maior consistência à aproximação de elementos de volume homogéneos (Varma e Lebrat, 1992).

Uma outra abordagem possível para esta temática é explicada por Mukasyan *et al.* (1996, 1999) e Varma *et al.* (1998). É referido que o meio reaccional pode ser considerado como quase-homogéneo se a zona de reacção for mais larga do que a escala heterogénea do meio, ou seja, o tamanho das partículas. Se assim for, podem usar-se propriedades efectivas para caracterizar o meio reaccional, ou os elementos de volume deste, e a frente de reacção move-se uniformemente sem ser afectada pelas heterogeneidades do mesmo (como na teoria de propagação da combustão de Zel'dovich e Frank-Kamenestskii para sistemas gasosos) – aproximação quase-homogénea (*vd.* Fig. 5.1). Esta aproximação foi proposta por Aldushin e Khaikin, em 1974, para sistemas heterogéneos condensados com reacções autopropagadas de elevada temperatura. Nestes sistemas a escala de tempo característica da reacção é muito menor que a escala de tempo característica da transferência de calor. Admitindo que a primeira é proporcional à razão entre o quadrado do diâmetro das partículas e o coeficiente de difusão e a segunda é proporcional à razão entre o quadrado do tamanho da zona de reacção e a difusividade térmica, e sabendo que o coeficiente de difusão é muito menor que a difusividade térmica, conclui-se que o tamanho da zona de reacção é muito maior que o tamanho das partículas.

Nesta situação pode aplicar-se a aproximação quase-homogénea, dado que o gradiente de temperatura na partícula é muito menor que o gradiente de temperatura ao longo da zona de reacção.

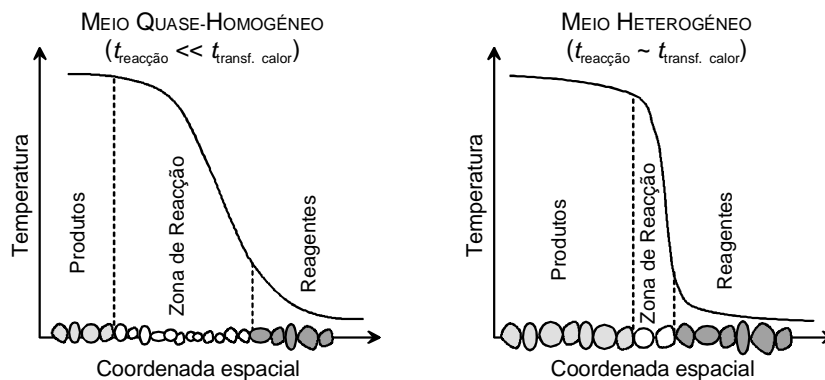


Figura 5.1 Representação esquemática das aproximações de meio quase-homogéneo e heterogéneo em combustões no modo de autopropagação e relação com a estrutura da onda de combustão (adaptada de Mukasyan *et al.*, 1999).

- ◆ Pressupõe-se que o sistema não apresenta variações de pressão nem está sujeito a forças externas significativas.

As experiências de combustão autopropagada que se pretendem simular decorreram com pressão ambiente atmosférica. Mas ficou claro no Cap. 4 que a combustão de misturas termite sem diluição conduz a um aumento de pressão no interior do sistema devido à presença e libertação de gases a temperatura elevada. A erupção de compostos observada durante as experiências referidas prova que ocorreu este aumento de pressão. De acordo com o tipo de sistema estudado, a quantidade de gases presentes ou libertados na combustão não terá sido, em princípio, abundante. Pensa-se, então, que não deve ter havido um aumento de pressão muito significativo e, portanto, este não deve ter influenciado muito, por si só, as propriedades termofísicas da mistura. Porém, o aumento de pressão tem um efeito apreciável nos mecanismos de transferência de calor e de massa, dado que promove mecanismos de convecção que podem alterar bastante a velocidade e temperatura de combustão. A convecção de fundidos, gases e partículas pode ter dois efeitos simultâneos e contrários: o aumento do desempenho de combustão pela melhoria da transferência de massa e de calor e da transferência de calor entre a zona de reacção e da mistura dos reagentes e a diminuição do desempenho de combustão por afastamento dos produtos quentes da zona de reacção. É difícil de prever para cada sistema qual dos efeitos é predominante, mas isso depende de vários factores, nomeadamente da permeabilidade da matriz dos reagentes pelos compostos em movimento e de o sistema ser aberto ou fechado. Para contabilizar o efeito da pressão seria necessário considerar um balanço de quantidade de movimento, o que não se fez nesta primeira fase da modelação. Dado que o sistema experimental era aberto e se verificou uma extensa erupção de produtos, é de prever que as respostas da modelação, por não considerarem fenómenos de convecção, possam apresentar temperaturas de combustão maiores que as medidas experimentalmente, pois não são avaliadas as perdas de calor resultantes da erupção.

A única força externa a que estiveram sujeitas as amostras termite durante as experiências foi a força gravítica, a qual actuou na direcção perpendicular ao movimento da frente de combustão. O

efeito desta força pode conduzir a segregação de compostos fundidos se estes tiverem densidade muito diferente. Nos produtos da combustão obtidos nas experiências observou-se segregação parcial da fase metálica e cerâmica (vd. Sec. 4.1.6), que foi atribuída ao efeito conjunto da força centrípeta gerada pelo movimento de erupção (interna) e da força da gravidade (externa). Uma vez que a amostra tinha tamanho muito reduzido na direcção perpendicular ao movimento, pensa-se que o efeito da primeira força terá sido dominante e, por isso, despreza-se o efeito da força gravítica para a modelação. Neste contexto, a limitação maior do modelo relativamente à situação real é não considerar o movimento de erupção dos produtos. Para o contabilizar seria necessário avaliar as variações de pressão.

- ♦ Admite-se que não ocorre transferência de massa por difusão ou convecção nem ocorre transferência de calor por convecção no interior do sistema.

De acordo com Aldushin e Khaikin (vd. Merzhanov e Rogachev, 1992, vd. Varma *et al.*, 2001), as reacções autopropagadas de elevada temperatura são controladas pela geração de calor na reacção e pela transferência de calor da zona de reacção para os reagentes, dado que a razão entre o coeficiente de difusão e a difusividade térmica (número de Lewis) é muito menor que a unidade em sistemas condensados. Nestas condições pode desprezar-se a difusão das espécies. Este pressuposto tem validade aceitável se os gases e fundidos envolvidos no processo forem desprezáveis, pois a transferência de massa por difusão em meio gasoso e líquido pode ser apreciável (Makino, 2001, Merzhanov e Rogachev, 1992, Wang *et al.*, 1993). Mais, se existirem fundidos e gases a transferência de massa por convecção também deixa de ser insignificante, podendo a velocidade de transferência de massa superar a de transferência e calor (Merzhanov e Rogachev, 1992).

O mecanismo de transferência de calor dominante em sistemas heterogéneos condensados é a condução nos sólidos e fundidos, mas a condução no gás deve ser ponderada porque reduz em muito a condutividade média da mistura; deve ainda incluir-se a transferência por radiação porque tem um efeito significativo nos processos com temperatura elevada em meios sólidos com interstícios (Cuadrado-Laborde *et al.*, 2003, vd. Merzhanov e Rogachev, 1992, vd. Moore e Feng, 1995b, Plantier *et al.*, 2005, vd. Mukasyan *et al.*, 1999, vd. Varma *et al.*, 2001). Além disso, a transferência de calor por convecção pode também ser importante se existir movimento de compostos fundidos e gasosos.

No modelo construído consideram-se os fenómenos de reacção química, transferência de calor por condução e radiação no seio da mistura e perdas de calor por condução, convecção e radiação para o exterior. A não introdução dos mecanismos de difusão e de convecção no seio da mistura tem como consequência uma subavaliação da transferência de massa e de calor, que neste caso específico, em que se observou experimentalmente erupção extensa de compostos, levará a sobrestimar a energia existente na frente de propagação. De referir que se inclui o mecanismo de transferência de calor por convecção entre o confinamento e o ar exterior nos termos de perdas de calor.

- ♦ Considera-se que o sistema é não adiabático.

Este pressuposto não constitui uma limitação do modelo, tendo em atenção que o sistema real representado não era isolado. Consideram-se, então, na modelação termos de perdas de calor para o exterior pelo topo, base e lateral das amostras. Os mecanismos usados nos termos de perdas de calor

são: i) transferência através da interface amostra-aço e amostra-PMMA; ii) condução através da espessura dos materiais do confinamento (5 mm de aço e 10 mm de PMMA); iii) convecção entre estes materiais e o ar ambiente; iv) radiação entre a amostra e o exterior. A transferência nos itens i) a iii) é avaliada recorrendo a um coeficiente global de transferência de calor, obtido por uma soma de resistências em série (interfacial ou de contacto, por condução, por convecção) aplicada à transferência de calor através de uma superfície plana no topo e na base e através de uma superfície cilíndrica na lateral. Os termos de perdas de calor pelo topo e base estão incorporados na equação de conservação de energia do modelo e são calculados para cada elemento de volume. Os termos referentes às perdas de calor laterais surgem apenas na condição fronteira considerada para o limite exterior do raio.

- ♦ As propriedades termofísicas dos compostos presentes consideram-se dependentes da composição e temperatura da mistura durante o processo de combustão. A entalpia de reacção também depende da temperatura. São contempladas mudanças de fase.

Os valores utilizados nos parâmetros dos modelos condicionam de forma decisiva as soluções obtidas, havendo mesmo determinados limites a partir dos quais a estabilidade das soluções do problema fica comprometida (*vd.* Sec. 5.1). Assim, desde o início do exercício de modelação pretendeu-se incluir dados rigorosos e específicos do sistema em estudo para avaliação dos parâmetros do modelo, de forma a obter soluções tão realistas quanto possível. Fez-se, por isso, um trabalho de pesquisa cuidado a partir do qual se seleccionaram os dados que se apresentarão na Sec. 5.2.3. Este grau de especificidade torna mais complexa a adaptação do modelo a sistemas diferentes, mas houve a preocupação de implementar o cálculo dos parâmetros em rotinas separadas daquelas que avaliam as equações de conservação. Como se avalia a variação dos parâmetros com a composição e temperatura da mistura em cada elemento de volume, existe interacção permanente entre as rotinas anteriores.

O pressuposto de homogeneidade dos elementos de volume do sistema implica o cálculo de parâmetros efectivos para o modelo, os quais representam propriedades termofísicas médias da mistura de reagentes e produtos nesse elemento. Portanto, é necessário definir regras de mistura para calcular as propriedades efectivas a partir dos dados introduzidos das propriedades dos compostos puros. Estas regras traduzem a dependência dos parâmetros do modelo em relação às concentrações no elemento de volume considerado, fazendo uso das fracções mássicas ou das fracções volumétricas dos componentes nesse volume. A variação dos parâmetros do modelo com a temperatura é incluída por meio da variação das propriedades dos componentes puros com a temperatura. Para cada uma destas propriedades e para cada composto podem utilizar-se diversas correlações, dependendo das fases que esse composto assume para as temperaturas consideradas.

Para a inclusão da transferência de calor por radiação no seio da mistura considera-se uma condutividade térmica equivalente para o ar, representando esta a soma das contribuições da condução e da emissão nos interstícios ocupados pelo ar. Usa-se uma estratégia idêntica para as transformações de fase sólido-líquido, cuja energia envolvida se contabiliza, cada vez que uma temperatura de fusão é atravessada, adicionando à capacidade calorífica do componente que transitou de fase um termo adequado de calor latente de fusão.

A entalpia de reacção é calculada para cada temperatura, com base nas diferenças de entalpia de produtos e reagentes entre a temperatura de referência, para a qual se conhece uma entalpia de reacção

de referência, e a temperatura actual. Estas diferenças de entalpia têm duas contribuições: a variação da entalpia dos compostos nas diversas fases com a temperatura e as entalpias das transições de fase.

Não foi encontrado na literatura nenhum trabalho com uma complexidade tão elevada no cálculo dos parâmetros do modelo como a do presente trabalho. Assim, este pode abrir caminho em termos de metodologias de avaliação de propriedades termofísicas efectivas em função da temperatura e da composição para sistemas heterogéneos a temperatura elevada.

5.2.2 Formulação Matemática do Modelo

Na formulação matemática do modelo consideraram-se válidos os pressupostos da Sec. 5.2.1. Aplicando as leis de conservação de massa, energia ou quantidade de movimento a um elemento de volume genérico dV , obtém-se a relação geral de conservação de extensidade 5.4 (Bird *et al.*, 2002). No caso da propagação radial da combustão nas amostras em forma de disco consideradas neste trabalho, o elemento de volume dV usado na modelação tem a forma esquematizada na Fig. 5.2. Com base na expressão 5.4 deduziram-se os balanços microscópicos de conservação de massa e de energia, aplicando-os ao elemento de volume dV homogéneo. Estes balanços definiram-se em unidades de extensidade por unidade de volume e de tempo.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{quantidade de} \\ \text{extensidade que} \\ \text{se acumula em } dV \\ \text{por unidade} \\ \text{de tempo} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{quantidade de} \\ \text{extensidade que} \\ \text{entra em } dV \\ \text{por unidade} \\ \text{de tempo} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{quantidade de} \\ \text{extensidade que} \\ \text{sai de } dV \\ \text{por unidade} \\ \text{de tempo} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{quantidade de} \\ \text{extensidade que} \\ \text{se produz em } dV \\ \text{por unidade} \\ \text{de tempo} \end{array} \right\} \quad (5.4)$$

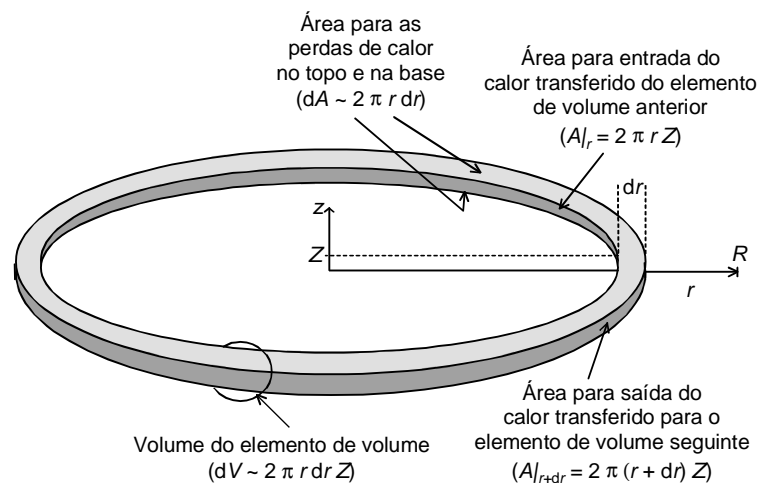


Figura 5.2 Representação do elemento de volume da amostra considerado na modelação da combustão da termite no modo de autopropagação.

Como não se considerou transferência de massa, o balanço mássico parcial vem simplesmente:

$$\frac{d\gamma_A}{dt} = -\alpha_A \vartheta \quad (5.5)$$

sendo γ_A a concentração mássica do reagente A (limitante – Fe_2O_3), t o tempo, α_A o coeficiente estequiométrico mássico do reagente A e ϑ a velocidade da reacção. As concentrações mássicas dos restantes elementos do sistema calcularam-se através das relações algébricas que se seguem, onde η_A é a conversão do reagente A, γ_B , γ_C e γ_D são as concentrações mássicas dos compostos B, C e D, respectivamente, e o subscrito “0” designa o estado inicial:

$$\eta_A = \frac{\gamma_{A0} - \gamma_A}{\gamma_{A0}} \quad (5.6)$$

$$\gamma_B = \gamma_{B0} - \frac{\alpha_B}{\alpha_A} \eta_A \gamma_{A0}; \quad \gamma_C = \gamma_{C0} + \frac{\alpha_C}{\alpha_A} \eta_A \gamma_{A0}; \quad \gamma_D = \gamma_{D0} + \frac{\alpha_D}{\alpha_A} \eta_A \gamma_{A0} \quad (5.7)$$

A concentração mássica do composto E obteve-se por diferença. Primeiro determinou-se o volume que os componentes A-D ocupavam, por meio das massas volúmicas e concentrações mássicas destes, e admitiu-se que E ocuparia o volume que sobejava, com base num volume fixo para a amostra. Depois calculou-se a massa contida no volume ocupado por E, pressupondo que este composto se comportava como um gás perfeito.

O balanço energético é traduzido pela Eq. 5.8(a), que se simplificou na Eq. 5.8(b) empregando as relações dadas na Fig. 5.2 e a definição de derivada, pois o incremento de raio (dr) é muito pequeno. A transferência de calor foi modelada utilizando a lei de condução de calor de Fourier, a lei de Stefan-Boltzmann para a radiação de um corpo cinzento e a lei de Newton para a transferência de calor por convecção nas fronteiras (Bird *et al.*, 2002, *vd.* também Sec. 4.1.3).

$$\rho_M c_{pM} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{A|_r \left(-k_M \frac{\partial T}{\partial r} \right)_r}{dV} - \frac{A|_{r+dr} \left(-k_M \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r+dr}}{dV} + (-\Delta_R H^T) \vartheta - \frac{dA U_{aço/ar} (T - T_0)}{dV} \dots \quad (5.8a)$$

$$- \frac{dA U_{PMMA/ar} (T - T_0)}{dV} - 2 \frac{dA \sigma_{SB} \epsilon_M (T^4 - T_0^4)}{dV}$$

$$\rho_M c_{pM} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[k_M \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] + (-\Delta_R H^T) \vartheta - \frac{(U_{aço/ar} + U_{PMMA/ar}) (T - T_0) + 2 \sigma_{SB} \epsilon_M (T^4 - T_0^4)}{Z} \quad (5.8b)$$

Aqui, r é o raio actual, ρ é a massa volúmica, c_p é a capacidade calorífica específica a pressão constante, k é a condutividade térmica, $\Delta_R H^T$ é a entalpia mássica da reacção à temperatura T , $U_{aço/ar}$ e $U_{PMMA/ar}$ são os coeficientes globais de transferência de calor entre a interface amostra-confinamento e o ar ambiente na base e no topo dos provetes, respectivamente, T_0 representa a temperatura ambiente, a qual é coincidente com a temperatura inicial da amostra, σ_{SB} é a constante de Stefan-Boltzmann, ϵ é a emissividade e o subscrito “M” refere-se a mistura. $A|_r$, $A|_{r+dr}$, dA e dV representam as áreas e o volume que caracterizam o elemento de volume considerado, de acordo com a Fig. 5.2.

A entalpia mássica e a velocidade de reacção foram calculadas pelas Eqs. 5.9 e 5.10. As variações de entalpia mássica dos produtos e dos reagentes na Eq. 5.9 obtiveram-se pelos integrais de

$$-\Delta_R H^T = -\left(\Delta_R H^{T_0} + \Delta H_{\text{Produtos}}|_{T_0 \rightarrow T} - \Delta H_{\text{Reagentes}}|_{T_0 \rightarrow T} \right) \quad (5.9)$$

$$\vartheta = H(T - T_{\text{reac}}) k_{\text{cin}} [\gamma_{A0}(1 - \eta_A)]^n, \quad n = 0 \quad (5.10)$$

c_p no intervalo de temperatura $T_0 \rightarrow T$ e incluíram as entalpias das transições de fase nesse intervalo. $\Delta_R H^{T_0}$ é a entalpia mássica de reacção à temperatura de referência, tendo-se considerado que a última e a temperatura inicial do sistema assumiam o mesmo valor. Na Eq. 5.10, H é uma função do tipo Heaviside, a qual permite introduzir a expressão cinética no modelo só quando a temperatura do elemento de volume atinge a temperatura crítica para ocorrência de reacção (T_{reac}). Abaixo desta temperatura a conversão de A é nula. Ainda na Eq. 5.10, k_{cin} é a constante cinética, que se supôs independente da temperatura e se adoptou como parâmetro ajustável do modelo, e n é a ordem da reacção, que neste caso é zero.

Relativamente ao termo das perdas de calor do elemento de volume para o exterior do sistema (último termo na Eq. 5.8(b)) deve notar-se o seguinte: i) as perdas por radiação têm o factor multiplicativo “2” para contemplar as perdas nas superfícies do topo e da base do elemento de volume; ii) os coeficientes globais de transferência de calor definiram-se contabilizando diversas resistências, já referidas na Sec. 5.2.1, e a dedução das expressões usadas apresenta-se no Apêndice E.

O problema diferencial completou-se introduzindo condições iniciais e fronteira apropriadas. Para as duas condições iniciais necessárias (Eq. 5.11), considerou-se que o sistema teria, em todo o domínio espacial, composição igual à composição inicial das misturas e que a temperatura seria igual à temperatura de ignição pré-definida, entre $r = 0$ e o raio do canal de ignição (R_0), e igual à temperatura ambiente, de R_0 até à fronteira externa da amostra ($r = R$). Assim, a condição inicial para T simula a ignição por um pulso espacial instantâneo de temperatura com altura T_{igni} e comprimento R_0 .

$$t = 0; \quad 0 \leq r \leq R \Rightarrow \gamma_A = \gamma_{A0} \quad \text{e} \quad \begin{cases} 0 \leq r \leq R_0 \Rightarrow T = T_{\text{igni}} \\ R_0 < r \leq R \Rightarrow T = T_0 \end{cases} \quad (5.11)$$

A condição fronteira interna para T foi definida admitindo simetria no ponto $r = 0$ (Eq. 5.12). Na condição fronteira externa ($r = R$) contabilizaram-se as perdas de calor por condução, convecção e radiação entre a interface amostra-aço e o ar ambiente (Eq. 5.13). A equação usada para calcular o coeficiente global de transferência de calor $U'_{\text{aço/ar}}$ baseou-se nas mesmas resistências consideradas para $U_{\text{aço/ar}}$, mas agora aplicadas à geometria cilíndrica da fronteira lateral do sistema (vd. Apêndice E).

$$t > 0; \quad r = 0 \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (5.12)$$

$$t > 0; \quad r = R \Rightarrow k_M \frac{\partial T}{\partial r} = -\left[U'_{\text{aço/ar}} (T - T_0) + \sigma_{\text{SB}} \varepsilon_M (T^4 - T_0^4) \right] \quad (5.13)$$

Nas Eqs. 5.8 e 5.13 definiu-se que a *driving-force* para a transferência de calor por radiação era a diferença entre a temperatura do meio reaccional e a temperatura ambiente. Sabe-se que na realidade

a mistura se encontrava em contacto com a parede de aço ou de PMMA, que seguramente apresentava uma temperatura superior à ambiente. A temperatura destas paredes poderia obter-se por balanços energéticos aos materiais de confinamento da amostra. Porém, nas regiões de elevada temperatura, onde a radiação é importante, o valor que determina a ordem de grandeza do termo $(T^4 - T_0^4)$ é T^4 , sendo quase indiferente T_0 ser igual à temperatura ambiente ou umas centenas de graus superior. Achou-se, por isso, que a aproximação era razoável.

Como já referido, considerou-se que as propriedades termofísicas efectivas da mistura de compostos presentes em cada elemento de volume eram dependentes da temperatura e da composição desse elemento de volume. A dependência em relação à composição foi definida por regras de mistura adequadas para cada propriedade (*vd.* Eqs. 5.14-5.17):

$$c_{pM} = \sum_i w_i c_{pi} \quad i = A, B, C, D, E \quad (5.14)$$

$$\rho_M = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{\rho_i}} \quad i = A, B, C, D, E \quad (5.15)$$

$$k_M = \left(\frac{1}{\sum_i \frac{\phi_i}{k_i}} + \sum_i \phi_i k_i \right) / 2 \quad i = A, B, C, D, E \quad (5.16)$$

$$\varepsilon_M = \sum_i \phi_i \varepsilon_i \quad i = A, B, C, D, E \quad (5.17)$$

w_i e ϕ_i são as fracções mássica e volumétrica do componente i no elemento de volume considerado; c_{pi} , ρ_i , k_i e ε_i são as propriedades correspondentes ao componente puro i , que dependem da temperatura do elemento de volume no qual estão a ser calculadas, como se ilustrará na secção seguinte.

Para a capacidade calorífica específica a pressão constante adoptou-se uma regra de mistura simples, calculando uma média ponderada em termos mássicos para a propriedade, uma vez que esta se expressa por unidade de massa. A regra de mistura para a massa volúmica obteve-se por um balanço de volume (*vd.* Apêndice F). No caso da emissividade, considerou-se que a emissividade efectiva das superfícies do elemento de volume dependia naturalmente da fracção de superfície ocupada por cada composto e que a esta era equivalente à sua fracção volumétrica (*vd.* Apêndice F).

A condutividade térmica efectiva depende do arranjo dos compostos no elemento de volume considerado. Este arranjo é desconhecido, mas pode admitir-se que os compostos estarão distribuídos aleatoriamente, ocupando fracções do elemento de volume diferentes conforme a composição mássica e temperatura do elemento de volume. Os arranjos mais simples que se podem considerar pressupõem a reunião da massa dispersa de cada composto numa fracção de volume bem definida do elemento de volume, igual à fracção volumétrica do composto no último, e disposições em série ou em paralelo desses volumes de compostos puros. Um dos compostos presentes no sistema em estudo é o ar. Assim, na disposição em série a transferência de calor é limitada pela condutividade térmica do ar e, por isso,

a condutividade térmica efectiva obtida é a mínima possível; na disposição em paralelo a transferência de calor é controlada pela condutividade térmica do composto com maior condutividade térmica, sendo a condutividade térmica efectiva a máxima possível (Tavman, 1996). Optou-se, então, por avaliar a condutividade térmica efectiva pela média aritmética das condutividades térmicas da mistura que se obtiveram admitindo as disposições em série e em paralelo dos compostos numa camada muito fina de mistura centrada em torno de cada posição radial r (nodo) do cálculo (*vd.* Apêndice F). O valor médio obtido representará melhor a situação de distribuição aleatória dos compostos no espaço do que se se considerasse apenas um destes cenários de arranjo (Tavman, 1996). A definição de uma camada fina, muito menos espessa que o elemento de volume definido na Fig. 5.2, permitiu que a geometria radial pudesse ser aproximada por uma geometria plana. Esta aproximação revelou-se necessária para que a ordem dos materiais no arranjo não condicionasse a condutividade térmica. A opção pela regra de mistura descrita foi tomada após a análise de expressões da literatura para cálculo da condutividade térmica efectiva de sólidos compósitos; constatou-se que os casos contemplados não descreveriam correctamente a condição experimental deste trabalho, pois resumem-se a condições mais simples, nomeadamente inclusões esféricas ou irregulares de um composto sólido no meio contínuo de outro, leito granular de dois compostos sólidos sem gás nos interstícios, leito granular de um composto sólido com gás ou líquido nos interstícios (Bird *et al.*, 2002, Gonzo, 2002, Jakob, 1949, Tavman, 1996).

As energias das transições de fase sólido-líquido dos componentes foram incluídas, numa amplitude térmica de 1 K, cada vez que a temperatura de fusão era atravessada em aquecimento ou arrefecimento. Esta contribuição foi introduzida através de uma modificação do valor da capacidade calorífica específica a pressão constante do composto puro que fundia durante esse intervalo de 1 K, definindo-se uma capacidade calorífica equivalente (c_{pi}') – Eq. 5.18. L_i é o calor latente de fusão do componente i puro. Para o componente A não se implementou esta modificação, uma vez que o α -Fe₂O₃ não funde, apenas se decompõe a 1730 K em Fe₃O₄ (Wriedt, 1990).

$$c_{pi}' = c_{pi} + \frac{L_i}{1\text{K}} \quad i = \text{B, C, D} \quad (5.18)$$

Definiu-se ainda uma condutividade térmica equivalente para o ar – Eq. 5.19, de forma a incluir a transferência de calor por radiação nos interstícios da mistura ocupados por este componente. Este fenómeno torna-se relevante para temperaturas acima de 200 °C (*vd.* Gonzo, 2002, *vd.* Tavman, 1996):

$$k_E' = k_E + 4 \sigma_{\text{SB}} \varepsilon_M T^3 \phi_E \Delta r \quad (5.19)$$

Esta condutividade equivalente foi utilizada só no primeiro termo da fracção da Eq. 5.16 (arranjo em série), pois, como já se referiu, só a magnitude deste termo depende significativamente da condutividade térmica do ar. A contribuição a adicionar a k_E determinou-se admitindo que o calor transferido por radiação, definido pela lei de Stefan-Boltzmann para um corpo cinzento, podia ser representado por um calor equivalente avaliado pela lei de Fourier, deduzindo-se a expressão para a condutividade térmica que tornava possível essa equivalência (Jakob, 1949, *vd.* Apêndice F). Considerou-se que Δr era a espessura da camada de mistura onde ocorria condução e radiação térmicas, a qual era tão pequena (10^{-5} m) que se pôde admitir uma geometria plana para a transferência

de calor nesta camada. Bowen e Derby (1995) usaram uma condutividade efectiva análoga para descrever a transferência de calor no interior dos poros do meio reaccional. Referiram ainda que a convecção nestes interstícios só é importante se estes tiverem dimensões grandes (alguns milímetros), o que não é o caso para o Δr considerado. Outras fontes indicam que a convecção de calor nos interstícios de um leito pode ser desprezada se as partículas tiverem tamanho inferior a ~ 1 mm (*vd.* Gonzo, 2002, *vd.* Tavman, 1996). Ora, esta condição também se verifica no presente trabalho.

5.2.3 Dados para os Parâmetros do Modelo e Correlações para Cálculo das Propriedades Termofísicas dos Componentes do Sistema em Função da Temperatura

Nesta secção apresentam-se todos os dados que foram introduzidos no problema para simular a combustão da termite, incluindo as correlações para o cálculo das propriedades termofísicas dos componentes puros em função da temperatura. Os valores das constantes dos gases perfeitos e de Stefan-Boltzmann, também necessários no problema, podem ser consultados na Nomenclatura. As denotações A, B, C, D e E referem-se aos compostos Fe_2O_3 , Al, Fe, Al_2O_3 e ar, respectivamente.

Na Tabela 5.1 compilam-se os dados referentes às dimensões do sistema de combustão, à estequiometria e entalpia da reacção termite, às condições de ignição e do meio envolvente. Os primeiros foram definidos com base na informação experimental dada na Sec. 4.1.1. A proporção estequiométrica dos compostos estabeleceu-se de acordo com a reacção 1.2, convertendo as quantidades molares em quantidades mássicas. A entalpia mássica da reacção a 298.15 K calculou-se como descrito na nota de rodapé da tabela. O cálculo de $\Delta_R H^T$ pode ser facilitado se a temperatura de referência usada coincidir com a temperatura inicial da amostra. Logo, o facto das entalpias de formação tabeladas na literatura serem relativas a 298.15 K determinou a escolha deste valor de temperatura para a temperatura inicial da amostra e temperatura do meio envolvente (T_0), apesar das experiências terem decorrido a uma temperatura média de 290 K (*vd.* Sec. 4.1.3). Para a temperatura inicial do material no canal de ignição, T_{igni} , tomou-se um valor muito próximo da temperatura média de combustão das misturas termite (2305 K, *vd.* Sec. 4.3.2), uma vez que se recorreu à combustão das próprias misturas termite não prensadas no canal de ignição para iniciar as amostras prensadas (*vd.* Sec. 4.1.2). Deve referir-se que muitos estudos já mostraram que o

Tabela 5.1 Dados relativos às dimensões do sistema de combustão, à reacção termite e às condições de ignição e da envolvente.

R (m)	Z (m)	R_0 (m)	Coeficientes estequiométricos mássicos $\alpha_A, \alpha_B, \alpha_C, \alpha_D$	
0.025 ^(a)	0.0015 ^(b)	0.0015 ^(a)	1, 0.33792, 0.69943, 0.63848	
$-\Delta_R H^{T_0}$ ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$)	T_{igni} (K)	T_{reac} (K)	T_0 (K)	Pressão (Pa)
5 322 746 ^(c)	2300	1200	298.15	101 325

(a) De acordo com a Fig. 4.4; (b) Média das espessuras de todas as amostras prensadas com confinamento aço/PMMA – *vd.* Fig. 4.6(a); (c) Obtido pela diferença entre as entalpias mássicas de formação dos produtos e dos reagentes, a T_0 e à pressão atmosférica (retiradas de ICT, 1994); as unidades referem-se à massa de Fe_2O_3 .

estado estacionário de propagação da combustão é independente das condições escolhidas para ignição, desde que esta ocorra (*vd. Varma et al.*, 2001), não sendo, por isso, muito importante que a temperatura do material no canal de ignição assuma um valor médio e aproximado.

Para fixar a temperatura crítica para ocorrência da reacção termite, T_{reac} , no valor de 1200 K recorreu-se à literatura. Por um lado, nos trabalhos de análise térmica à termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, já descritos na Sec. 3.1, quase todos os picos exotérmicos identificados tinham temperatura entre 1100 e 1300 K, apesar da sua atribuição à reacção termite ser muitas vezes questionável e pouco fundamentada. Por outro lado, Kashporov *et al.* (1994) calcularam uma temperatura crítica de ignição para a mistura termite (com composição estequiométrica, porosidade de 42 %, temperatura inicial de 293-573 K e alumínio com tamanho médio de 10 μm), durante a autopropagação, de 966 K. Esta temperatura foi obtida em dois passos: i) ajustando a equação de balanço térmico em estado estacionário, pelo método dos mínimos quadrados, a dados experimentais, obtidos por outros autores, da velocidade de combustão em função da temperatura inicial da mistura; ii) aplicando os parâmetros térmicos encontrados no ajuste anterior e um valor de energia de activação de 95.5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ na equação de Semenov para obter a temperatura de ignição. Esta metodologia envolveu várias aproximações, sendo o valor encontrado apenas indicativo. Finalmente, como explicado na Sec. 3.3.1 para o fenómeno em (C), após a fusão do alumínio o fundido fica confinado na capa de alumina que o envolve até atingir uma temperatura em que o revestimento não sustente a pressão exercida por aquele. Só após a quebra deste revestimento poderá ocorrer reacção apreciável do alumínio com o óxido de ferro. Ainda na Sec. 3.3.1 é indicado o valor de ~ 1150 K para o rebentamento do filme de alumina e dispersão do fundido, para partículas de alumínio com granulometria igual à deste trabalho, de acordo com resultados de Rogachev *et al.* (1994).

A composição das misturas termite utilizadas nas simulações encontra-se na Tabela 5.2. Consideraram-se todas as misturas ensaiadas no confinamento aço/PMMA. As conversões massa/volume para o ar efectuaram-se usando a massa volúmica deste, sendo esta calculada admitindo que o ar se comportava como um gás perfeito com massa molar média de 0.0288 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabela 5.2 Dados relativos à composição das misturas termite estudadas.

Mistura	Razão mássica $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al}^{(a)}$	Riqueza ^(a)	ϕ_E inicial ^(b)
T100	1 : 0.338	1.00	0.392
T112	1 : 0.379	1.12	0.384
T127	1 : 0.429	1.27	0.365
T142	1 : 0.482	1.42	0.370
T159	1 : 0.538	1.59	0.350

(a) Com base na Tabela 2.6; (b) Médias, para cada mistura termite, das porosidades (isto é, $\{1 - \text{massa volúmica relativa}\}$) das amostras prensadas com confinamento aço/PMMA – *vd. Fig. 4.5(a)*.

Na Tabela 5.3 reúnem-se os dados referentes ao fenómeno de fusão dos componentes do sistema e aos coeficientes globais de transferência de calor. Não se consideraram as variações de entalpia das transformações de fase em estado sólido, por serem muito inferiores à entalpia de reacção. Também não se contemplaram os fenómenos de vaporização dos componentes nem de decomposição do Fe_2O_3 pelas razões que se seguem: i) o alumínio, que é o componente do sistema com menor temperatura de

Tabela 5.3 Dados relativos às mudanças de fase dos componentes do sistema e aos coeficientes globais de transferência de calor.

Temperatura de fusão ^(a) (K)	L_i ($i = B, C, D$) (J·kg ⁻¹)	$U_{\text{aço/ar}}$ ^(c) (W·m ⁻² ·K ⁻¹)	$U_{\text{PMMA/ar}}$ ^(c) (W·m ⁻² ·K ⁻¹)	$U'_{\text{aço/ar}}$ ^(c) (W·m ⁻² ·K ⁻¹)
B – 933	B – 387 672 ^(b)	4.96	3.91	5.94
C – 1809	C – 271 956 ^(a)			
D – 2327	D – 1 161 296 ^(a)			

(a) Chase (1998); (b) Kubaschewski e Evans (1958); (c) Introduzindo os seguintes valores nas equações apresentadas no Apêndice E: resistências térmicas das interfaces amostra-aço e amostra-PMMA – 0.0015 m²·K·W⁻¹ e 0.00005 m²·K·W⁻¹, respectivamente (Incropera e DeWitt, 1990); condutividades térmicas do aço e do PMMA – 16.2 W·m⁻¹·K⁻¹ (CERN, 2003) e 0.18 W·m⁻¹·K⁻¹ (Osswald e Menges, 1995), respectivamente; coeficiente de transferência de calor por convecção natural no ar – 5 W·m⁻²·K⁻¹ (Adams e Rogers, 1973, Whitaker, 1976, e Bird *et al.*, 2002).

vaporização (2740 K; ICT, 1994), e o Fe₂O₃ (decomposição a 1730 K; Wriedt, 1990) são consumidos muito rapidamente quando a temperatura ultrapassa os 1200 K, sendo a sua presença desprezável nas regiões da onda de combustão onde se registam temperaturas mais elevadas (final da zona de reacção e região dos produtos); ii) o ferro e a alumina têm temperaturas de vaporização muito elevadas (3133 K e 4073 K, respectivamente; Chase, 1998, ICT, 1994), estando estes menos tempo no estado gasoso do que no estado líquido; iii) a inclusão de espécies gasosas não inertes no modelo teria que passar necessariamente por uma reavaliação da complexidade deste para acomodar este estado físico (p. ex. introdução de balanços de pressão e nova definição das regras de mistura para cálculo das propriedades que dependem de um arranjo de componentes). De frisar que as vaporizações dos componentes deste sistema envolvem variações de entalpia 2-3 vezes superiores ao calor latente de fusão do composto D e a sua não inclusão no cálculo condiciona naturalmente os resultados.

Por falta de dados, os coeficientes globais de transferência de calor foram calculados com base em condutividades térmicas, coeficientes de transferência de calor por convecção e resistências de contacto característicos de temperaturas próximas da temperatura ambiente e foram considerados fixos. Para as resistências de contacto nas interfaces amostra-aço e amostra-PMMA, utilizaram-se valores da mesma ordem de grandeza que as tabeladas em Incropera e DeWitt (1990) para interfaces aço inoxidável-vácuo (100 kPa) e Si-Al com 0.02 mm de epóxico, respectivamente, por não terem sido encontrados dados com materiais mais similares. Os valores escolhidos enquadram-se nas gamas genéricas de resistências de contacto apresentadas em Çengel (1998), Fraas (1989) e Irvine (1983): 0.000005-0.0005 m²·K·W⁻¹, 0.00018-0.0018 m²·K·W⁻¹ e 0.000004-0.003 m²·K·W⁻¹, respectivamente.

Nas Tabelas 5.4-5.7 apresentam-se as correlações (por vezes, valores fixos) utilizadas no cálculo das propriedades termofísicas dos componentes puros do sistema em função da temperatura (à pressão normal). A representação gráfica desta informação, conjuntamente com a recolhida de outras fontes bibliográficas consultadas, encontra-se no Apêndice G para fins ilustrativos e comparativos. Nestas representações pode ver-se que, em geral, as propriedades variam muito com a temperatura. Ignorar essa variação constituiria, indiscutivelmente, uma aproximação grosseira. Na selecção dos dados de uma determinada fonte bibliográfica para uma propriedade em detrimento dos dados existentes noutras fontes consultadas teve-se em atenção a seguinte combinação de critérios: escolheram-se as fontes mais recentes que apresentassem um maior conjunto de dados (número e/ou gama de temperatura) e que não fossem muito discrepantes da maior parte dos dados de outras fontes.

Tabela 5.4 Massa volúmica dos compostos do sistema no estado puro em função da temperatura.

Composto	Estado físico	Massa volúmica ^(a) (kg·m ⁻³)	Referência
Fe ₂ O ₃	• Sólido (α) a T ambiente	• 5062.3 ^(b)	• Experimental; vd. Sec. 2.2.4
Al	• Sólido a 250-800 K • Líquido a 1000-1400 K	• $2.751 \times 10^3 - 1.478 \times 10^{-1} T - 6.518 \times 10^{-5} T^2$ ^(c) ($R^2 = 1.000$) • $2638.3 - 0.275 T$ ^(d) ($R^2 = 0.997$)	• Ajuste com dados de Perry <i>et al.</i> , 1997 • Ajuste com dados de Perry <i>et al.</i> , 1997
Fe	• Sólido a 250-1800 K • Líquido a 2000 K	• $7.9929 \times 10^3 - 5.3873 \times 10^{-1} T + 3.3890 \times 10^{-4} T^2 -$ $1.3828 \times 10^{-7} T^3$ ^(c) ($R^2 = 0.996$) • 7030 ^(e)	• Ajuste com dados de Perry <i>et al.</i> , 1997 • Perry <i>et al.</i> , 1997
Al ₂ O ₃	• Sólido (α) a T ambiente	• 3975 ^(b)	• Thorpe e Whiteley, 1966
ar	• Gás	• $101325 \times 0.0288 / (8.314 T)$	• Eq. de gás perfeito

(a) T em K; (b) Por falta de dados, manteve-se fixo; (c) Utilizou-se esta equação até à temperatura de fusão apresentada na Tabela 5.3; (d) Usou-se o valor obtido a 1400 K para temperaturas superiores a esta; (e) Usou-se este valor para qualquer T acima da temperatura de fusão.

Relativamente às Tabelas 5.4-5.7, deve referir-se que quando se encontraram lacunas na literatura para determinadas regiões de temperatura (mais frequentes em temperaturas muito elevadas) manteve-se fixo o valor da propriedade, conforme se especifica nas notas de rodapé. Em certos casos mais extremos, nomeadamente para as massas volúmicas dos óxidos de ferro e de alumínio, para a condutividade térmica do óxido de ferro e para o estado líquido de alguns compostos, encontrou-se apenas um valor para descrever a totalidade ou uma larga extensão do domínio de temperatura abrangido nos cálculos. Mereceu atenção particular o caso da condutividade térmica do óxido de ferro, por este ser o reagente maioritário nas misturas termite, por a propriedade em causa ser determinante para a transferência de calor na mistura e por se tratar de um valor relativo a pó prensado de porosidade desconhecida. Trata-se de um valor muito baixo em comparação com os calculados para os restantes componentes da mistura, com exceção do ar. Encontrou-se um valor superior em Maiden (1987) – $12 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, usado para fins de modelação da iniciação de materiais pirotécnicos e explosivos por onda de choque, mas não era dada qualquer explicação de como tinha sido obtido, podendo ter sido arbitrado, e, por isso, não se considerou. Noutro trabalho, o de Brassy, Auzanneau e colaboradores (Auzanneau e Roux, 1987, Brassy *et al.*, 1985), foi avaliada a difusividade térmica da mistura Fe₂O₃/Al com diferentes quantidades de Al. Retirando o valor da difusividade térmica para uma quantidade de alumínio nula e usando os valores da massa volúmica e da capacidade calorífica específica a pressão constante à temperatura ambiente das Tabelas 5.4 e 5.5, calculou-se uma condutividade térmica do Fe₂O₃ de $0.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, que é da mesma ordem de grandeza do valor que consta na Tabela 5.6. Considerou-se, no entanto, mais fidedigno o valor indicado em Dean (1973).

A emissividade de um dado composto condensado depende de factores como a natureza do composto, a rugosidade e estado da superfície que emite (polida, rugosa, macia, oxidada ou não, com

Tabela 5.5 Capacidade calorífica específica a pressão constante dos compostos do sistema no estado puro em função da temperatura.

Composto	Estado físico	Capacidade calorífica específica a pressão constante ^(a) (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	Referência
Fe ₂ O ₃	• Sólido (α) a 290-950 K	• (93.43834 + 108.3577 T _r - 50.86447 T _r ² + 25.58683 T _r ³ - 1.61133 T _r ²) / 0.159692	• Chase, 1998
	• Sólido (β) a 950-1050 K	• 943.215	• Chase, 1998
	• Sólido (γ) a 1050-2500 K	• (110.9362 + 32.04714 T _r - 9.192333 T _r ² + 0.901506 T _r ³ + 5.433677 T _r ²) / 0.159692 ^(b)	• Chase, 1998
Al	• Sólido a 298-933 K	• (4.94 + 2.96 x 10 ⁻³ T) x 4.184 / 0.026982	• Kubaschewski e Evans, 1958
	• Líquido a 933-1273 K	• 1085.464 ^(c)	• Kubaschewski e Evans, 1958
Fe	• Sólido (α) a 298-700 K	• (18.42868 + 24.64301 T _r - 8.91372 T _r ² + 9.664706 T _r ³ - 0.012643 T _r ²) / 0.055847	• Chase, 1998
	• Sólido (α) a 700-1042 K	• (-57767.65 + 137919.7 T _r - 122773.2 T _r ² + 38682.42 T _r ³ + 3993.08 T _r ²) / 0.055847	• Chase, 1998
	• Sólido (β) a 1042-1100 K	• (-325.8859 + 28.92876 T _r + 411.9629 T _r ²) / 0.055847	• Chase, 1998
	• Sólido (β, γ, δ) a 1100-1809 K	• (-776.7387 + 919.4005 T _r - 383.7184 T _r ² + 57.08148 T _r ³ + 242.1369 T _r ²) / 0.055847	• Chase, 1998
	• Líquido a 1809-2500 K	• 824.109 ^(c)	• Chase, 1998
Al ₂ O ₃	• Sólido a 298-2327 K	• (102.429 + 38.7498 T _r - 15.9109 T _r ² + 2.628181 T _r ³ - 3.007551 T _r ²) / 0.101961	• Chase, 1998
	• Líquido a 2327-2900 K	• 1887.619 ^(c)	• Chase, 1998
ar	• Gás a 100-3000 K	• 1.0796 x 10 ³ - 5.2612 x 10 ⁻¹ T + 1.1912 x 10 ⁻³ T ² - 7.5229 x 10 ⁻⁷ T ³ + 1.6006 x 10 ⁻¹⁰ T ⁴ ^(d) (R ² = 1.000)	• Ajuste com dados de Rohsenow e Hartnett, 1973

(a) T em K e $T_r = T / 1000$; (b) Usou-se o valor obtido a 2500 K para temperaturas superiores a esta; dado que o Fe₂O₃ sofre redução a partir de 1730 K, os valores obtidos acima desta temperatura constituem uma aproximação; (c) Usou-se este valor para qualquer T acima da temperatura de fusão; (d) Usou-se o valor obtido a 3000 K para temperaturas superiores a esta.

impurezas, em pó, *etc.*). A maioria dos valores tabelados na literatura referem-se a superfícies sólidas, mas existem também alguns para superfícies líquidas (p. ex. de fundidos). No caso do sistema termite a condição das superfícies que emitem radiação não é controlável nem conhecida. De entre os muitos valores encontrados na literatura escolheram-se conjuntos que descrevessem maiores gamas de temperatura e, quando possível, que não estivessem associados a tratamentos das superfícies muito complexos ou a estados oxidados. Deve também referir-se que a emissividade de uma determinada superfície pertencente a um corpo dito cinzento é constante, não dependendo do comprimento de onda nem das direcções no espaço (Schunck, 1983b). Esta propriedade pode verificar-se somente para um

Tabela 5.6 Condutividade térmica dos compostos do sistema no estado puro em função da temperatura.

Composto	Estado físico	Condutividade térmica ^(a) (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Referência
Fe ₂ O ₃	• Sólido a 473 K	• 0.59 ^(b)	• Dean, 1973
Al	• Sólido a 250-900 K	• $1.9586 \times 10^2 + 2.5395 \times 10^{-1} T - 4.4314 \times 10^{-4} T^2 + 2.0282 \times 10^{-7} T^3$ ^(c) ($R^2 = 0.997$)	• Ajuste com dados de Weast, 1973
	• Líquido a 1000-1300 K	• $63 + 0.03 T$ ^(d) ($R^2 = 1.000$)	• Ajuste com dados de Weast, 1973
Fe	• Sólido a 250-1200 K	• $1.1394 \times 10^2 - 1.2604 \times 10^{-1} T + 4.5411 \times 10^{-5} T^2$ ($R^2 = 0.998$)	• Ajuste com dados de Weast, 1973
	• Sólido a 1200-1600 K	• $-79.556 + 15.231 \ln T$ ^(d) ($R^2 = 0.988$)	• Ajuste com dados de Weast, 1973
Al ₂ O ₃	• Sólido a 250-1500 K	• Interpolação linear com dados (T, k): (250,60), (300,42), (400,27), (500,20), (600,16), (800,10), (1000,7.6), (1200,6.3), (1400,5.7), (1500,5.4)	• Liley, 1983a
	• Sólido ou líquido a 1500-3000 K	• $7.500 - 2.300 \times 10^{-3} T + 6.000 \times 10^{-7} T^2$ ^(d) ($R^2 = 1.000$)	• Ajuste com dados de Incropera e DeWitt, 1990
ar	• Gás a 280-3000 K	• $1.369 \times 10^{-2} + 4.456 \times 10^{-6} T + 1.281 \times 10^{-7} T^2 - 9.939 \times 10^{-11} T^3 + 2.452 \times 10^{-14} T^4$ ^(d) ($R^2 = 1.000$)	• Ajuste com dados de Incropera e DeWitt, 1990

(a) T em K; (b) Por falta de dados, manteve-se fixo; o valor é relativo a pó prensado; (c) Utilizou-se esta equação até à temperatura de fusão apresentada na Tabela 5.3; (d) Usou-se o valor obtido no limite máximo da gama de T para temperaturas superiores a este limite.

Tabela 5.7 Emissividade dos compostos do sistema no estado puro em função da temperatura.

Composto	Estado físico	Emissividade ^(a)	Referência
Fe ₂ O ₃	• Sólido a 313-3073 K	• Interpolação linear com dados (T, ε): (313,0.96), (813,0.67), (3073, 0.59) ^(b)	• Bejan, 1993
Al	• Sólido a 473-873 K	• $1.632 \times 10^{-2} + 2.018 \times 10^{-4} T$ ^{(c)(d)} ($R^2 = 1.000$)	• Ajuste com dados de Thorpe e Whiteley, 1966
	• Líquido a 973-1273 K	• $-4.217 \times 10^{-2} + 1.667 \times 10^{-4} T$ ^{(c)(e)} ($R^2 = 1.000$)	• Ajuste com dados de Thorpe e Whiteley, 1966
Fe	• Sólido	• 0.35 ^(f)	• Weast, 1973
	• Líquido	• 0.37 ^(g)	• Weast, 1973
Al ₂ O ₃	• Sólido a 400-1500 K	• $9.736 \times 10^{-1} - 5.284 \times 10^{-4} T + 9.742 \times 10^{-8} T^2$ ^{(d)(e)} ($R^2 = 0.999$)	• Ajuste com dados de Liley, 1983b
ar	• Gás	• 0	• Justificado no texto

(a) T em K; (b) Abaixo de 313 K considerou-se $\varepsilon = 0.96$ e acima de 3073 K considerou-se $\varepsilon = 0.59$; (c) Utilizou-se esta equação até à temperatura de fusão apresentada na Tabela 5.3; (d) Usou-se o valor obtido no limite mínimo da gama de T para temperaturas inferiores a este limite; (e) Usou-se o valor obtido no limite máximo da gama de T para temperaturas superiores a este limite; (f) Para qualquer T abaixo da temperatura de fusão apresentada na Tabela 5.3; (g) Para qualquer T acima da temperatura de fusão apresentada na Tabela 5.3.

intervalo de temperatura restrito. No entanto, a maioria das superfícies apresentam comportamentos que se afastam desta definição e a sua emissividade pode depender do comprimento de onda e da direcção de radiação. Assim, a emissividade pode designar-se de total, se corresponde a todos os comprimentos de onda, ou monocromática, se corresponde só a um comprimento de onda. Apenas foram considerados dados de emissividade total. A emissividade pode ainda ser designada de normal, se se refere apenas à radiação emitida na direcção normal à superfície, ou hemisférica, se se refere à radiação emitida em todas as direcções do hemisfério para o qual a superfície está voltada. A razão entre a emissividade hemisférica total e a emissividade normal total depende novamente do material e da condição da superfície, mas pode assumir, de forma aproximada, os seguintes valores (Schunck, 1983b, Ražnjević, 1976): 0.95 para superfícies macias, 0.98 para superfícies rugosas e 1.2 para superfícies metálicas brilhantes. Uma vez que as razões anteriores são próximas de um e por vezes a literatura é omissa na identificação do tipo de emissividade tabelada, neste trabalho usou-se a emissividade hemisférica total ou a emissividade normal total de forma indiferenciada.

A emissão de radiação térmica por compostos gasosos é um fenómeno volumétrico e não de superfície como nos corpos sólidos (Incropera e DeWitt, 1990, Kreith, 1965). Além disso, enquanto a radiação emitida por um corpo sólido é traduzida por um espectro contínuo, os gases emitem e absorvem radiação apenas em bandas discretas de energia (comprimentos de onda específicos), determinadas pelos estados de energia permitidos na molécula (Kreith, 1965, Welty *et al.*, 1984). Porém, só os gases e vapores com moléculas heteropolares, como o CO_2 , H_2O , SO_2 , CO , NH_3 , álcoois, hidrocarbonetos, *etc.*, podem absorver ou emitir quantidades não desprezáveis de energia radiante. Os gases inertes e os gases com moléculas diatómicas simétricas, nomeadamente O_2 , N_2 , H_2 e ar seco, são praticamente transparentes à radiação térmica em temperaturas de interesse prático (Kreith, 1965, Welty *et al.*, 1984). Por esta razão, considerou-se nula a emissividade do ar (*vd.* Tabela 5.7).

5.2.4 Algoritmo de Cálculo e Implementação Numérica

Devido à impossibilidade de obter de soluções exactas para o modelo apresentado na Sec. 5.2.2, este foi resolvido numericamente. A resolução numérica consistiu na aplicação de um método das linhas adaptativo, baseado no refinamento sucessivo de uma malha espacial inicial unidimensional. O algoritmo do método aplicado é descrito de modo sucinto a seguir e de forma mais pormenorizada por Brito (Brito, 1998, Brito e Portugal, 1998).

O algoritmo adaptativo é executado em subproblemas gerados por um procedimento de selecção de submalhas espaciais de refinamento. A selecção é feita através da comparação da solução obtida sobre duas malhas: uma malha larga (nível 1) e uma malha fina (nível 2), construída pela bissecção dos intervalos da malha larga. Os nodos que não verificam o critério do erro são agrupados em submalhas sobre as quais os subproblemas adaptativos são gerados e integrados. Assim, em cada malha, as derivadas espaciais são aproximadas por diferenças finitas centradas não uniformes e a integração temporal é efectuada com recurso ao integrador numérico *DASSL* desenvolvido por Petzold (Petzold, 1982, 1983). A estimativa do erro em cada ponto de discretização é calculada pelo valor absoluto da diferença entre os valores de solução obtidos pela integração temporal (para um passo

temporal constante) nas duas malhas de nível consecutivo. Os perfis totais das variáveis nas submalhas são completados por interpolação linear dos valores conhecidos.

O procedimento de selecção de submalhas é repetido sucessivamente até que o critério do erro seja verificado por todos os nodos de todas as malhas ou se atinja um nível de refinamento máximo pré-definido. Neste último caso, o procedimento é repetido com um passo temporal mais reduzido. Geram-se subproblemas diferenciais em malhas sucessivamente mais finas, cuja integração temporal é repetida e o algoritmo apenas ultrapassa um determinado nível temporal quando todos os nodos verificam o critério de convergência. Em cada subproblema introduzem-se, nas extremidades interiores do problema original, condições fronteira artificiais de Dirichlet (explícitas), fixando-se o valor para o qual ocorreu convergência no nodo fronteira nos subproblemas de nível inferior. Este procedimento é muito simples e impede a ocorrência de descontinuidades entre perfis de solução de nível diferente. No entanto, pode contribuir para a introdução de erros significativos em alguns problemas específicos, nomeadamente em problemas que envolvam frentes abruptas de velocidade elevada, como os problemas de combustão (Brito, 1998). Para evitar a introdução destes erros, na resolução numérica do modelo aqui apresentado fixou-se o nível máximo de refinamento em dois, o que significa que o procedimento de geração de malhas sucessivas não foi aplicado. Neste caso, assegurou-se a verificação do critério de erro apenas pelo exercício de adaptação do passo temporal.

Os parâmetros do algoritmo numérico utilizados reúnem-se na Tabela 5.8. A tolerância definida para o método de refinamento foi relativamente alta porque se concluiu que a diminuição da mesma aumentaria muito o tempo de cálculo sem contribuir para uma alteração significativa dos resultados. Tomando a grelha de 2º nível, pode calcular-se a dimensão radial do elemento de volume considerado na modelação; assim, dividindo 25 mm por 80 subintervalos resulta uma magnitude de ~ 0.3 mm.

Tabela 5.8 Parâmetros do algoritmo numérico utilizados na resolução do problema de combustão.

Tolerância para o integrador DASSL	Tolerância para o método de refinamento	Número de pontos das diferenças finitas	Número de nodos das grelhas de 1º e 2º níveis
1×10^{-6} ^(a)	1×10^{-2} ^(b)	5	41; 81

(a) Valor do erros absoluto e relativo usado num critério de convergência que reúne os dois tipos de erro; (b) Erro absoluto.

O fluxograma do algoritmo de cálculo do problema de combustão apresenta-se na Fig. 5.3. Este ilustra as interligações entre as rotinas de definição do problema (modelo, condições auxiliares, cálculo de propriedades termofísicas e de composições), as rotinas de refinamento da malha espacial, a rotina de discretização e a rotina de integração no domínio temporal. Representam-se também os ficheiros de dados e de resultados.

Por fim, é importante acrescentar que o desenvolvimento do termo de condução de calor da Eq. 5.8(b) originou uma derivada da condutividade térmica em relação ao raio. Uma vez que foi considerada a variação das propriedades da mistura com a composição e temperatura e sabendo que no domínio espacial existem gradientes acentuados de concentração e de temperatura para cada instante, não seria consistente admitir que esta derivada era nula, apesar de ser este o procedimento habitual nos trabalhos da literatura consultados. Assim, a derivada referida foi aproximada por diferenças finitas, tal como as derivadas espaciais de concentração e de temperatura, e o seu cálculo exigiu a determinação do perfil espacial da condutividade térmica da mistura em cada instante de tempo.

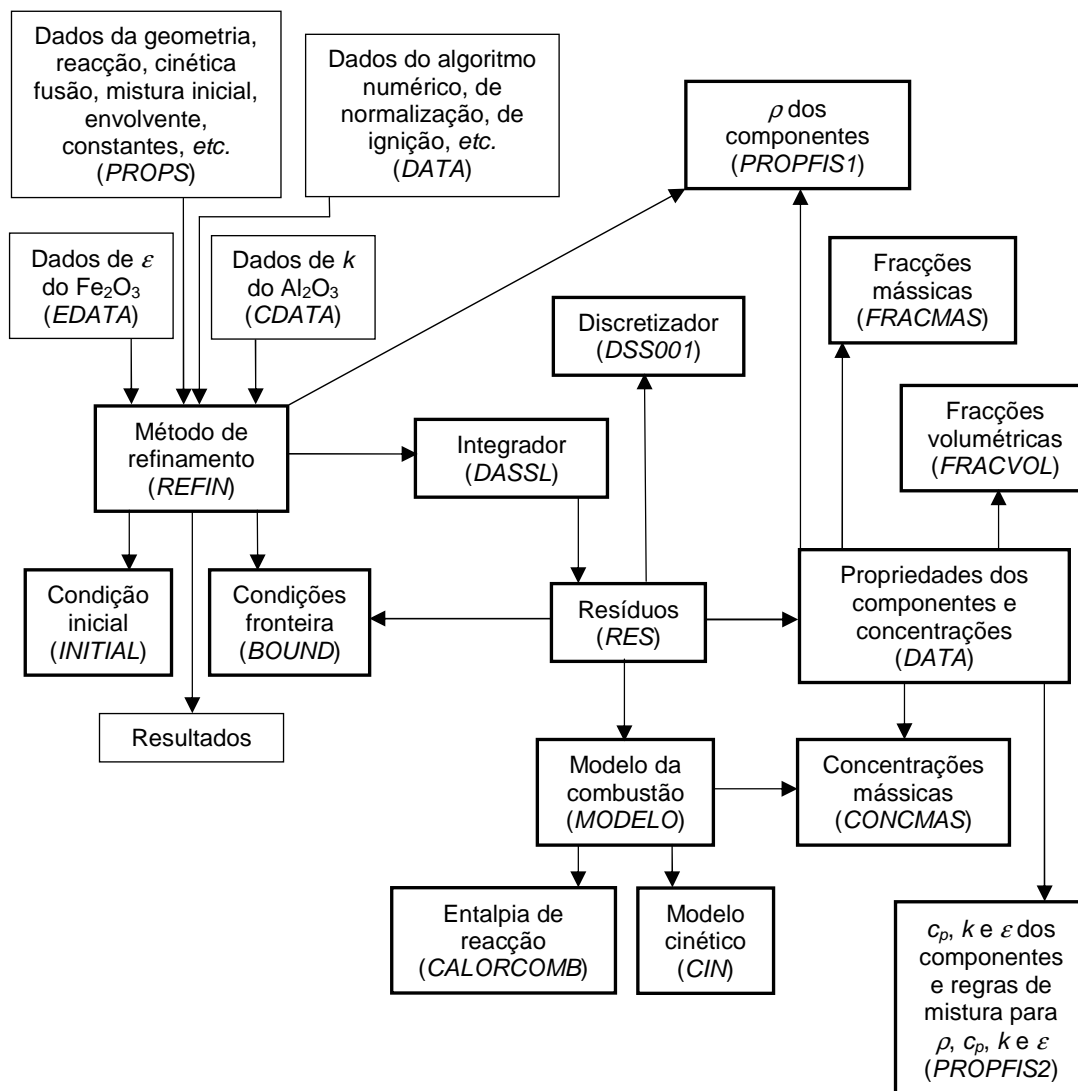


Figura 5.3 Fluxograma do algoritmo de cálculo do problema de combustão da termite. As caixas a negrito representam rotinas e as caixas com linha simples representam ficheiros de dados ou de resultados.

5.3 Simulação da Combustão Radial das Misturas Termite

Tendo a constante cinética como parâmetro ajustável do modelo, o primeiro objectivo das simulações foi encontrar o limite da constante cinética a partir do qual se observava autopropagação da frente de combustão e o valor que melhor descrevesse a velocidade de combustão obtida experimentalmente para a mistura estequiométrica. Depois, simularam-se as combustões das misturas T100 a T159 e compararam-se os resultados obtidos com os resultados experimentais.

Tentando vários valores para a constante cinética do modelo – k_{cin} – foi possível concluir que quando esta era menor que um determinado valor crítico a frente de combustão não se autopropagava,

extinguindo-se nas imediações do canal de ignição. Isto significa que a ocorrência de autopropagação depende da velocidade de produção de calor e não só da quantidade de calor produzida, o que está de acordo com a análise feita por Cuadrado-Laborde *et al.* (2003) aos resultados de simulação da combustão para o mesmo sistema termite (*vd.* Sec. 5.1). Estes afirmaram que a autopropagação da frente de combustão só se dá quando a velocidade de perda de calor nos sucessivos elementos de volume (para elementos de volume adjacentes e para o exterior) é igualada pela velocidade de ganho de calor nesses elementos de volume (produção ou entrada de calor a partir de elementos de volume adjacentes). Se a última for inferior à primeira o sistema arrefece e a combustão extingue-se, se for muito superior o sistema aquece exponencialmente e a combustão dá-se no modo de explosão térmica.

Os valores críticos de k_{cin} obtidos, considerando variações mínimas de 10^3 , para as várias misturas termite foram: $7000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$, para as misturas T100 e T112, $8000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$, para a mistura T127, e $9000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$, para as misturas T142 e T159. A razão para que este valor aumente com a riqueza da mistura prende-se com o excesso de alumínio, o qual, neste caso em que não se consideram outros produtos além de Fe e de Al_2O_3 , tem o efeito de um diluente. Assim, o alumínio em excesso é um absorvedor de calor que não contribui para o calor produzido por reacção, influenciando assim o balanço de energia em cada instante. Quanto maior a quantidade de alumínio em excesso, maior é este efeito de diluição e é necessária uma maior velocidade de reacção (ou velocidade de produção de energia) para tornar o processo auto-sustentado e se dar a autopropagação da frente de combustão. Na Fig. 5.4 apresentam-se os perfis de temperatura e de concentração calculados para a mistura T100 com o valor crítico indicado atrás.

Como se pode observar na Fig. 5.4, os perfis de composição e de temperatura são ondas de propagação abruptas, que se deslocam com velocidade uniforme. Além disso, a conversão de reagentes é completa e a temperatura máxima atingida em cada perfil tende para um valor aproximadamente constante, com excepção das regiões próximas das fronteiras onde se fazem sentir os efeitos da ignição e/ou das condições fronteira estabelecidas. Quando se utilizam valores de k_{cin} superiores ao crítico, os resultados obtidos possuem as mesmas características gerais dos anteriores, mas o declive dos perfis, as temperaturas máximas e a velocidade de propagação aumentam com o valor de k_{cin} , como seria de esperar. Este efeito decorre naturalmente do aumento da velocidade de produção de energia e poderá ser notado por comparação da Fig. 5.4 com a Fig. 5.7 que se encontra mais adiante (note-se que o intervalo de tempo entre perfis é diferente nas duas figuras). As

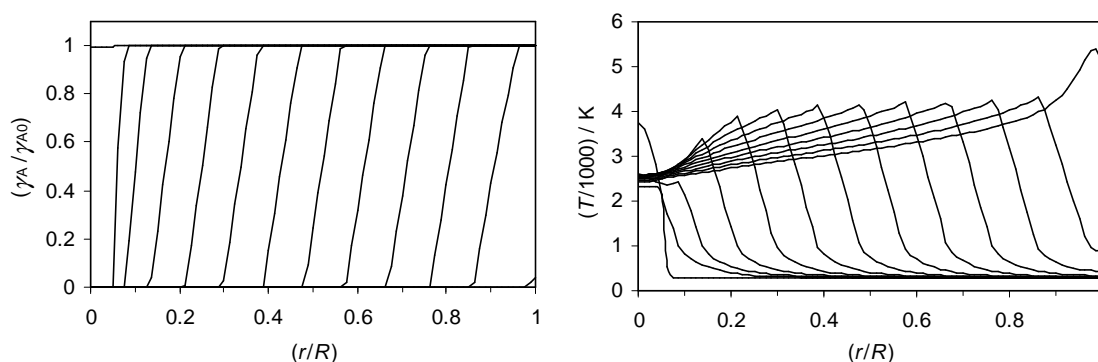


Figura 5.4 Perfis radiais de composição (esquerda) e de temperatura (direita) calculados para a combustão da mistura T100 com k_{cin} crítico ($7000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$). O intervalo de tempo entre perfis é 0.3 s.

observações anteriores são igualmente aplicáveis às misturas T112 a T159. A comparação dos perfis entre misturas de diferentes riquezas efectuar-se-á oportunamente ao longo desta secção.

Durante a propagação radial, a velocidade da frente de combustão assume um valor aproximadamente constante em quase todo o domínio espacial, apresentando desvios significativos desse valor apenas junto às fronteiras do sistema reactivo (*vd.* Fig. 5.5). Calculou-se a velocidade da frente de combustão através das diferenças espaciais e temporais entre os pontos correspondentes a 50 % de conversão nos perfis de concentração.

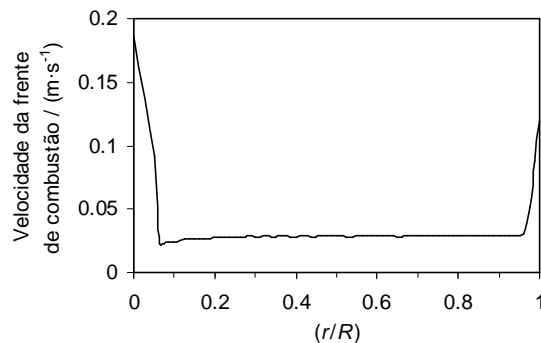


Figura 5.5 Perfil típico da velocidade da frente de combustão em função do raio da amostra.

Caso da mistura T100 com $k_{cin} = 100\,000\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$.

Os perfis das Figs. 5.4 e 5.5 suscitam dúvidas sobre como se deve classificar a etapa de ignição nas simulações realizadas. De acordo com o que foi descrito na Sec. 4.2.1, uma razão entre a temperatura de ignição e de combustão menor do que a unidade conduz ao modo de indução no processo de ignição. Ora, com base nos perfis de temperatura, pode ver-se que a temperatura imposta no canal de ignição (2300 K) é inferior à temperatura máxima dos perfis de temperatura (ou temperatura de combustão), o que levaria a concluir que se estaria perante o modo de indução. De facto, esta conclusão é compatível com o aumento ligeiro dos perfis de velocidade da frente de combustão e dos máximos dos perfis de temperatura para posições radiais para além de R_0 . Porém, este aumento não é tão notório quando se usam maiores constantes cinéticas ou riquezas (*vd.* Figs. 5.7 e 5.8 mais à frente). Além disso, como se estabeleceu uma temperatura crítica para ocorrência de reacção inferior à definida para o canal de ignição, o material nesse canal queima instantaneamente e, por isso, a autopropagação estabelece-se imediatamente a partir de $r \approx R_0$ e a velocidade da frente de combustão decresce de forma monótona e significativa de $r = 0$ até $r \approx R_0$. Estas observações estão mais de acordo com o modo de queima no processo de ignição.

Os valores da velocidade de propagação uniforme – velocidade de combustão – encontrados para as diversas misturas termite e para vários valores de k_{cin} testados apresentam-se na Fig. 5.6(a). Na Fig. 5.6(b) representam-se as temperaturas de combustão correspondentes. Os valores estacionários da velocidade de propagação equivalem aos valores que mais se repetiram nos perfis da velocidade da frente de combustão em função de (r/R) . As temperaturas de combustão foram obtidas pela média dos valores máximos dos perfis de temperatura no intervalo $0,5 \leq (r/R) \leq 0,8$.

Os resultados da Fig. 5.6 permitem concluir que, para cada mistura termite, o aumento de k_{cin} conduz a maior velocidade e temperatura de combustão, como já referido anteriormente. Por outro

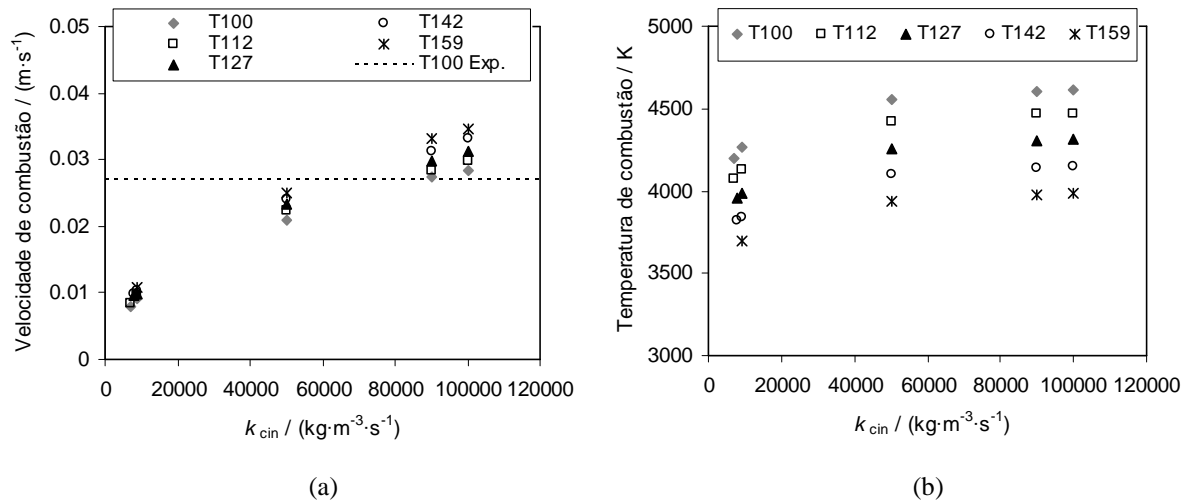


Figura 5.6 Representação das (a) velocidades e (b) temperaturas de combustão calculadas para as diversas misturas termite em função do parâmetro k_{cin} . Comparação com a velocidade de combustão obtida experimentalmente para a mistura T100.

lado, comparando os resultados com o mesmo k_{cin} para misturas com diferentes riquezas, conclui-se que o aumento do excesso de alumínio resulta no aumento da velocidade de combustão e na diminuição da temperatura de combustão. Isto sucede porque o aumento do teor de alumínio conduz a maior condutividade térmica da mistura reagente, o que facilita o transporte de energia para jusante da onda de propagação, favorecendo a velocidade de combustão (de acordo com resultados de Carrillo-Heian *et al.*, 1999, e de outros autores referidos na Sec. 5.1). No entanto, dado que o alumínio em excesso representa uma capacitância térmica adicional sem contribuir para um aumento do calor produzido pela reacção, um maior excesso faz decrescer os máximos dos perfis de temperatura e, portanto, a temperatura de combustão.

Uma vez que a mistura estequiométrica, em termos de resultados teóricos, não possui alumínio com comportamento inerte, foi tomada como referência para a selecção do valor de k_{cin} que melhor descreve os resultados experimentais. Na Fig. 5.6(a) apresenta-se uma linha com o valor da velocidade de combustão experimental para esta mistura, o qual corresponde à velocidade média obtida via vídeo para r no intervalo 0.005-0.025 m (*vd.* Tabela 4.11). A figura mostra que usando um valor de k_{cin} de 90 000 $kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ se obtém uma boa previsão da velocidade de combustão experimental para a mistura T100. Considerou-se, então, este o valor mais adequado de k_{cin} para representar a cinética da reacção.

Nas Figs. 5.7 e 5.8 encontram-se os perfis de concentração e de temperatura obtidos para as misturas T100 e T159 com o valor de k_{cin} seleccionado. Omitem-se as representações dos perfis calculados para as misturas T112, T127 e T142 por exibirem comportamento intermédio.

A diminuição da temperatura de combustão e o aumento da velocidade de combustão com o aumento da riqueza da termite são bem visíveis quando se comparam as Figs. 5.7 e 5.8, mas estas interdependências já foram mencionadas e justificadas anteriormente, a propósito dos resultados da Fig. 5.6. Com base nas três figuras referidas pode ainda concluir-se que as temperaturas de combustão para o valor de k_{cin} seleccionado, ou para valores acima do valor crítico de k_{cin} , são significativamente superiores às obtidas experimentalmente. Relembre-se que a temperatura média de combustão de todas as misturas termite ensaiadas foi de 2305 K (*vd.* Sec. 4.3.2). Pensa-se que esta diferença se deve, por um

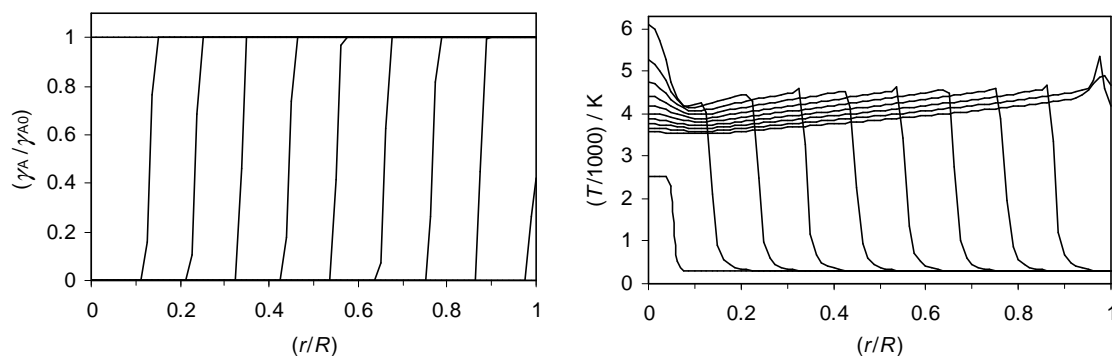


Figura 5.7 Perfis radiais de composição (esquerda) e de temperatura (direita) calculados para a combustão da mistura T100 com $k_{\text{cin}} = 90\,000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. O intervalo de tempo entre perfis é 0.1 s.

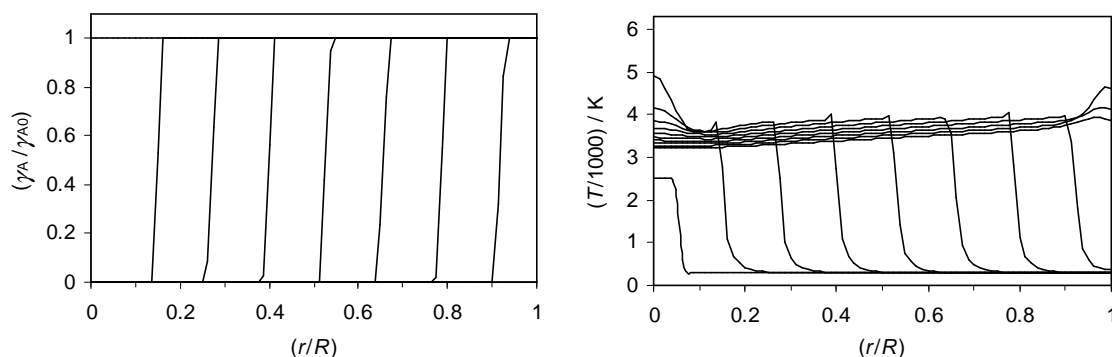


Figura 5.8 Perfis radiais de composição (esquerda) e de temperatura (direita) calculados para a combustão da mistura T159 com $k_{\text{cin}} = 90\,000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. O intervalo de tempo entre perfis é 0.1 s.

lado, à não contabilização no modelo das perdas de calor e de massa ocorridas nas experiências devidas à erupção de reagentes e produtos e, por outro lado, à circunstância de o modelo não considerar produtos intermédios nem a possibilidade de reacção incompleta. Adicionalmente, os valores de temperatura de combustão calculados com o modelo são também claramente superiores aos obtidos com o programa *THOR* na gama de riqueza em estudo (2500-2850 K; *vd.* Fig. 4.35), apesar de neste programa se supor combustão adiabática. A justificação que se encontra para esta discrepância é o facto do *THOR* ter previsto a formação de espécies gasosas e de subóxidos de ferro e de alumínio, para além de Fe e de Al_2O_3 (*vd.* Fig. 4.37). A ocorrência de gases e destes subóxidos conduz a uma redução da temperatura de combustão em relação à situação de formação apenas de ferro e de alumina.

As velocidades de combustão calculadas para todas as misturas termite com o valor de k_{cin} escolhido representam-se, em função da riqueza, na Fig. 5.9. Para efeitos de comparação, na mesma figura incluem-se as velocidades de combustão obtidas experimentalmente e respectiva incerteza (médias baseadas nos registos de vídeo para $r \in [0.005, 0.025 \text{ m}]$; *vd.* penúltima coluna da Tabela 4.11).

No caso da mistura T100 não faz sentido comparar os valores teórico e experimental, uma vez que foi através da sobreposição destes que se definiu k_{cin} . Para a mistura T112 existe uma boa concordância entre a previsão do modelo e o valor experimental, sendo este último um pouco superior. Como se concluiu no Cap. 4, a mistura T100 não corresponde ao ponto de estequiometria experimental e, por isso, o alumínio adicional na mistura T112 vai contribuir para que a reacção ocorra

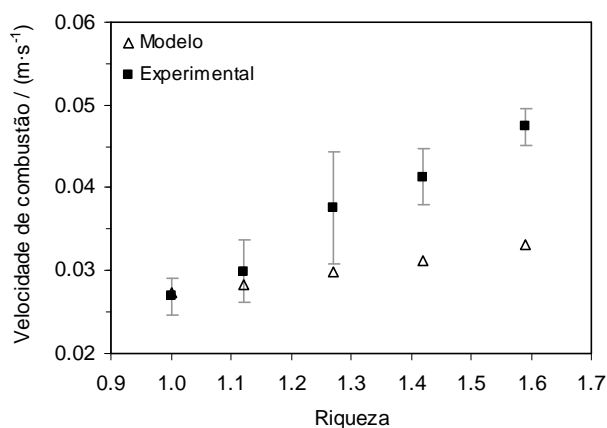


Figura 5.9 Previsão do modelo para as velocidades de combustão das misturas termite, utilizando $k_{\text{cin}} = 90\,000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. Comparação com os valores experimentais.

de forma mais completa e, portanto, se produza mais calor por unidade de volume. Nas simulações o alumínio em excesso da mistura T112 apenas contribui como capacitância térmica, como já se referiu atrás. As diferentes contribuições do alumínio em excesso nas condições experimentais e nas simulações resultam na ténue dissemelhança observada para a mistura T112.

Relativamente às misturas T127 a T159 as diferenças entre os valores calculados e experimentais são significativas e acentuam-se ligeiramente com o aumento da riqueza. Pode justificar-se esta discrepância pela contribuição térmica adicional da reacção exotérmica de formação de Fe_3Al a partir do ponto de estequiometria experimental (entre 1.12 e 1.27; *vd.* Sec. 4.2.5). Esta reacção ocorre pela combinação do ferro produzido na reacção termite com o alumínio em excesso e não foi tida em conta no modelo. Assim, nas simulações o alumínio em excesso não pode dar origem a esta contribuição térmica que, como se verificou experimentalmente, fomenta a velocidade de propagação da frente de combustão. O aumento da diferença entre os pontos experimentais e teóricos entre as riquezas 1.27 e 1.59 deve-se principalmente ao aumento da extensão da reacção de formação do intermetálico nas condições experimentais.

Quer no contexto experimental quer nas simulações, o aumento da quantidade de alumínio na mistura conduz ao incremento da condutividade térmica desta, favorecendo propagações mais rápidas. Este efeito está na origem do aumento linear da velocidade de combustão com a riqueza que se verifica nos resultados das simulações. Porém, no contexto experimental acrescem a este efeito os outros referidos nos dois parágrafos anteriores. Desta forma, os resultados das simulações comprovam que o aumento da condutividade térmica do meio reaccional, mesmo numa situação desfavorável de aumento simultâneo do nível de diluição, favorece a progressão da onda de combustão.

Cuadrado-Laborde *et al.* (2003) obtiveram valores de velocidade e temperatura de combustão de $1.65 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e 3000 K , respectivamente, na simulação da combustão radial da mistura estequiométrica (*vd.* Sec. 5.1). Apesar do valor da temperatura se aproximar mais dos que foram obtidos experimentalmente no Cap. 4 do que o calculado aqui, a velocidade de combustão encontra-se duas ordens de grandeza acima das que se obtiveram quer experimentalmente quer através do modelo no presente trabalho. Supõe-se que as diferenças se justificam essencialmente por terem usado uma condutividade térmica cerca de 100 vezes superior à considerada neste trabalho, por terem considerado

um modelo cinético de primeira ordem e por terem admitido que a quase totalidade dos parâmetros não variavam com a composição ou com a temperatura do meio reaccional.

Na Fig. 5.10 apresentam-se os perfis típicos de perdas de energia para o exterior pelo topo e base dos provetes, para uma onda de combustão tomada num tempo médio da propagação e, por isso, completamente estabelecida. Inclui-se também o perfil de temperatura. Conclui-se que as perdas de energia por radiação são ≈ 100 vezes maiores do que as perdas por condução e convecção nas regiões da frente de combustão e dos produtos, onde a temperatura é muito elevada. Na região dos reagentes a magnitude das perdas de energia decresce de forma acentuada, como se esperaria. Ainda assim, só atingem valores nulos no final do domínio espacial. Isto prova que existe um gradiente de temperatura nos reagentes num intervalo de raio com ~ 10 mm, o qual se torna muito ligeiro logo nas imediações da frente de combustão e não é perceptível na Fig. 5.10 devido à amplitude da escala linear usada para a temperatura. Contudo, mesmo uma pequenina diferença positiva de temperatura em relação a T_0 produz perdas de calor não desprezáveis devido à reduzida espessura da amostra, dado que esta surge no denominador dos termos do modelo que calculam estas contribuições. Cuadrado-Laborde *et al.* (2003) concluíram igualmente que as perdas de calor por radiação nas regiões de alta temperatura da onda de combustão são dominantes em relação aos outros mecanismos de perda de calor.

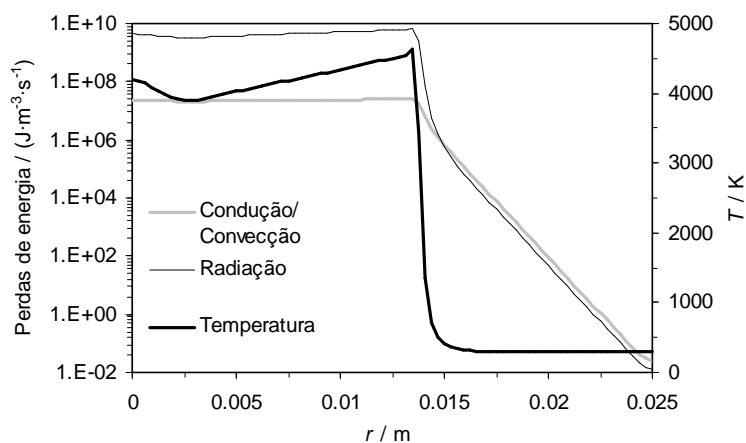


Figura 5.10 Perfis radiais típicos da temperatura do sistema e das perdas de energia para o exterior pelo topo e base dos provetes. Caso da mistura T100, com $k_{cin} = 90\,000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ e $t = 0.5 \text{ s}$.

Com base nos resultados das simulações realizadas, conclui-se que o modelo construído apresenta limitações apreciáveis na previsão da velocidade de combustão, quando esta é feita em regiões de riqueza algo distantes do valor de riqueza utilizado para definição do parâmetro cinético, e na previsão da temperatura de combustão em geral. Pensa-se que estas limitações podem ser mitigadas através da inclusão de um esquema reaccional mais elaborado, que preveja a formação de produtos intermédios e a possibilidade de reacções de formação de intermetálicos, e de um modelo cinético com dependência, pelo menos, da temperatura. Esta será uma linha de investigação a explorar futuramente, como ficou patente no início deste capítulo e na discussão dos pressupostos do modelo. Os resultados experimentais obtidos neste trabalho são uma mais valia para a persecução deste objectivo. Contudo, deve também referir-se que o modelo, tal como foi concebido, permitiu a clarificação do efeito da condutividade térmica na velocidade da reacção e a avaliação da importância relativa dos mecanismos

de transferência de calor considerados nas perdas de energia para a envolvente. Poderá ser ainda mais explorado de forma a estudar a dependência das variáveis do processo de combustão relativamente às propriedades termofísicas da mistura, propriedades do confinamento (p. ex., substituir o aço por PVC ou tentar diferentes espessuras), condições de ignição, *etc.*

Os trabalhos de Ivleva (2003, 2004) e de Matkowsky e Volpert (1994), que consistiram no estudo teórico da ocorrência e movimento de *hot spots* e de combustão giratória em amostras na forma de discos finos (*vd.* Sec. 5.1), no contexto de reacções autopropagadas de elevada temperatura sem intervenção apreciável de gases, mostram que estes fenómenos podem ser detectados quando se consideram as coordenadas radial e angular e se utilizam valores para os parâmetros do modelo que situam o problema dentro da região de instabilidade das soluções. Em particular, Ivleva observou diferentes características da frente de combustão radial junto à região de ignição e longe desta, e propagações com frentes de combustão circulares mas com múltiplos *hot spots*, pormenores que também foram notados nas experiências do presente trabalho. Assim, a introdução da coordenada angular no modelo aqui proposto permitirá descrever mais detalhadamente as propagações radiais experimentais, sendo, por isso, uma hipótese a analisar no futuro.

Referências

- Adams, J. A., Rogers, D. F., 1973, *Computer-Aided Heat Transfer Analysis*, McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo.
- Aldushin, A. P., Matkowsky, B. J., Schult, D. A., Shkadinskaya, G. V., Shkadinsky, K. G., Volpert, V. A., 1995a, "Porous Medium Combustion", in *Modeling in Combustion Science*, Buckmaster, J., Takeno, T. (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, pp.315-324.
- Aldushin, A. P., Matkowsky, B. J., Shkadinsky, K. G., Shkadinskaya, G. V., Volpert, V. A., 1994, "Combustion of Porous Samples with Melting and Flow of Reactants", *Combustion Science and Technology*, 99, pp.313-343.
- Aldushin, A. P., Matkowsky, B. J., Volpert, V. A., 1995b, "Stoichiometric Flames and their Stability", *Combustion and Flame*, 101, pp.15-25.
- Auzanneau, M., Roux, M., 1987, "Étude d'un Système Redox Modèle des Compositions Pyrotechniques et Contribution à la Détermination du Processus Réactionnel Limitatif de la Vitesse de Propagation de l'Onde de Combustion. Propositions de Classement de Quelques Compositions", in *Proc. du 3^e Congrès International de Pyrotechnie du Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale et 12^e International Pyrotechnics Seminar*, Juan-les-Pins, Juin 8-12, 1987, Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale, pp.27-35.
- Barzykin, V. V., 1992, "Initiation of SHS Processes", *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7), pp.909-918.
- Bejan, A., 1993, *Heat Transfer*, John Wiley & Sons, New York.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N., 2002, *Transport Phenomena*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York.
-

- Boddington, T., Cottrell, A., Laye, P. G., 1987, "Gasless Pyrotechnics. So Predictable!", in *Proc. du 3^e Congrès International de Pyrotechnie du Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale et 12^e International Pyrotechnics Seminar*, Juan-les-Pins, Juin 8-12, 1987, Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale, pp.461.
- Bowen, C. R., Derby, B., 1995, "Finite-Difference Modelling of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials", *Acta Metallurgica et Materialia*, 43 (10), pp.3903-3913.
- Brassy, C., Megharfi, M., Roux, M., Auzanneau, M., 1985, "Diffusivité Thermique des Compositions Pyrotechniques: Étude Paramétrique et Modélisation dans le Cas de la Composition S/Fe", in *Proc. of the 16. Internationale ICT – Jahrestagung 1985 combined with 10th International Pyrotechnics Seminar*, Karlsruhe, Germany, July 2-5, 1985, Fraunhofer-Institut für Treib- und Explosivstoffe, Pfinztal (Berghausen), pp.16.1-16.12.
- Brito, P., 1998, *Aplicação de Métodos Numéricos Adaptativos na Integração de Sistemas Algébrico-Diferenciais Caracterizados por Frentes Abruptas*, Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Brito, P. M. P., Portugal, A. A. T. P., 1998, "Application of Adaptive Methods Based on Finite Difference Discretizations in the Simulation of a Tubular Reactor System", in *Proc. of ACOMEN'98 – Advanced Computational Methods in Engineering*, van Keer, R., Verheghe, B., Hogge, M., Noldus E. (Eds.), Ghent, Belgium, September 2-4, Shaker Publishing BV, Maastricht, pp. 697-704.
- Brito, P., Durães, L., Campos, J., Portugal, A., 2004, "Aplicação de Métodos Adaptativos para a Simulação de Processos de Combustão", in *Proc. of Congresso de Métodos Computacionais em Engenharia (VIII Congresso Nacional de Mecânica Aplicada e Computacional & VI Congreso de Métodos Numéricos en Ingeniería)*, Lisboa, Portugal, Maio 31 – Junho 2, 2004, Associação Portuguesa de Mecânica Teórica, Aplicada e Computacional & Sociedad Española de Métodos Numéricos en Ingeniería & Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, pp.472 & CD-ROM (15 pp.).
- Brito, P., Durães, L., Campos, J., Portugal, A., 2005, "Modelling and Simulation of Fe₂O₃/Aluminum Thermite Mixtures", in *Proc. of the 9th International Chemical Engineering Conference – CHEMPOR 2005*, Coimbra, Portugal, September 21-23, 2005, Chemical Engineering Department of University of Coimbra, Coimbra, pp.157 & CD-ROM (6 pp.).
- Brito, P., Durães, L., Campos, J., Portugal, A., 2007, "Simulation of Fe₂O₃/Al Combustion: Sensitivity Analysis", *Chemical Engineering Science*, 62 (18-20), pp.5078-5083.
- Carrillo-Heian, E. M., Graeve, O. A., Feng, A., Faghiih, J. A., Munir, Z. A., 1999, "Modeling Studies of the Effect of Thermal and Electrical Conductivities and Relative Density of Field-Activated Self-Propagating Combustion Synthesis", *Journal of Materials Research*, 14 (5), pp.1949-1958.
- Çengel, Y. A., 1998, *Heat Transfer – A Practical Approach*, WCB/McGraw-Hill, Boston.
- CERN, 2003, "Atlas Shielding: Shielding Disk JD", in *The ATLAS Experiment – The ATLAS Shielding Project*, <http://atlas.web.cern.ch/GROUPS/Shielding/jdmaterial.htm>, Dez. 2003.
- Chase, Jr., M. W. (Ed.), 1998, "NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph 9 (Part I and Part II), pp.1-1951. Conteúdo acessível também em: NIST, 2005, *NIST Livro de Química na Web*, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, Nov. 2005.
-

- Cincotti, A., Murgia, G., Orrù, R., Cao, G., 2001, "On the Modeling of the Copper Block Combustion Front Quenching Technique to Investigate Solid-Solid Self-Propagating High-Temperature Reactions", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, pp.3451-3458.
- Cuadrado-Laborde, C., Damonte, L. C., Mendoza-Zélis, L., 2003, "Theoretical Treatment of a Self-Sustained, Ball Milling Induced, Mechanochemical Reaction in Fe₂O₃-Al System", *Materials Science and Engineering A*, 355, pp.106-113.
- Dean, J. A. (Ed.), 1973, *Lange's Handbook of Chemistry*, 11th Ed., McGraw-Hill, New York.
- Durães, L., Brito, P., Campos, J., Portugal, A., 2006c, "Modelling and Simulation of Fe₂O₃/Aluminum Thermite Combustion: Experimental Validation", in *16th European Symposium on Computer Aided Process Engineering and 9th International Symposium on Process Systems Engineering*, Part A, Marquardt, W., Pantelides, C. (Eds.), Vol. 21 of *Computer Aided Chemical Engineering*, Elsevier, Amsterdam, pp.365-370.
- Fan, R.-H., Lü, H.-L., Sun, K.-N., Wang, W.-X., Yi, X.-B., 2006, "Kinetics of Thermite Reaction in Al-Fe₂O₃ System", *Thermochimica Acta*, 440 (2), pp.129-131.
- Filiminov, I., 1998, "The Effect of Radiation on the Combustion Wave Propagation in a Heterogeneous System", in *Proc. of the 27th International Symposium on Combustion*, Boulder (CO), USA, August 2-7, 1998, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp.2441-2450.
- Fraas, A. P., 1989, *Heat Exchanger Design*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York.
- Gonzo, E. E., 2002, "Estimating Correlations for the Effective Thermal Conductivity of Granular Materials", *Chemical Engineering Journal*, 90, pp.299-302.
- ICT, 1994, *Database of Thermochemical Data*, v. 15-06-94, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen).
- Incropera, F. P., DeWitt, D. P., 1990, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York.
- Irvine, Jr., T. F., 1983, "Thermal Contact Resistance", in *HEDH – Heat Exchanger Design Handbook, 2 – Fluid Mechanics and Heat Transfer*, Schlünder, E. U., Bell, K. J., Chrisholm, D., Hewitt, G. F., Schmidt, F. W., Spalding, D. B., Taborek, J., Žukauskas, A., Gnielinski, Y. (Eds.), Hemisphere Publishing Corporation, Washington, pp.2.4.6-1-2.4.6-4.
- Ivleva, T. P., 2003, "Nonstationary Modes of Solid-Flame Combustion of a Disk", *Doklady Chemistry*, 394 (Part 2), pp.21-25.
- Ivleva, T. P., 2004, "Spiral Mode of Combustion of a Disk", *Doklady Physical Chemistry*, 390 (4-6), pp.135-138.
- Ivleva, T. P., Merzhanov, A. G., 2000, "Three-Dimensional Spinning Waves in the Case of Gas-Free Combustion", *Doklady Physics*, 45 (4), pp.136-141.
- Ivleva, T. P., Merzhanov, A. G., 2001a, "Structure and Variability of Spinning Reaction Waves in Three-Dimensional Excitable Media", *Physical Review E*, 64, pp.036218-1-036218-4.
- Ivleva, T. P., Merzhanov, A. G., 2001b, "Three-Dimensional Modeling of Solid-Flame Chaos", *Doklady Physical Chemistry*, 381 (1-3), pp.259-262.
-

- Ivleva, T. P., Merzhanov, A. G., 2002, "Modeling of Three-Dimensional Nonadiabatic Modes of Unstable Solid-Flame Combustion", *Doklady Physical Chemistry*, 386 (1-3), pp.218-221.
- Ivleva, T. P., Merzhanov, A. G., 2003a, "Concepts of Solid-Flame Propagation Modes", *Doklady Physical Chemistry*, 391 (1-3), pp.171-173.
- Ivleva, T. P., Merzhanov, A. G., 2003b, "Three-Dimensional Modes of Unsteady Solid-Flame Combustion", *Chaos*, 13 (1), pp.80-86.
- Jakob, M., 1949, *Heat Transfer*, John Wiley & Sons, New York.
- Kashporov, L. Y., Sheludyak, Y. E., Obeziaev, N. V., 1994, "Temperature of the Aluminum Based Mixtures Ignition by the Stationary Burning Wave", in *Proc. of the 20th International Pyrotechnics Seminar*, Colorado Springs (CO), USA, July 25-29, 1994, IIT Research Institute, Chicago, pp.543-555.
- Khusid, B. M., Khina, B. B., 1993, "Mathematical Modeling of Structure Formation during Synthesis of Advanced Materials", *Computers and Chemical Engineering*, 17 (Suppl. S), pp.S245-S250.
- Khusid, B. M., Khina, B. B., 1994, "Modeling of Advanced Materials Processing on the SHS Basis", *Computers and Chemical Engineering*, 18 (Suppl. S), pp.S253-S258.
- Kreith, F., 1965, *Principles of Heat Transfer*, 2nd Ed., International Textbook Company, Scranton.
- Kubaschewski, O., Evans, E., 1958, *Metallurgical Thermochemistry*, 3rd Ed. (revised), Vol. 1 of *International Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy*, Raynor, G. V. (Ed.), Pergamon Press, London.
- Li, H.-P., 2005, "Composition Heterogeneity in Ni-Al Combustion Synthesis", *Journal of Applied Sciences*, 5 (1), pp.64-69.
- Liley, P. E., 1983a, "Physical Property Data Tables: Thermal Conductivity of Solids", in *HEDH – Heat Exchanger Design Handbook, 5 – Physical Properties*, Schlünder, E. U., Bell, K. J., Chrisholm, D., Hewitt, G. F., Schmidt, F. W., Spalding, D. B., Taborek, J., Žukauskas, A., Gnielinski, Y. (Eds.), Hemisphere Publishing Corporation, Washington, pp.5.5.6-1-5.5.6-4.
- Liley, P. E., 1983b, "Physical Property Data Tables: Emissivity of Solids", in *HEDH – Heat Exchanger Design Handbook, 5 – Physical Properties*, Schlünder, E. U., Bell, K. J., Chrisholm, D., Hewitt, G. F., Schmidt, F. W., Spalding, D. B., Taborek, J., Žukauskas, A., Gnielinski, Y. (Eds.), Hemisphere Publishing Corporation, Washington, pp.5.5.7-1-5.5.7-3.
- Luss, D., 1990, "Reaction Engineering of Advanced Ceramic Materials", *Chemical Engineering Science*, 45 (8), pp.1979-1999.
- Maiden, D. E., 1987, "A Model for Calculating the Threshold for Shock Initiation of Pyrotechnics and Explosives", in *Proc. du 3^e Congrès International de Pyrotechnie du Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale et 12^e International Pyrotechnics Seminar*, Juan-les-Pins, Juin 8-12, 1987, Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale, pp.17-26.
- Makino, A., 2001, "Fundamental Aspects of the Heterogeneous Flame in the Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Process", *Progress in Energy and Combustion Science*, 27, pp.1-74.
-

- Margolis, S. B., 1991, "The Transition to Nonsteady Deflagration in Gasless Combustion", *Progress in Energy and Combustion Science*, 17, pp.135-162.
- Matkowsky, B. J., Volpert, V., 1994, "Spiral Gasless Condensed Phase Combustion", *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 54 (1), pp.132-146.
- Merzhanov, A. G., 1980, "Combustion Processes in Chemical Reaction Engineering", *International Chemical Engineering*, 20 (1), pp.150-171.
- Merzhanov, A. G., 1990, "Structural Aspects of the Flame Propagation Theory", *Pure and Applied Chemistry*, 62 (5), pp.861-875.
- Merzhanov, A. G., 1994, "Pyrotechnical Aspects of Self-Propagating High-Temperature Synthesis", in *20th International Pyrotechnics Seminar*, Colorado Springs (CO), USA, July 25-29.
- Merzhanov, A. G., 1997, "Fundamentals, Achievements, and Perspectives for Development of Solid-Flame Combustion", *Russian Chemical Bulletin*, 46 (1), pp.1-27.
- Merzhanov, A. G., Rogachev, A. S., 1992, "Structural Macrokinetics of SHS Processes", *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7), pp.941-953.
- Merzhanov, A. G., Sytshev, A. E. (Eds.), 2001, *About Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, <http://www.ism.ac.ru/handbook/shsf.htm>, Out. 2006.
- Moore, J. J., Feng, H. J., 1995b, "Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part II. Classification, Applications and Modelling", *Progress in Materials Science*, 39, pp.275-316.
- Mukasyan, A. S., Hwang, S., Sytchev, A. E., Rogachev, A. S., Merzhanov, A. G., Varma, A., 1996, "Combustion Wave Microstructure in Heterogeneous Gasless Systems", *Combustion Science and Technology*, 115, pp.335-353.
- Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., Varma, A., 1999, "Mechanisms of Reaction Wave Propagation during Combustion Synthesis of Advanced Materials", *Chemical Engineering Science*, 54, pp.3357-3367.
- Novozhilov, B. V., 1992, "Non-Linear SHS Phenomena: Experiment, Theory, Numerical Modelling", *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7), pp.955-964.
- Oliveira, A. A. M., Kaviany, M., 2001, "Nonequilibrium in the Transport of Heat and Reactants in Combustion in Porous Media", *Progress in Energy and Combustion Science*, 27, pp.523-545.
- Osswald, T. A., Menges, G., 1995, *Materials Science of Polymers for Engineers*, Hanser Publishers & Hanser/Gardner Publications, Munich & New York.
- Perry, R. H., Green, D. W., Maloney, J. O. (Eds.), 1997, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th Ed., McGraw-Hill, New York.
- Petzold, L. R., 1982, *A description of DASSL: A Differential/Algebraic System Solver*, Technical Report No. SAND 82-8637, Sandia National Laboratories, Livermore.
- Petzold, L. R., 1983, *DASSL – Differential Algebraic System Solver*, Revised in 1991, Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore.
-

- Plantier, K. B., Pantoya M. L., Gash, A. E., 2005, "Combustion Wave Speeds of Nanocomposite Al/Fe₂O₃: the Effects of Fe₂O₃ Particle Synthesis Technique", *Combustion and Flame*, 140 (4), pp.299-309.
- Raymond, C. S., Bayliss, B. J., Matkowsky, B. J., Volpert, V. A., 2001, "Transitions to Chaos in Condensed Phase Combustion with Reactant Melting", *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 10 (2), pp.133-149.
- Raymond, C. S., Shkadinsky, K. G., Volpert, V. A., 1998, "Gravitational Effects on Liquid Flame Thermite Systems", *Combustion Science and Technology*, 131, pp.107-129.
- Raymond, C. S., Volpert, V. A., 1996a, "Stability of Uniformly Propagating SHS Waves in Porous Solids with Melting and Flow of Reactants", *Chemical Engineering Science*, 51 (19), pp.4443-4462.
- Raymond, C. S., Volpert, V. A., 1996b, "Stabilization of Gasless Combustion Waves by High Melting Temperature Additives", *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 5 (3), pp.197-207.
- Raymond, C. S., Volpert, V. A., 1999, "An Asymptotic Theory of Condensed Phase Combustion with Inert Melting", *Applied Mathematics Letters*, 12, pp.89-94.
- Ražnjević, K., 1976, *Handbook of Thermodynamic Tables and Charts*, Hemisphere Publishing Corporation & McGraw-Hill Book Company, Washington.
- Rogachev, A. S., Shugaev, V. A., Kachelmyer, C. R., Varma, A., 1994, "Mechanisms of Structure Formation during Combustion Synthesis of Materials", *Chemical Engineering Science*, 49 (24B), pp.4949-4958.
- Rohsenow, W. M., Hartnett, J. P. (Eds.), 1973, *Handbook of Heat Transfer*, McGraw-Hill, New York.
- Sarangi, B., Sarangi, A., Ray, H. S., 1996, "Kinetics of Aluminothermic Reduction of MnO₂ and Fe₂O₃: A Thermoanalytical Investigation", *ISIJ International*, 36 (9), pp.1135-1141.
- Schunck, M., 1983b, "Properties of Solids: Emissivity of Solids", in *Heat Exchanger Design Handbook*, 5 – *Physical Properties*, Schlünder, E. U., Bell, K. J., Chisholm, D., Hewitt, G. F., Schmidt, F. W., Spalding, D. B., Taborek, J., Žukauskas, A., Gnielinsky, V. (Eds.), Hemisphere Publishing Corporation, Washington, pp.5.4.4-1-5.4.4-7.
- Seplyarskii, B. S., 2004, "The Nature of the Anomalous Dependence of the Velocity of Combustion of Gasless Systems on the Sample Diameter", *Doklady Physical Chemistry*, 396 (2), pp.130-133.
- Seplyarskii, B. S., Vaganova, N. I., 2000, "Convective Mode of Propagation of the Reaction Zone: A New Mechanism of Combustion in "Gasless" Systems", *Doklady Physical Chemistry*, 375 (4-6), pp.254-257.
- Shkadinsky, K. G., Shkadinskaya, G. V., Matkowsky, B. J., 2000, "Gas-Phase Influence on Quasisteady 'Liquid Flames' in Gravitational Fields", *Combustion Science and Technology*, 157, pp.87-110.
- Shkadinsky, K. G., Shkadinskaya, G. V., Volpert, V. A., 1997, "Stability of 'Liquid Flame' Combustion Waves", *Chemical Engineering Science*, 52 (9), pp.1415-1428.
- Takacs, L., 2002, "Self-Sustained Reactions Induced by Ball Milling", *Progress in Materials Science*, 47, pp.355-414.
-

- Tavman, I. H., 1996, "Effective Thermal Conductivity of Granular Porous Materials", *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 23 (2), pp.169-176.
- Thorpe, J. F., Whiteley, M. A. (Eds.), 1966, *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry*, Vol. I, 4th Ed., Longmans, Green and Co Ltd, London, pp.264-296.
- Tomasi, R., Munir, Z. A., 1999, "Effect of Particle Size on the Reaction Wave Propagation in the Combustion Synthesis of Al₂O₃-ZrO₂-Nb Composites", *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (8), pp.1985-1992.
- Varma, A., Lebrat, J.-P., 1992, "Combustion Synthesis of Advanced Materials", *Chemical Engineering Science*, 47 (9-11), pp.2179-2194.
- Varma, A., Mukasyan, A. S., Hwang, S., 2001, "Dynamics of Self-Propagating Reactions in Heterogeneous Media: Experiments and Model", *Chemical Engineering Science*, 56, pp.1459-1466.
- Varma, A., Rogachev, A. S., Mukasyan, A. S., Hwang, S., 1998, "Complex Behaviour of Self-Propagating Reaction Waves in Heterogeneous Media", *Proc. of the National Academy of Sciences USA*, 95, pp.11053-11058.
- Volpert, V. A., 1997, "Combustion Waves with Wide Reaction Zones", *Applied Mathematics Letters*, 10 (4), pp.59-64.
- Volpert, Vit. A., Volpert, Vl. A., Davtyan, S. P., Megrabova, I. N., Surkov, N. F., 1992, "Two-Dimensional Combustion Modes in Condensed Flow", *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 52 (2), pp.368-383.
- Volpert, Vl. A., Volpert, Vit. A., 1997, "Condensed Phase Reaction Waves with Variable Thermo-Physical Characteristics", *Combustion Science and Technology*, 127, pp.29-53.
- Wang, L. L., Munir, Z. A., Maximov, Y. M., 1993, "Thermite Reactions: their Utilization in the Synthesis and Processing of Materials", *Journal of Materials Science*, 28, pp.3693-3708.
- Weast, R. C. (Ed.), 1973, *Handbook of Chemistry and Physics*, 54th Ed., The Chemical Rubber Co. (CRC), Cleveland.
- Welty, J. R., Wicks, C. E., Wilson, R. E., 1984, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York.
- Whitaker, S., 1976, *Elementary Heat Transfer Analysis*, N° 20 of *Pergamon Unified Engineering Series*, Irvine, Jr., T. F., Hartnett, J. P., Hughes, W. F., Murphy, A. T., Rosenthal, D. (Eds.), Pergamon Press, New York.
- Zhirkov, P. V., Dovzhenko, A. Y., 1994, "Macrokinetics of Crystallization of Eutectic Inorganic Systems", *Chemical Engineering Science*, 49 (16), pp.2671-2680.
-

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

Ao longo do trabalho aqui apresentado procurou-se fazer um aproveitamento exaustivo das observações experimentais e dos resultados teóricos, analisando-os e justificando-os detalhadamente, de modo a prestar o maior contributo possível ao avanço do conhecimento sobre a reacção exotérmica de oxidação-redução no sistema termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Este objectivo foi perseguido com a perspectiva da avaliação do potencial energético deste sistema, estudando, principalmente, aspectos relacionados com a ignição, propagação e fenomenologia da combustão da termite. Descurou-se, por isso, um pouco a vertente de síntese por combustão de materiais com base nesta termite, apesar deste documento permitir inferir o estado do conhecimento neste contexto. Pensa-se que o objectivo inicial do trabalho foi cumprido e que é legítimo dizer-se que este representa um contributo científico original e relevante no âmbito do estudo da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Mais, fica claro que este sistema tem potencial para aplicações de natureza energética, podendo operar-se melhoramentos no seu desempenho por simples alterações das condições experimentais. Esta conclusão geral foi a primeira que se desenhou na razão do autor após uma revisão do conteúdo do trabalho.

Relativamente às conclusões mais particulares do presente estudo, estas foram sendo incluídas nos vários estágios de discussão ao longo desta dissertação. Contudo, apresenta-se neste capítulo uma visão global e concisa das principais conclusões da investigação realizada.

Assim, o estudo da reacção no sistema termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ foi realizado com base em dois tipos de misturas: misturas com reagentes industriais constituídas a seco e misturas obtidas por via húmida através da tecnologia sol-gel. O trabalho centrou-se essencialmente nas primeiras, tendo as segundas servido apenas para aferir a viabilidade do método sol-gel para síntese de nanocompósitos energéticos à base de óxido de ferro nanométrico e alumínio. Portanto, a exposição que se segue refere-se primeiramente e quase exclusivamente às misturas constituídas a seco, reservando-se um espaço no final para conclusões sobre as misturas obtidas por tecnologia sol-gel.

Compuseram-se cinco misturas termite a seco, utilizando Fe_2O_3 da Bayer (Fe_2O_3 Bayferrox 180) e alumínio negro revestido de origem indiana (*Al Black 000*). O óxido de ferro, com 96 % em massa de pureza, foi identificado como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (sistema romboédrico) e era constituído por partículas aproximadamente esféricas, com cor vermelha escura, distribuição granulométrica apertada, D_{50} igual a $1.715 \pm 0.161 \mu\text{m}$ e massa volúmica de $5062.3 \pm 10.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($26.7 \text{ }^\circ\text{C}$). O alumínio, com pureza de 89.3 % em massa, tinha sistema cristalino cúbico de faces centradas e apresentava-se em flocos irregulares cinzentos escuros, com distribuição granulométrica larga, D_{50} igual a $11.82 \pm 0.32 \mu\text{m}$ e massa volúmica de $2700.0 \pm 7.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($26.4 \text{ }^\circ\text{C}$). As suas partículas possuíam um filme natural de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e um revestimento à base de carbono e de matérias gordas. As misturas termite formadas tinham riquezas 1, 1.12, 1.27, 1.42 e 1.59 e foram designadas de acordo com esta característica como T100, T112, T127, T142 e T159, respectivamente. Uma análise microscópica permitiu concluir que o alumínio estava bem disperso no óxido de ferro, apesar da tendência de aglomeração observada no caso do óxido de ferro.

O estudo do comportamento térmico dos reagentes individuais e das misturas termite em várias atmosferas, recorrendo a DSC acoplada a TG (STA) e a termomicroscopia, contribuiu para caracterizar os fenómenos que ocorrem quando estas misturas são submetidas a aquecimentos com velocidade moderada ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) até temperaturas elevadas ($1500 \text{ }^\circ\text{C}$), avaliar a perigosidade das mesmas nestas condições e clarificar aspectos contraditórios retratados na literatura neste contexto.

Analisando os reagentes individuais e as misturas termite por STA, em atmosfera de ar ambiente estático e na condição de vácuo (1 kPa), concluiu-se que houve uma participação significativa do O_2 da atmosfera, mesmo na condição de vácuo, nos fenómenos que ocorreram durante o aquecimento. Esta participação inviabilizou a ocorrência da reacção termite com extensão apreciável, pois conduziu à oxidação da quase totalidade do alumínio presente – 76.7-91.4 % no ar e 70.3-96.9 % em vácuo (% em massa). Esta conclusão foi adivinhada logo após a primeira inspecção dos resultados, pois as curvas de DSC e de TG obtidas para as misturas termite eram comparáveis entre si e retinham as características principais das curvas correspondentes aos reagentes individuais. Observaram-se, então, para além do fenómeno endotérmico de fusão do alumínio junto a $660 \text{ }^\circ\text{C}$, uma sucessão de fenómenos exotérmicos com ganho de massa a partir de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, que se atribuíram à oxidação gradual, em três estágios, do alumínio com o O_2 da atmosfera de análise (temperaturas de *onset* de $\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$, $805\text{-}855 \text{ }^\circ\text{C}$, $1390\text{-}1445 \text{ }^\circ\text{C}$, no ar, e de $555\text{-}560 \text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{-}820 \text{ }^\circ\text{C}$, $1195\text{-}1245 \text{ }^\circ\text{C}$, no vácuo, respectivamente); observaram-se também dois fenómenos endotérmicos com perda de massa, que se atribuíram à redução do Fe_2O_3 a Fe_3O_4 e à redução parcial do Fe_3O_4 a FeO , ambos com libertação de O_2 (temperaturas de *onset* de $1375\text{-}1390 \text{ }^\circ\text{C}$, $1425\text{-}1460 \text{ }^\circ\text{C}$, no ar, e de $1010\text{-}1160 \text{ }^\circ\text{C}$, $1300\text{-}1400 \text{ }^\circ\text{C}$, no vácuo, respectivamente). Estes fenómenos endotérmicos a alta temperatura demonstram que o óxido de ferro não foi reduzido pelo alumínio.

Os estágios de oxidação do alumínio referidos foram interpretados do seguinte modo:

- 1º estágio – oxidação da superfície das partículas de alumínio sólido, com aumento da espessura do filme de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por meio da difusão do O_2 através do filme e da convecção do O_2 por microfissuras do filme; com base na literatura, concluiu-se que este estágio só ocorre em partículas de alumínio de tamanho reduzido, com formas irregulares e/ou com revestimento, pois estas apresentam elevada reactividade e/ou uma ténue oxidação da sua superfície;

- 2º estágio – abertura de fissuras no filme de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que confina o alumínio fundido (pela pressão exercida por este) e oxidação do alumínio que sai pelas fissuras; o reagente vai sendo recapsulado, uma vez que o processo anterior é gradual e lento; em simultâneo, dá-se o transporte por difusão do O_2 até ao alumínio fundido, através do filme, e oxidação do alumínio na interface alumínio-alumina; este estágio é o que contribui para um maior ganho de massa, ocorre numa gama de temperatura larga e é geralmente composto por sobreposição de vários picos de natureza exotérmica; a transição para o estágio seguinte é determinada pela redução significativa da velocidade de oxidação, a qual se deve à transformação gradual da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (mais resistente e mais difícil de atravessar por difusão) na gama 1100-1200 °C;
- 3º estágio – oxidação do alumínio fundido restante, que se encontra confinado por filmes de alumina espessos, por mecanismos semelhantes aos do estágio anterior.

Apesar de alguma variabilidade observada nos ensaios em vácuo causada por oscilações na pressão, que induziram variações na quantidade de O_2 disponível na atmosfera de análise, pode dizer-se, em termos gerais, que se notou uma tendência para que os fenómenos com incorporação do O_2 (oxidações) se dessem em menor extensão e se iniciassem a temperaturas superiores em comparação com os correspondentes em ar ambiente, acontecendo o inverso para os fenómenos com libertação de O_2 (reduções). Justificam-se estas tendências, no primeiro caso, pela menor disponibilidade de O_2 em condição de vácuo e, no segundo caso, pelo favorecimento de fenómenos com libertação de gás devido à diferença de pressão. De realçar ainda que em vácuo, no terceiro estágio de oxidação do alumínio, quando analisado individualmente, observou-se a quebra total e rápida dos filmes de alumina e oxidação imediata, pelo O_2 do meio envolvente, do alumínio que saiu em jactos fortes. Explicou-se o que sucedeu pelo efeito cumulativo da insuficiência de O_2 em estágios anteriores, que conduziu a uma menor espessura do filme protector e a uma maior pressão do alumínio fundido. Este resultado permitiu estimar a pureza deste reagente em 86.49 %, abaixo da indicada pelo fabricante, o que se atribuiu à oxidação natural da superfície do alumínio durante o armazenamento.

Concluiu-se, portanto, que não se registaram frentes de combustão auto-sustentadas, ocorrendo a oxidação do alumínio e a redução do óxido de ferro como uma sucessão de estágios de pseudo-equilíbrio, com intervenção marcante do O_2 do meio envolvente. A não ignição das misturas termite justifica-se, em parte, pelo uso de condições favoráveis às perdas de calor do sistema reactivo: pequena massa de amostra, amostras não compactadas, moderada velocidade de aquecimento. A velocidade de aquecimento não foi suficientemente elevada para causar a quebra extensa e rápida dos filmes de alumina nas partículas de alumínio, de modo que o calor libertado na oxidação deste compensasse as perdas de calor do sistema e permitisse o auto-aquecimento das partículas de alumínio. Além disso, sendo o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ estável até temperatura elevada, este “isola” as partículas de alumínio e inibe o seu auto-aquecimento. Os filmes de alumina também dificultaram a ignição. Então, para promover a ignição da termite são necessárias potências de aquecimento muito elevadas, que promovam a quebra instantânea dos filmes de alumina e, em simultâneo, a redução do óxido de ferro.

O comportamento térmico das amostras observado por termomicroscopia foi concordante com os resultados obtidos por STA, com excepção do alumínio individual, o qual inflamou com o O_2 do ar. Registaram-se variações positivas do volume das amostras causadas pela incorporação de O_2 nas mesmas (oxidações) e pela expansão térmica dos materiais, em especial do alumínio, e variações

negativas do volume das amostras por efeito da sinterização dos materiais. A formação gradual e lenta de alumina nas misturas termite foi perceptível pelo surgimento de pequenos pontos brancos na superfície das amostras, particularmente evidente entre 700 e 900 °C. A combustão do alumínio ocorreu em três etapas: inflamação (545 °C), que se deu por oxidação do material na superfície da amostra; explosão térmica (546-548 °C), onde o restante material da amostra queimou de forma muito rápida e auto-sustentada, a partir do centro, por meio de um clarão de cor branca; arrefecimento (549-551 °C). Com base na literatura, concluiu-se que a etapa de explosão térmica nestas condições compreende reacções em meio gasoso e líquido, com os intermediários gasosos Al, AlO, Al₂O e Al₂O₂ e a alumina líquida. A maior massa de amostra e compactação utilizadas em termomicroscopia relativamente à STA favoreceram a ocorrência de explosão térmica do alumínio. Esta aconteceu antes da fusão do composto, numa gama de temperatura correspondente ao primeiro estágio de oxidação registado por STA, evidenciando o elevado potencial energético deste reagente, que poderá estar relacionado com uma contribuição energética do revestimento de carbono e matérias gordas no processo de inflamação/combustão.

A grande quantidade de óxidos de ferro e de alumina detectados na análise por difracção de raios-X aos produtos resultantes do aquecimento em ar até 1500 °C, seguido de têmpera, da mistura T100 num forno tubular consolida a conclusão de não ignição da termite sob aquecimento.

Observou-se ainda que o uso de uma atmosfera de argon puro (99.9995 %) durante a STA do alumínio individual não se traduziu numa redução muito expressiva do grau de oxidação do alumínio pelo O₂ do meio envolvente, sendo as curvas de DSC e de TG não muito diferentes das obtidas com atmosfera de ar estático. A comparação dos resultados para amostras em pó seco ou imersas em n-heptano levou a concluir que a origem predominante do O₂ era o ambiente de análise e não gases adsorvidos na amostra. Contrariamente, quando se tentaram análises térmicas rápidas (até 700 °C; 40 °C·min⁻¹) ao alumínio individual em atmosfera redutora de argon hidrogenado (5 % H₂), o alumínio oxidado durante o primeiro estágio de oxidação foi equivalente apenas a 1/5-1/4 do alumínio oxidado nesse estágio em outras atmosferas, concluindo-se que esta é a atmosfera de análise mais promissora para análises térmicas futuras às misturas termite.

Com o intuito de estudar dos pontos de vista fenomenológico, dinâmico e térmico a combustão no modo de autopropagação no sistema Fe₂O₃/Al, projectou-se uma montagem experimental constituída por um provete com uma amostra circular fina (50 mm x 1.5 mm) de termite, um sistema de ignição capaz de fornecer um elevado fluxo de energia de ignição, um sistema de medida de temperatura baseado em termopares do tipo C e um sistema de captura e gravação vídeo para registo da propagação da onda de combustão no provete. A geometria das amostras permitiu promover propagações radiais da combustão a partir da ignição no seu centro. As combustões radiais são uma inovação em estudos experimentais com a termite Fe₂O₃/Al e revelaram-se úteis na detecção e análise de assimetrias na frente de propagação da combustão. Para investigar os efeitos da riqueza da amostra e da extensão das perdas de calor para o exterior na combustão, usaram-se as misturas T100 a T159 e duas situações alternativas de confinamento das amostras – caixas circulares de aço inoxidável AISI 304 (maior condutividade térmica) ou de PVC rígido (menor condutividade térmica), ambas com tampa de PMMA. As espessuras e massas volúmicas relativas das amostras prensadas situaram-se nos intervalos: 1.3-1.8 mm e 53-70 % TMD, no confinamento aço/PMMA, 1.5-1.8 mm e 54-62 % TMD, no confinamento PVC/PMMA. Concluiu-se que a compactação das amostras foi facilitada pela

ductilidade do alumínio, funcionando este como um ligante, pois verificou-se uma ténue proporcionalidade directa entre a massa volúmica e a riqueza das amostras. Por cálculo, verificou-se que o alumínio fundido nunca foi suficiente para preencher o volume de espaços vazios das misturas.

O sistema de ignição, que consistiu no aquecimento instantâneo, por uma descarga capacitiva, de um fio resistivo em contacto com as amostras, proporcionou um fluxo de energia de ignição médio de $\sim 0.29 \text{ GJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, o qual possibilitou a ignição da combustão radial auto-sustentada em todas as amostras experimentadas. A ignição ocorreu no modo de indução, com um período de tempo após a descarga – tempo de atraso de ignição – em que a reacção no elemento de volume de ignição foi incipiente e se deu o pré-aquecimento dos reagentes nesse volume, seguido de um aumento brusco da velocidade de reacção até ao estabelecimento da frente de combustão autopropagada. Observou-se que o tempo de atraso de ignição diminuía com o aumento da riqueza da mistura termite. Esta diminuição explicou-se pelo aumento da quantidade do alumínio, pois é o reagente mais reactivo e o seu aumento contribui para incrementar a celeridade na transferência de calor através do aumento da condutividade térmica da mistura e da quantidade de fundido presente. O tempo de atraso de ignição apresentou uma diminuição menos acentuada a partir de riqueza 1.27, tendo-se justificado este facto com a variação de extensão da reacção termite, como se compreenderá adiante. De referir ainda que, apesar da reduzida espessura das amostras, a combustão nunca se extinguiu, mesmo quando se usou o confinamento mais condutor, o que evidencia um elevado potencial energético destas misturas e uma espessura crítica de extinção muito reduzida.

No geral, nas combustões radiais autopropagadas observaram-se frentes de combustão aproximadamente circulares, mais simétricas e definidas após um curto intervalo inicial de raio, tendo-se estabelecido quase sempre um regime de propagação estacionário após esse intervalo. Observou-se ainda o aumento da velocidade de propagação da combustão com a riqueza. As frentes de combustão eram constituídas por *hot spots*, com maior separação e mais bem definidos nas combustões das misturas com menor riqueza. A presença de *hot spots* revela heterogeneidades na frente de combustão e a sua formação relaciona-se com a aglomeração do alumínio fundido, a qual diminui com o aumento da velocidade da frente de combustão (ou aumento da riqueza). Registou-se uma erupção muito significativa dos produtos de combustão pelo canal de ignição durante as combustões, que se atribuiu à vaporização parcial de reagentes e produtos finais e intermédios, à volatilização/pirólise de impurezas, do revestimento do alumínio e das superfícies dos confinamentos poliméricos e à desgasificação da amostra. Os gases quentes gerados, ainda que em pequena quantidade, arrastaram consigo a maior parte dos produtos fundidos e sólidos, e a massa de produtos retida nos provetes foi muito reduzida: $\sim 16\%$ e $\sim 1\%$ nos confinamentos aço/PMMA e PVC/PMMA, respectivamente. O sistema termite em estudo foi, então, classificado como *pseudo-gasless*.

Com base nos registos de vídeo ($25 \text{ frame}\cdot\text{s}^{-1}$) traçaram-se perfis da frente de combustão ao longo do tempo. Estes permitiram confirmar a propagação uniforme da frente, dado que se verificou que existia uma relação linear entre a posição da frente e o tempo logo após os primeiros instantes da propagação, sendo esta relação praticamente independente da direcção. Assim, concluiu-se que as velocidades de propagação locais eram aproximadamente constantes a partir de $\sim 0.005 \text{ m}$ de raio, podendo a sua média definir a velocidade de combustão característica do modo de autopropagação.

No confinamento aço/PMMA obtiveram-se as seguintes velocidades de combustão (em $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$): 0.0264 ± 0.0020 (T100), 0.0302 ± 0.0037 (T112), 0.0365 ± 0.0054 (T127), 0.0412 ± 0.0029 (T142),

0.0472 ± 0.0023 (T159). Os valores confirmam que a velocidade de combustão aumenta sempre com a riqueza da mistura, mostrando que ainda existe espaço para melhorar o desempenho das misturas termite. O aumento observado entre a T100 e a T112 justificou-se, por um lado, pelo incremento da extensão da reacção termite, pois a reacção não é completa na T100 devido à formação de produtos intermédios e oxidação maior do alumínio do que a prevista, e, por outro lado, pelos aumentos da condutividade térmica da mistura e da quantidade de fundido de alumínio, que contribuem para melhorar a transferência de calor e/ou de massa. No intervalo de riqueza 1.12-1.27 o aumento da velocidade é mais acentuado, porque, além das contribuições anteriores, surge a formação do composto intermetálico Fe_3Al a partir do ferro formado na termite e do alumínio que começa a sobejar. A reacção de formação de intermetálico intensifica o processo de combustão por ser ligeiramente exotérmica. Concluiu-se, portanto, que entre 1.12 e 1.27 se encontra o ponto de estequiometria experimental. O aumento da velocidade de combustão a partir de riqueza igual a 1.27 é novamente menos acentuado e explica-se pelos aumentos da extensão da reacção de formação do intermetálico, da condutividade térmica da mistura e da quantidade de alumínio fundido presente.

No confinamento PVC/PMMA foram testadas apenas as misturas T100, T127 e T159, mas os resultados encontrados, apesar de limitados, não revelaram qualquer contradição com as conclusões do parágrafo anterior. As velocidades de combustão obtidas foram (em $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$): 0.0245 ± 0.0022 (T100), 0.0399 ± 0.0055 (T127), 0.0474 ± 0.0095 (T159). Notou-se um aumento apreciável da variabilidade dos resultados com a riqueza devido à menor definição das imagens nas misturas mais energéticas por efeito de reflexos de luz. Este problema conduziu a menor número de dados válidos.

Conclui-se que há uma tendência ligeira para velocidades de combustão maiores no confinamento PVC/PMMA relativamente ao confinamento aço/PMMA, justificando-se isso pela menor extensão das perdas de calor no primeiro, por este ter natureza mais isolante. A absorção de calor na fusão/pirólise da superfície do PVC pode ter impedido uma diferença mais evidente entre as velocidades nos dois tipos de confinamento, especialmente nas misturas com velocidades de combustão menores, onde o tempo de contacto dos produtos fundidos com o confinamento é mais no contexto de erupção de produtos descrito. A influência pouco marcada do tipo de confinamento na velocidade de combustão permite concluir que os fenómenos de transferência de calor para o exterior aconteceram numa escala de tempo mais larga do que a da reacção termite.

Na estreita gama de massa volúmica utilizada, não se vislumbrou uma dependência notória da velocidade de combustão em relação à massa volúmica. Acrescente-se ainda que as velocidades de combustão obtidas neste trabalho foram $\sim 1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ mais elevadas do que as obtidas em trabalho anterior num canal paralelepípedo longo de PMMA. Contudo, como as amostras usadas no último tinham uma massa volúmica muito menor, não é possível separar-se o efeito da geometria da amostra.

Registaram-se alguns casos pontuais de assimetrias significativas nos perfis de combustão. Estes foram associados a uma das seguintes situações: combustão preferencial numa direcção; interferência da presença dos termopares na propagação; reacção mais intensa num hemisfério do provete; velocidade de combustão muito superior à média, por combustão preferencial através da interface amostra-confinamento (iniciação multiponto nessa interface) ou por transição para um modo de combustão convectiva (em vez de camada-a-camada) motivada pela presença mais acentuada de gases ou fundidos. Porém, a maioria das frentes de combustão apresentou assimetria baixa, como já se disse, mas decidiu-se mesmo assim quantificá-la para analisar a sua origem. Definiu-se um parâmetro

de assimetria, que assume um valor nulo no caso hipotético de todos os perfis de uma experiência serem circulares e centrados e aumenta de valor com o grau de distanciamento desta situação. A aplicação de ANOVA aos valores do parâmetro de assimetria de todas as experiências de combustão autopropagadas realizadas conduziu à seguinte conclusão: a fonte predominante da variação do parâmetro de assimetria é a heterogeneidade de amostra para amostra, contribuindo a alteração de riqueza ou do tipo de confinamento ou as interações entre estes factores de forma pouco significativa para a referida variação (1.28 %, 5.49 % e 4.64 %, respectivamente).

Com base na medida dos termopares obtiveram-se dois termogramas por experiência, correspondentes aos raios de 10 mm e 20 mm das amostras. Estas curvas serviram para definir a temperatura de combustão (pelos seus máximos), a velocidade de combustão na semi-recta entre termopares e as velocidades de aquecimento e de arrefecimento no processo de combustão autopropagada. As temperaturas de combustão apresentaram variabilidade muito elevada – com desvios padrões até 825 K – causada por factores incontrolláveis, nomeadamente as interferências eléctricas entre os dois termopares devidas à passagem de corrente eléctrica através dos produtos metálicos e/ou do aço do confinamento, a atenuação de sinal decorrente do envolvimento da junção quente dos termopares por PVC fundido ou produtos cristalizados, o mau contacto entre termopares e amostra e as variações ligeiras na posição da junção quente dos termopares na coordenada da espessura da amostra. A elevada sensibilidade dos termopares a variações em microescala e a reduzida espessura das amostras potenciaram o efeito destes factores na medida. Não foi possível, então, tirar conclusões acerca dos efeitos da riqueza das amostras, do tipo de confinamento ou da posição dos termopares na temperatura de combustão. Contudo, pode-se tomar o valor médio global 2305 K como indicativo para a temperatura de combustão da termite nestas condições experimentais. Assim, a reacção deu-se seguramente em meio líquido e com provável vaporização parcial do alumínio, do ferro e de produtos intermédios. A previsão teórica da temperatura de combustão isobárica adiabática (a 0.1 MPa) da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ obtida pelo programa termoquímico *THOR* situou-se, no geral, acima dos valores médios experimentais da temperatura de combustão, o que era de esperar uma vez que o *THOR* considera reacções completas e sistema isolado. Em riqueza unitária a previsão do *THOR* foi 2850 K. Para riquezas a partir de 1.27 as temperaturas previstas foram ultrapassadas por algumas médias experimentais, possivelmente porque o *THOR* não permite prever a formação de Fe_3Al .

As velocidades de combustão estimadas através dos registos dos termopares foram próximas das obtidas via vídeo. Apresentaram, porém, maior variabilidade devido ao menor número de dados válidos e por se basearem numa secção mais restrita da amostra. As velocidades de aquecimento e de arrefecimento obtidas pelos termogramas foram da ordem de $10^4 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ e $10^3 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente.

A análise por espectroscopia óptica (UV, Vis, NIR e IR) da radiação emitida na combustão de misturas termite, não compactadas e com riquezas 1.08, 1.36 e 1.71, permitiu concluir que a temperatura de combustão aumenta com a riqueza da mistura. Esse aumento é mais acentuado (três vezes superior) entre as riquezas 1.08 e 1.36, o que se explica com os mesmos argumentos usados para a variação de velocidade. Os valores obtidos situaram-se geralmente entre a temperatura de vaporização do alumínio e a do ferro (a última foi atingida para riqueza igual a 1.71), confirmando o que se disse atrás sobre o estado físico do meio de reacção.

Os produtos sólidos das combustões autopropagadas retidos nos confinamentos foram analisados por difracção de raios-X e por espectroscopia de Mössbauer. Verificou-se a predominância

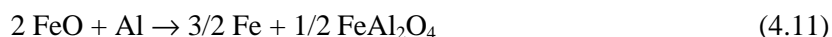
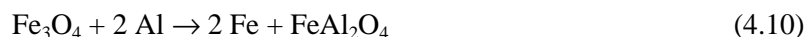
e permanência das fases α - Al_2O_3 e Fe nos produtos. A quantidade destas aumentou até à riqueza 1.12 e depois diminuiu, no caso do ferro, e estabilizou, no caso da alumina. Também se detectaram as fases FeAl_2O_4 e Fe_3Al em quantidades significativas, mas a extensão da sua formação dependeu muito da riqueza da mistura termite – a primeira surgiu sobretudo quando o oxigénio disponível foi mais do que o necessário para oxidar todo o alumínio presente e a segunda quando o alumínio sobejou. De lembrar que a estequiometria experimental foi localizada entre 1.12 e 1.27, o que se concluiu tendo já conhecimento da composição dos produtos de combustão. Observou-se ainda a presença de Fe_3AlC_x , mais pronunciada no caso do confinamento PVC/PMMA. Esta fase resultou da contaminação do intermetálico com carbono proveniente do revestimento do alumínio e da pirólise do PVC, PMMA e colas. Nos produtos que cristalizaram junto à interface amostra-aço ou que foram expelidos verificou-se que surgiram também a fase $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$, com intensidade semelhante à da fase FeAl_2O_4 , e vestígios da fase Fe_3O_4 . Nestes produtos, a quantidade de FeAl_2O_4 não diminuiu consideravelmente com o aumento da riqueza. Estas observações levam a concluir que a reacção e cristalização foram mais incompletas junto à interface amostra-aço e nos produtos expelidos devido ao arrefecimento brusco. Pode também concluir-se que parte da conversão de reagentes se deu atrás da zona de reacção.

Nas misturas com maior riqueza, os cristais dos produtos apresentaram tamanho menor porque experimentaram um arrefecimento mais rápido. A maior exotermicidade e velocidade de combustão nestas misturas favorece a erupção, a intermistura por correntes convectivas e, conseqüentemente, a desintegração e arrefecimento dos produtos. A maior condutividade térmica das misturas com maior riqueza também está na origem do arrefecimento mais célere. Observaram-se menores desvios na composição de algumas fases relativamente à sua composição de equilíbrio nos produtos retidos no confinamento PVC/PMMA do que no de aço/PMMA, concluindo-se, por isso, que os produtos sofrem arrefecimento mais lento no primeiro.

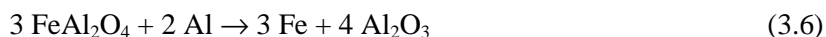
A previsão dos produtos de combustão isobárica adiabática obtida com programa *THOR* indica como produtos principais Fe e Al_2O_3 líquidos, sendo estes mais dominantes na mistura de riqueza unitária. Para riquezas inferiores a um, cresce a quantidade de Fe_3O_4 e de FeO e, para riquezas superiores a um, emergem o alumínio e os óxidos de alumínio com razão Al/O superior à da alumina. Como se pode ver, o facto de não ter sido possível incluir os compostos FeAl_2O_4 e Fe_3Al nos produtos possíveis limitou claramente a capacidade de previsão do programa.

A partir da caracterização experimental dos produtos de combustão propôs-se o seguinte mecanismo de reacção, que ocorre após um pré-aquecimento abrupto dos reagentes decorrente da aproximação da onda de combustão:

- redução do Fe_2O_3 a Fe_3O_4 e deste a FeO, em etapas endotérmicas, libertando-se oxigénio;
- oxidação do fundido ou do vapor de alumínio com o oxigénio libertado no passo anterior, formando alumina e libertando elevadas quantidades de calor; este passo pode envolver etapas intermédias com formação temporária de AlO, Al_2O e de Al_2O_2 gasosos;
- dependendo das razões de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}$ e de FeO/Al (ou seja, da riqueza da mistura), forma-se hercinite pelas reacções 4.10, 4.11 e 3.5, que constituem o primeiro estágio de formação de ferro metálico reduzido; os produtos resultam fundidos e podem ocorrer hercinites não estequiométricas (ou aluminatos de ferro);



- a hercinite pode cristalizar, originando um produto final, ou incorporar mais alumínio (se disponível) e formar alumina e ferro metálico reduzido pela reacção 3.6; aqui podem surgir aluminas não estequiométricas, dependendo da quantidade de alumínio que é incorporado;



- se houver excesso de alumínio, o ferro produzido nos dois estágios anteriores interage com este, formando compostos intermetálicos através de reacções fracamente exotérmicas.

Em termos de mecanismos de transferência de massa e de calor conclui-se que o transporte por convecção terá sido preponderante na zona de reacção. Após a fusão do alumínio, este dispersa-se pelos interstícios da mistura reagente; depois o Fe_2O_3 e outros óxidos de ferro resultantes da sua decomposição misturam-se, dissolvem-se e/ou difundem-se no fundido e o produto cristaliza no seio deste. A vaporização parcial dos intervenientes com menor ponto de fusão não pode ser descartada.

Desenvolveu-se um modelo unidimensional para descrever a combustão radial autopropagada nos provetes circulares usados experimentalmente. Neste considerou-se: i) estado não estacionário; ii) condução e radiação térmicas; iii) reacção irreversível com cinética de ordem zero não dependente da temperatura, activada apenas a partir de 1200 K; iv) sistema não adiabático com perdas por condução, convecção e radiação térmicas; v) variação das propriedades termofísicas da mistura com a composição e temperatura; vi) mudanças de fase sólido-líquido; vii) variação da entalpia de reacção com a temperatura; viii) dimensões/geometria dos provetes e propriedades dos materiais de confinamento; ix) composições das misturas T100 a T159, incluindo o ar dos interstícios; x) ignição por pulso espacial instantâneo de temperatura com altura de 2300 K e comprimento igual ao raio do canal de ignição experimental. O problema diferencial foi resolvido numericamente por um método das linhas adaptativo. A constante cinética, k_{cin} , foi considerada um parâmetro ajustável.

Concluiu-se que existia um valor crítico de k_{cin} a partir do qual se estabelecia autopropagação da combustão, mostrando que o desenvolvimento desta depende da velocidade de produção de calor e não apenas da quantidade de calor produzida. Verificou-se um aumento do valor crítico referido com a riqueza da mistura, devido ao efeito diluente do alumínio em excesso.

Os perfis de composição e de temperatura calculados tinham a forma de ondas abruptas, que se moviam com velocidade uniforme ao longo do domínio radial, com excepção das zonas próximas das fronteiras. A conversão do Fe_2O_3 foi sempre completa e o máximo de temperatura da onda de combustão (temperatura de combustão) assumiu um valor aproximadamente constante durante a autopropagação, excepto nas regiões limites. O aumento de k_{cin} dá origem a perfis mais abruptos, com maior velocidade e temperatura de combustão, pois aumenta a velocidade de produção de energia. Para um k_{cin} fixo, a temperatura de combustão diminui com o aumento da riqueza da mistura, por efeito da diluição devida ao alumínio em excesso, e a velocidade de combustão aumenta com a riqueza, porque aumenta a condutividade térmica da mistura.

Tomando os resultados experimentais da velocidade de combustão da mistura T100, seleccionou-se o valor de k_{cin} que conduzia a valores calculados condizentes. Simulando com esta constante a combustão nas restantes misturas, concluiu-se que a discrepância entre a velocidade de combustão estimada e a experimental torna-se significativa a partir da riqueza 1.27 e aumenta com a riqueza. Esta dissemelhança atribuiu-se ao facto de o modelo não contemplar a contribuição térmica adicional da formação de compostos intermetálicos. As temperaturas de combustão calculadas foram muito superiores às obtidas experimentalmente (1500-2000 K acima) porque não foram consideradas a formação de gases e de compostos intermédios nem as perdas de massa e de energia por erupção de produtos. Demonstrou-se ainda que as perdas de energia por radiação foram ~ 100 vezes superiores às perdas por condução e convecção nas regiões da frente de combustão e dos produtos, o que mostra a preponderância deste mecanismo de transferência de calor neste tipo de processos de combustão.

No geral, pode dizer-se que o modelo construído evidenciou limitações apreciáveis na previsão da velocidade de combustão para riquezas mais distantes de um, e na previsão da temperatura de combustão no geral. Estas limitações poderão ser atenuadas incluindo no modelo um esquema reaccional e um modelo cinético mais complexos. Esta parte do trabalho contribuiu para clarificar o efeito da condutividade térmica no processo de combustão, assim como a importância relativa dos mecanismos de transferência de calor nas perdas de calor pelas fronteiras do sistema.

Paralelamente à investigação realizada com as misturas constituídas a seco, estudou-se a síntese de óxido de ferro nanométrico por tecnologia sol-gel, tendo em vista a formação de nanocompósitos energéticos Fe_2O_3/Al pela mesma via e a análise do desempenho energético destes. Dissolvendo o sal $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em etanol e adicionando óxido de propileno como agente gelificante produziram-se géis, que, após secagem evaporativa, deram origem a xerogéis. Estes eram constituídos por grandes agregados de cristalites nanométricas (da ordem das unidades de nm) de óxido/hidróxido de ferro(III), com uma estrutura altamente porosa (sobretudo mesoporos) que lhes conferia uma elevada área de superfície específica (~ 50 vezes superior à do Fe_2O_3 Bayferrox 180). A sua composição química é ainda um pouco incerta, mas a combinação de análises de vários tipos permitiu concluir que a fase maioritária e mais provável destes materiais seria a ferrihidrite de duas linhas, não se podendo, no entanto, rejeitar a hipótese da presença das fases $Fe(OH)_3$, $\alpha-FeO(OH)$ e/ou $\alpha-Fe_2O_3$. Devido à estrutura labiríntica de poros dos xerogéis, uma quantidade não desprezável de compostos orgânicos (principalmente álcoois) fica sempre retida no material.

Sintetizaram-se dois nanocompósitos de óxido/hidróxido de ferro e alumínio, com riquezas 1.06 (TX106) e 1.56 (TX156), juntando alumínio industrial durante o processo sol-gel. Observou-se que a combustão só se autopropagou no nanocompósito TX156, quando não compactado e não confinado. A velocidade de combustão foi $(4.2 \pm 3.0) \times 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, cerca de 100 vezes menor que nos ensaios de combustão radial das misturas com Fe_2O_3 micrométrico. A temperatura de combustão foi muito baixa – 444-593 K, o que levou a presumir que a reacção teria ocorrido de forma muito incompleta devido à presença e decomposição dos resíduos orgânicos. A análise por difracção de raios-X aos produtos formados confirmou a conjectura anterior, pois detectaram-se essencialmente reagentes não consumidos e, em intensidade menor, produtos intermédios da combustão da termite como o Fe_3O_4 e o $FeAl_2O_4$. Estes resultados indicam que o processo de síntese terá que ser repensado no sentido de diminuir a quantidade de orgânicos retidos nos géis, para obter um maior benefício da elevada área superficial destes nanocompósitos no processo reactivo.

A perspectivacão do prosseguimento do presente trabalho no futuro é um exercício fundamental, pois nenhum objecto de investigacão se esgota em si mesmo. Ao longo deste documento foram apontados alguns caminhos para a progressão de certas partes do trabalho onde os resultados ficaram aquém do esperado. Os caminhos referidos representam continuacões naturais dessas partes e podem seguir-se prontamente. Estes são aqui recapitulados sucintamente nos três parágrafos seguintes.

Para promover e estudar a combustão das misturas termite no modo de explosão térmica, sugere-se, com base nos resultados de análise térmica e na literatura, o uso de uma atmosfera redutora de argon hidrogenado (3 % ou 5 % de H₂) nos ensaios de STA. Esta condicão da envolvente combinada com a compactacão das amostras poderá ser suficiente para conseguir a ignicão das misturas. A massa de amostra deverá ser pequena (~ 5 mg), para salvaguardar a integridade dos sensores do equipamento, e a temperatura máxima não deverá ultrapassar o limite de segurana para a atmosfera usada (900 °C para 5 % e 1100 °C para 3 %). Se mesmo assim não ocorrer a ignicão, deve considerar-se a hipótese de activacão mecânica prévia das misturas por um curto período de tempo (15-30 min), de forma a reduzir a temperatura de ignicão.

Ainda na componente experimental, propõe-se a síntese de aerogéis de óxido/hidróxido de ferro(III), através de extracão, por fluidos supercríticos, dos compostos orgânicos presentes nos géis. Os aerogéis têm área de superfície específica superior aos xerogéis e, por isso, poderão ser mais interessantes do ponto de vista reactivo. Simultaneamente, deve otimizar-se o processo químico de síntese de modo a obter aerogéis com menor quantidade de compostos orgânicos retidos.

Para dar maior consistência aos resultados das simulacões baseadas no modelo construído, o esquema reaccional considerado terá que ser mais complexo, para acomodar a formacão de produtos intermédios e intermetálicos, e a cinética da reacão deverá ser dependente da temperatura. O movimento relativo de compostos (convecção) e a difusão no seio dos fundidos, são mecanismos de transporte que também poderão ser incluídos para descrever melhor os fenómenos no meio reaccional. O modelo deverá ser ainda estendido, pelo menos, à coordenada espacial angular, para poder prever eventuais instabilidades e modos de propagação não estacionários.

De um ponto de vista mais global e distanciado, este trabalho de investigacão poderá servir de referênci em estudos futuros de aditivacão da termite Fe₂O₃/Al para melhoria do seu desempenho energético. Seguem-se exemplos de trabalhos sobre este tópic. Halcomb e Mohler (1990) usaram 0.5-10 % em massa de SiC, TiC, B₄C, VC, SiN e/ou TiN para promover a formacão de gases a alta pressão e temperatura na combustão da termite. A oxidacão destes aditivos dá origem à libertacão de CO₂, CO, NO₂, NO, *etc.*, e a pressão dos gases libertados pode ajustar-se variando a quantidade de aditivo na termite. Covino (1991) utilizou 5-8 % em massa de KBr, NaBr, CaBr ou S para diminuir a temperatura de ignicão e facilitar a prensagem das amostras termite. O efeito da adicão de vários sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos na combustão de sistemas termite é discutido no artigo de revisão de Wang *et al.* (1993), e, de facto, a diminuicão apreciável da temperatura de ignicão é um dos aspectos referidos, conjuntamente com o aumento da velocidade de combustão. Knowlton *et al.* (2003) juntaram os seguintes aditivos oxidantes à termite: KClO₄, NaClO₄, NaClO₃, KNO₃, NaNO₃, Na₂Cr₂O₇, K₂Cr₂O₇ ou KMnO₄. Compuseram assim materiais pirotécnicos, denominados de termates, com desempenhos energéticos dependentes do tipo e da quantidade de aditivo adicionado. De acordo com Wang *et al.* (1993), estes oxidantes reagem exotermicamente com o alumínio e incrementam a produçã global de calor na combustão.

Ainda no contexto da estimulação química da combustão da termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ com aditivos, num trabalho prévio (Morgado *et al.*, 2003) foi testado o desempenho energético das misturas T100 e T127 aditivadas com 10 e 21 % de NH_4NO_3 e com 5 e 10 % de KNO_3 (% em massa). A combustão das amostras realizou-se num canal paralelipipédico longo de PMMA e a velocidade de combustão foi medida por fibras ópticas (*vd.* Sec. 4.2.2). Verificou-se que esta era menor nas misturas com aditivo do que nas misturas sem aditivo e, muitas vezes, a combustão nem se propagou nas misturas aditivadas. O aditivo não teve, assim, o efeito de estímulo desejado. Contudo, o trabalho necessitará de ser consolidado e a seleção de outros aditivos é uma via provável no futuro. Outra ideia interessante de explorar neste domínio consiste em utilizar a técnica sol-gel para a aditivação da termite. Com base nesta técnica poderá obter-se um óxido de ferro nanométrico combinado com grupos $-\text{SiO}_{3/2}-\text{R}$, onde R é um radical orgânico. Clapsaddle *et al.* (2005) seguiram esta estratégia, usando como precursores o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e um silano com o radical $-\text{R}$ (neste caso, $-(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$), e como agente gelificante um éoxido orgânico. Juntaram, depois, o aerogel de $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_{3/2}-\text{R}$ ao alumínio para sintetizar nanocompósitos energéticos capazes de gerar pressão através da libertação de gases decorrentes da decomposição de R. Os resultados obtidos são de natureza qualitativa mas são promissores.

Os desafios propostos firmam-se em trabalho prévio e, por isso, a sua exequibilidade está assegurada. O trabalho que aqui finda, apesar de longo, suscita no autor o desejo de o continuar, motivado em parte pelo fascínio que a impetuosa luz da combustão da termite exerce sobre o olhar.

Referências

- Clapsaddle, B. J., Zhao, L., Prentice, D., Pantoya, M. L., Gash, A. E., Satcher Jr., J. H., Shea, K. J., Simpson, R. L., 2005, "Formulation and Performance of Novel Energetic Nanocomposites and Gas Generators Prepared by Sol-Gel Methods", in *Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT combined with 32nd International Pyrotechnics Seminar*, Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.39.1-39.11.
- Covino, J., 1991, *Bonding Agent for Thermite Compositions*, United States Patent No. 5035756.
- Halcomb, D. L., Mohler, J. H., 1990, *High- and Low-Temperature-Stable Thermite Composition for Producing High-Pressure, High-Velocity Gases*, United States Patent No. 4963203.
- Knowlton, G. D., Salafia, C., Anderson, B. B., Gortemoller, T. B., 2003, *Heat Transfer Initiator*, United States Patent No. 6539869B2.
- Morgado, J., Durães, L., Campos, J., Portugal, A., 2003, "Fast Thermite Reaction of Iron Oxide/Aluminum/Nitrate Mixtures", in *Proc. of the 34th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, June 24-27, 2003, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), pp.39.1-39.14.
- Wang, L. L., Munir, Z. A., Maximov, Y. M., 1993, "Thermite Reactions: their Utilization in the Synthesis and Processing of Materials", *Journal of Materials Science*, 28, pp.3693-3708.

Apêndices

Apêndice A

Estudo das Condições para Dispersão do *Al Black 000* em Água

Na primeira análise granulométrica ao *Al Black 000* em suspensão aquosa, resultou uma curva de distribuição fraccional multimodal. Para averiguar se a forma da curva se devia aos tamanhos das partículas individuais ou à presença de aglomerados, analisaram-se amostras em diferentes condições de dispersante e de agitação por ultra-sons. Na Tabela A.1 resumem-se as condições utilizadas e os resultados correspondentes.

Não se considerou muito importante o valor do D_{10} , dado que todas as curvas de distribuição fraccional obtidas apresentaram uma cauda extensa nos finos. Conclui-se que o dispersante não tem o efeito esperado, pois sempre que é utilizado aumenta a mediana da distribuição e o D_{90} . Este efeito poderá ter a ver com o revestimento das partículas (*vd.* Sec. 2.3.4). A acção molhante do dispersante pode fazer aglomerar ainda mais as partículas, se o revestimento tiver características hidrofóbicas. A única excepção observada é a situação 12, em que a granulometria sofre um decréscimo quando comparada com as mesmas condições sem dispersante (em 11). A opção 12 é, por isso, excluída da comparação. Os ultra-sons antes e durante a análise conduzem a uma diminuição na granulometria, sendo mais marcado o efeito dos segundos. Tempos de ultra-sons antes da análise de três minutos não produzem diminuição significativa da granulometria obtida em relação aos resultados de um minuto. Verifica-se que a forma multimodal das curvas não é devida apenas à agregação das partículas, dependendo também da existência de tamanhos de partícula muito distintos no material. Considerando os tamanhos das partículas e a forma das curvas, seleccionou-se a opção 7 como a de melhor compromisso.

Tabela A.1 Condições testadas na análise granulométrica para desaglomerar o *Al Black 000* em meio aquoso. Características da distribuição granulométrica obtida.

Condições	D_{50} (μm)	$D_{90} - D_{10}$ (μm)	Forma da curva de distribuição fraccional
1 – sem dispersante; sem ultra-sons	15.96	67.16 – 2.374	bimodal
2 – com dispersante; sem ultra-sons	22.67	118.9 – 2.563	bossa muito larga
3 – sem dispersante; ultra-sons durante a análise	13.06	51.75 – 1.937	bimodal
4 – com dispersante; ultra-sons durante a análise	22.52	132.2 – 2.515	trimodal; pico a 600 μm
5 – sem dispersante; 1 minuto de ultra-sons antes da análise	13.07	56.63 – 1.787	bossa larga
6 – com dispersante; 1 minuto de ultra-sons antes da análise	19.77	112.8 – 1.911	trimodal
7 – sem dispersante; 1 minuto de ultra-sons antes da análise; ultra-sons durante a análise	11.82	47.70 – 1.593	bossa larga
8 – com dispersante; 1 minuto de ultra-sons antes da análise; ultra-sons durante a análise	12.61	55.09 – 1.498	bimodal
9 – sem dispersante; 3 minutos de ultra-sons antes da análise	13.02	61.51 – 1.674	bossa larga
10 – com dispersante; 3 minutos de ultra-sons antes da análise	14.91	81.40 – 1.483	bossa muito larga
11 – sem dispersante; 3 minutos de ultra-sons antes da análise; ultra-sons durante a análise	11.74	52.38 – 1.435	bimodal
12 – com dispersante; 3 minutos de ultra-sons antes da análise; ultra-sons durante a análise	10.85	45.64 – 1.170	bimodal

Apêndice B

Nota Breve sobre Análise Cinética de Reacções em Sistemas Heterogêneos Baseada em Dados Termoanalíticos

A análise cinética de reacções de estado sólido com base em dados de análise térmica tem sido extensamente aplicada, datando os primeiros trabalhos do início do século XX (*vd.* Vyazovkin e Wight, 1998). Por exemplo, Galwey e Brown (1998) e Vyazovkin e Wight (1998) descreveram com detalhe e compararam as metodologias mais generalizadas e actuais.

Sumariamente, a velocidade da reacção é definida pelo produto entre uma função da temperatura e outra da composição. A função da temperatura comumente utilizada é a equação de Arrhenius, cujos parâmetros são a energia de activação e o factor pré-exponencial. A função da composição, ou modelo cinético, pode ser obtida por desenvolvimento teórico, considerando os factores que controlam a reacção, ou ser de natureza empírica. Fixando a temperatura é possível obter o efeito da composição e os parâmetros do modelo cinético; fixando a composição e variando a temperatura determinam-se os parâmetros da equação de Arrhenius. Nas experiências de análise térmica, os valores de conversão de um dado reagente para diferentes tempos e temperaturas são obtidos pelas curvas de TG ou de DTA/DSC, tomando a região das mesmas onde ocorrem as alterações devidas à reacção. (Para a termite não seria conveniente optar pelo uso dos resultados de TG, dado que a libertação de gases na reacção é desprezável, não ocorrendo variação apreciável de massa na análise.) Por outro lado, as análises cinéticas podem basear-se em experiências conduzidas em condições isotérmicas ou não-isotérmicas, devendo preferencialmente reunir-se múltiplas curvas (≥ 5) a diferentes temperaturas ou velocidades de aquecimento, respectivamente (*vd.* Redfern, 1970, *vd.* Roduit, 2002, *vd.* Simões, 2000, *vd.* Vyazovkin, 2002); os métodos que se baseiam num só ensaio termoanalítico ou numa única velocidade de aquecimento devem evitar-se, por originarem descrições cinéticas cuja validade não pode ser averiguada. Quer no caso isotérmico ou não-isotérmico, pode optar-se por métodos integrais ou derivativos para determinação dos parâmetros cinéticos. Dentro dos métodos não-isotérmicos, existem metodologias em que se determina a energia de activação sem

pressupor nenhuma expressão particular para o modelo cinético e considerando apenas que este é independente da velocidade de aquecimento – métodos de isoconversão. Estes métodos apresentam ainda a vantagem de permitirem avaliar, com base na constância da energia de activação com a conversão, se a análise cinética sequente para determinação do factor pré-exponencial e do modelo cinético é adequada à complexidade do processo (*vd.* Simões, 2000, *vd.* Vyazovkin, 2002, *vd.* Vyazovkin e Wight, 1998).

Têm surgido numerosos estudos da cinética das reacções de estado sólido pelas metodologias identificadas atrás, e em especial recorrendo a condições não isotérmicas (*vd.* revisão apresentada por Simões (2000)), mas também é patente na literatura alguma controvérsia acerca da validade dos procedimentos utilizados, motivada por uma discordância acentuada entre os resultados obtidos. Os principais pontos de dissonância prendem-se com a validade da equação de Arrhenius e dos modelos cinéticos e com as condições de análise utilizadas, nomeadamente isotérmicas ou não-isotérmicas (*vd.*, p. ex., Galwey e Brown, 1998, Paulik, 1995, Redfern, 1970, Roduit, 2002, Simões, 2000, Vyazovkin, 2002, Vyazovkin e Wight, 1998).

De facto, a análise cinética de sistemas heterogéneos tem uma formulação análoga à da cinética química clássica, a qual foi desenvolvida para sistemas homogéneos, em que as variáveis que caracterizam o sistema (composição, temperatura, pressão) assumem valores constantes em todo o volume do mesmo num dado instante, e para condições de equilíbrio térmico. Ora, nos sistemas heterogéneos estes requisitos não são cumpridos, pois factores como a geometria da reacção (determinada pela área de interface reagente/produto) e a difusão de espécies são preponderantes e originam variações significativas da intensidade da reacção, e conseqüentemente da composição, temperatura e pressão, em função da posição no meio reaccional e do tempo. Considera-se, então, a hipótese simplificativa de os valores destas variáveis serem uniformes no volume reaccional para um dado tempo. Também o pressuposto de equilíbrio térmico não é respeitado nas experiências de análise térmica em condições não-isotérmicas. Uma forma de ultrapassar, em parte, este problema é a utilização de velocidades de aquecimento baixas ($< 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). No entanto, mesmo em condições isotérmicas, no caso de sistemas energéticos, o requisito de equilíbrio térmico não é estritamente cumprido, dado que existe, no decorrer da reacção, uma libertação ou consumo acentuado de calor que provoca um afastamento da temperatura do sistema em relação à temperatura de equilíbrio. De qualquer modo, nas experiências em condições isotérmicas a aproximação ao equilíbrio térmico é obviamente maior que naquelas em condições não-isotérmicas, apesar de ser mais difícil aplicar as primeiras para uma gama larga de temperatura.

Por outro lado, as reacções de estado sólido podem envolver vários estágios/processos químicos e físicos que ocorrem em simultâneo – nucleação, crescimento, difusão, transformações de fase, decomposições, *etc.*, cada um deles com um mecanismo e energia de activação distintos, sendo por vezes demasiado complexas para serem descritas por apenas um par de parâmetros cinéticos e pelos modelos de reacção tradicionais.

Independentemente de os parâmetros cinéticos para reacções de estado sólido obtidos por dados de análise térmica terem ou não significado físico ou de os modelos cinéticos considerados serem ou não os mais adequados, a sua utilidade para a descrição cinética do processo é largamente aceite. A análise cinética assim conduzida baseia-se em dados de natureza macroscópica, que são dependentes do fenómeno químico em si mas também dos fenómenos de transporte de calor e massa. Estes últimos,

por seu lado, dependem significativamente das condições de operação. Assim, as velocidades de reacção obtidas terão que ser interpretadas do um ponto de vista global, não permitindo obter informação isolada acerca das reacções elementares ou mecanismos de reacção. Os parâmetros devem ser considerados como parâmetros pseudocinéticos globais ou efectivos. No entanto, para efeitos comparativos, é muito importante que as curvas de análise térmica sejam obtidas com as mesmas condições experimentais e que se sigam os mesmos procedimentos de cálculo, pois, se assim for, a experiência mostra que os parâmetros obtidos são geralmente reprodutíveis.

Referências

- Galwey, A. K., Brown, M. E., 1998, "Kinetic Background to Thermal Analysis and Calorimetry", in *Principles and Practice*, Brown, M. (Ed.), Vol. 1 of *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Gallagher, P. K. (Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp.147-224.
- Paulik, F., 1995, *Special Trends in Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, Chichester.
- Redfern, J. P., 1970, "Complementary Methods", in *Differential Thermal Analysis*, Vol. 1: Fundamental Aspects, Mackenzie, R. C. (Ed.), Academic Press, London, pp.123-158.
- Roduit, B., 2002, "Prediction of the Progress of Solid-State Reactions under Different Temperature Modes", *Thermochimica Acta*, 388, pp.377-387.
- Simões, P. N. N. L., 2000, *Desenvolvimento de Propergóis Compósitos Alternativos: Síntese, Estudo e Avaliação do Potencial numa Formulação Propulsiva, do Composto 2,4-dinitramino-6-oxi-s-triazina (DNAM)*, Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Vyazovkin, S., 2002, "Thermal Analysis", *Analytical Chemistry*, 74 (12), pp.2749-2762.
- Vyazovkin, S., Wight, C., 1998, "Isothermal and Non-Isothermal Kinetics of Thermally Stimulated Reactions of Solids", *International Reviews in Physical Chemistry*, 17 (3), pp.407-433.
-

Apêndice C

Estudo de Variações Radiais na Massa Volúmica das Amostras Compactadas na Forma de Disco

Uma vez que não se utilizou um equipamento de prensagem isostática para compactar as amostras termite em forma de disco (*vd.* Sec. 4.1.1), recorreu-se a uma técnica baseada em ultra-sons para investigar a existência de eventuais heterogeneidades na massa volúmica destas amostras. Dada a reduzida espessura das mesmas, consideraram-se desprezáveis as heterogeneidades na coordenada axial e examinou-se apenas a coordenada radial.

A técnica usada consiste na injeção de um impulso ultra-sónico através do material do confinamento e amostra e medição dos ecos gerados pelas várias interfaces encontradas. A técnica é não intrusiva, sendo, por isso, adequada para medidas com o provete fechado e colado que resulta da operação de prensagem.

O equipamento utilizado era composto por um gerador/receptor de ultra-sons *Panametrics Pulser/Receiver 5800*, uma sonda ultra-sónica e um osciloscópio de dois canais *Tektronix TDS 210* (60 MHz, $1 \text{ GS}\cdot\text{s}^{-1}$). Este último permitiu a aquisição, em tempo real, do sinal correspondente aos ecos dos ultra-sons. De forma a possibilitar a separação dos ecos, fez-se o acoplamento da sonda do lado do aço, num provete com confinamento aço/PMMA, e usou-se uma frequência de ultra-sons de 15 MHz. O provete continha uma amostra T100, prensada do mesmo modo que as amostras usadas nos ensaios de combustão. A sua massa volúmica era 58.9 % TMD e a sua espessura 1.51 mm. A Fig. C.1 apresenta a montagem experimental de injeção e medida de ultra-sons no provete referido e a identificação das interfaces de interesse e dos ecos obtidos a partir do sinal injectado. Efectuaram-se medidas em quatro semidiâmetros do provete (constituíntes de dois diâmetros ortogonais) e acoplamentos nos raios médios 0, 6, 13 e 19 mm, perfazendo um total de 13 pontos de injeção (centro comum). Apresenta-se um resultado típico das medidas na Fig. C.2. Para cada medida pode obter-se a atenuação do eco 1 para o eco 2, em $\text{dB}\cdot\text{m}^{-1}$, pela Eq. C.1 (Krautkramer e Krautkramer, 1990).

$$\text{Atenuação}_{|1-2} = \frac{1}{\text{Espessura}_{|1-2}} 10 \log \frac{\text{Amplitude do eco 1}}{\text{Amplitude do eco 2}} \quad (\text{C.1})$$

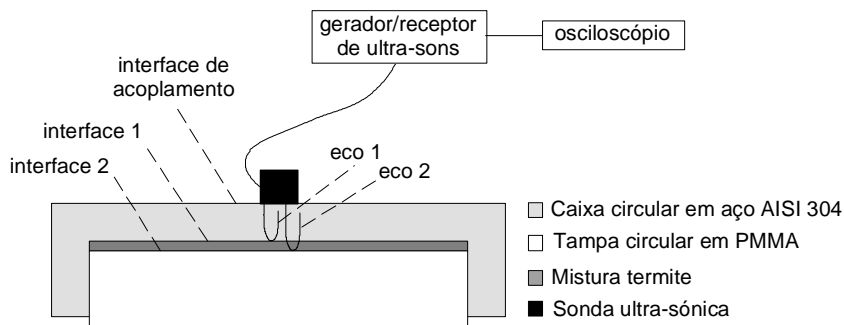


Figura C.1 Montagem experimental de injeção e medida de ultra-sons num provete com confinamento aço/PMMA (invertido). Identificação dos ecos dos ultra-sons medidos.

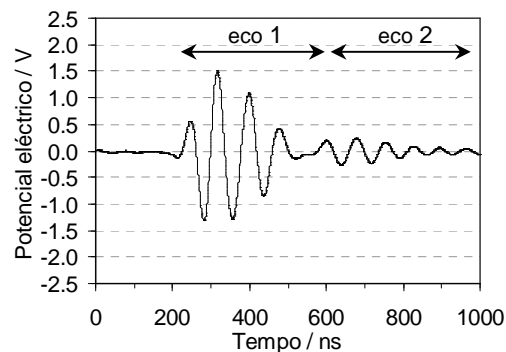


Figura C.2 Resultado típico da medida dos ecos dos ultra-sons injectados num provete com confinamento aço/PMMA.

A Eq. C.1 é uma expressão simplificada, tendo em vista apenas um fim comparativo. Uma expressão mais rigorosa da atenuação teria que incluir dados relativos às interfaces, mas estes não são conhecidos neste caso prático.

Analisando a Eq. C.1 verifica-se que o valor da atenuação dos ecos de ultra-sons da interface 1 para a 2 é inversamente proporcional à espessura do material atravessado entre 1 e 2, que neste caso é a espessura de amostra. É também função, obviamente, da razão de amplitudes dos dois ecos. As amplitudes usadas são os valores pico-a-pico dos diferentes ecos. Para uma espessura de amostra constante, tipicamente, a atenuação é maior se a massa volúmica da amostra no volume de medida for menor, mas também pode variar com a condição do acoplamento (pressão exercida na sonda) e com os coeficientes de reflexão e de transmissão das interfaces atravessadas (Rose, 1999). Na montagem usada, o efeito das condições da interface de acoplamento e da interface 1 faz-se sentir de igual modo nos dois ecos de uma dada medida, o que resulta num cancelamento desse efeito. Para diferentes pontos de injeção, pequenas variações na espessura da amostra e/ou nas características da interface 2 são factores que influenciam a amplitude dos ecos da interface 2, para além das variações na massa volúmica da amostra. Por exemplo, as características da interface 2 podem alterar-se com pequenas variações locais na quantidade de cola aplicada nesta interface (*vd.* Sec. 4.1.1). Há ainda um outro

factor a considerar: os dois ecos não se encontram totalmente separados e pode ocorrer alguma interferência da parte final do primeiro eco no início do segundo. Devido aos efeitos referidos, os resultados obtidos devem ser examinados com muitas reservas.

Na Fig. C.3(a) encontram-se todos os valores de atenuação obtidos. Se as variações na atenuação dependessem apenas da massa volúmica poderia dizer-se que esta apresentava algumas oscilações, não tendo estas um padrão idêntico de variação nos quatro semidiâmetros examinados do provete. Isso pode observar-se na Fig. C.3(b) pelas atenuações médias e correspondentes incertezas. No entanto, as atenuações dependem também de outros factores já referidos atrás. Por exemplo, a atenuação no centro do provete pode ter sido afectada pela pequena irregularidade da superfície da tampa de PMMA no centro, a qual resulta da finalização do corte das mesmas no torno mecânico. Esta pequena irregularidade central torna esta superfície diferente da superfície do PMMA nas restantes posições radiais. Mas, num ensaio preliminar realizado por um operador diferente, com injeções num semidiâmetro diferente dos esquematizados na Fig. C.3, as atenuações obtidas situaram-se entre 4000 e 5000 $\text{dB}\cdot\text{m}^{-1}$ e o valor da atenuação no centro foi próximo das restantes. Isto permite concluir que a variabilidade da medida é muito elevada e depende de alguns factores dificilmente controláveis no caso dos provetes analisados. A pequena espessura de amostra não favorece a sobreposição do efeito da massa volúmica relativamente ao efeito de outros factores. Não é, então, possível estabelecer uma relação inequívoca entre a atenuação e a massa volúmica neste caso concreto.

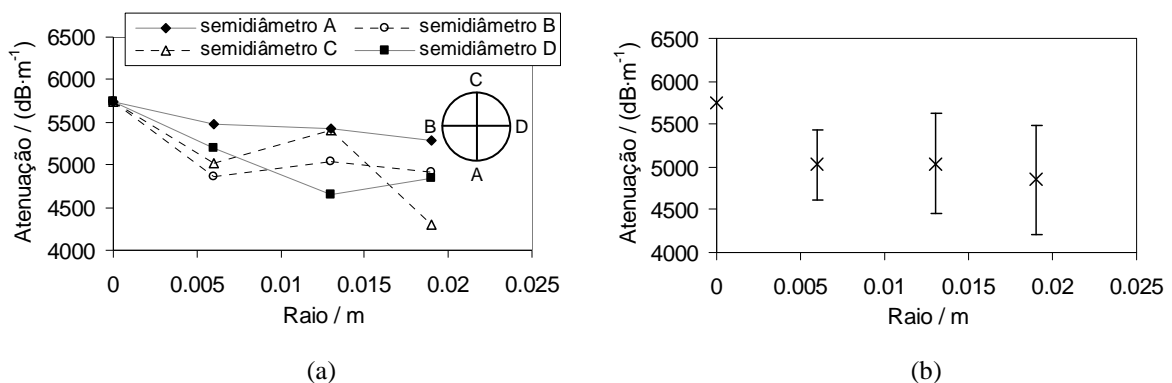


Figura C.3 Atenuação dos ultra-sons pelo atravessamento axial da amostra compactada: (a) resultados das injeções sobre 4 semidiâmetros ortogonais da amostra e diferentes pontos do raio; (b) valores médios das atenuações obtidas no mesmo raio de diferentes semidiâmetros da amostra.

Referências

- Krautkramer, J., Krautkramer H., 1990, *Ultrasonic Testing of Materials*, 4th Ed., Springer-Verlag, Berlin.
- Rose, J., 1999, *Ultrasonic Waves in Solid Media*, Cambridge University Press, Cambridge.

Apêndice D

Descrição Sumária dos Trabalhos Relativos à Termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ sob Onda de Choque

As modificações que acontecem durante a compressão por onda de choque de misturas sólidas reactivas, nomeadamente as alterações configuracionais, a deformação e escoamento plásticos, a mistura, a geração de defeitos, a fractura de partículas e o aquecimento, dependem das propriedades dos materiais envolvidos e das condições de choque, podendo conduzir às três situações que se seguem (Thadhani, 1994): i) a mistura sofre deformação e não se observa reacção na escala de tempo de equilíbrio com a envolvente – material modificado por choque; ii) a mistura reage durante o estado de compressão por choque, isto é, na escala de tempo de equilíbrio mecânico ou de pressão ($< 1 \mu\text{s}$) – reacção induzida por choque; iii) o material modificado (activado) por choque reage, à pressão ambiente, após a passagem da onda de choque, isto é, na escala de tempo de equilíbrio térmico ($> 10 \mu\text{s}$) – reacção assistida por choque ou reacção pós-choque. O mecanismo em ii) envolve processos não difusionais que originam efeitos mecanoquímicos e rearranjos estruturais, enquanto o de iii) inclui processos difusionais estimulados pela presença de defeitos no material modificado por choque. A compressão por choque pode, então, ser uma via interessante para a síntese de compostos com fases de equilíbrio e de não equilíbrio ou com microestruturas modificadas.

A termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, quando submetida a uma onda de choque, pode igualmente dar origem a um material apenas deformado por choque ou sofrer transformações químicas provocadas pela passagem dessa onda. Estas transformações não geram uma quantidade apreciável de gases e, por isso, não se forma uma onda de pressão capaz de produzir trabalho, sendo a energia química maioritariamente convertida em calor. O processo é então designado muitas vezes por detonação de calor (*heat detonation*). Comparativamente, enquanto na combustão no modo de autopropagação a frente de reacção se desloca a velocidade moderada (ordem de centímetros por segundo) e é limitada pelas

velocidades de transferência de calor e de massa, na detonação de calor a onda de reacção desloca-se com a velocidade da onda de choque (supersónica) que a sustenta e não depende dos fenómenos de transferência de calor e de massa. Na última, a temperatura aumenta pelo aquecimento provocado pela onda de choque e os constituintes químicos reagem por efeito das elevadas tensão/velocidade de corte e deformação. A detonação de calor da termite Fe₂O₃/Al pode ocorrer em menos de 100 ns (vd. Boslough, 1990) e enquadra-se, portanto, nas reacções induzidas por choque.

Na Tabela D.1 sumarizam-se os objectivos, resultados e conclusões mais relevantes dos trabalhos encontrados na literatura onde a termite Fe₂O₃/Al é colocada sob o efeito de uma onda de choque.

Tabela D.1 Compilação de trabalhos da literatura relativos ao estudo da termite Fe₂O₃/Al sob onda de choque.

Autores	Objectivos	Resultados obtidos	Conclusões relevantes
Baer, 1994	<ul style="list-style-type: none"> ▪ definição de modelo de mistura para a compressão por choque de materiais reactivos porosos com 3 fases (inclui balanços de extensidade, eqs. de estado e de interacção das fases); ▪ aplicação à mistura porosa Fe₂O₃/Al estequiométrica, com condições de choque insuficientes (0.67 GPa) para desenvolver reacção. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pressão em tempo real exercida no material pela onda de choque; ▪ perfis de pressão, fracção volumétrica e temperatura de cada fase em função do tempo e espaço. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ a estrutura da onda de compactação por choque tem natureza dispersiva e a subida de pressão acontece em 50-300 ns; a onda desloca-se a 900 m·s⁻¹; ▪ os poros são preenchidos e os pós sofrem distorção rápida na onda de compactação, sendo esta mais acentuada para o Fe₂O₃; ▪ o aumento de temperatura é maior no Al do que no Fe₂O₃, o que demonstra a inexistência de equilíbrio termodinâmico na escala de tempo em análise; as temperaturas não excedem a temperatura de fusão dos materiais considerados.
Boslough, 1989, 1990	<ul style="list-style-type: none"> ▪ aplicação de um modelo baseado em termoquímica e em física de ondas de choque para descrever e estudar reacções exotérmicas induzidas por choque em sólidos porosos; ▪ estudo da mistura Fe₂O₃/Al estequiométrica com porosidade até 50 %, com e sem impurezas inertes voláteis (água). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ curvas Hugoniot (pressão-volume/velocidade particular) de reagentes e produtos e linha de Rayleigh; ▪ eficiências térmica (129 %) e de trabalho (- 29 %); ▪ T de choque e de pós-choque (~ 4000 K) e experimentais (2700 a 3400 K), para 50 % de porosidade e pressão de choque > 4 GPa. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ a onda de reacção decai se não for suportada pela onda de choque, pois a curva Hugoniot dos produtos tem sempre declive mais acentuado que a linha de Rayleigh – <i>overdriven detonation</i>; ▪ ao contrário das curvas de Hugoniot, as temperaturas de choque são muito sensíveis às reacções que ocorrem e pouco sensíveis à porosidade e impurezas, sendo mais adequadas para avaliar a extensão da reacção termite; ▪ a eficiência de trabalho é negativa porque não se geram gases; processo favorável para aplicações que requerem elevada energia térmica num tempo reduzido e sem onda de pressão.
Davis <i>et al.</i> , 1998	<ul style="list-style-type: none"> ▪ estudo experimental do comportamento reactivo sob choque (1.71-10.29 GPa) de misturas porosas (Fe₂O₃+4Al) com 10 % <i>teflon</i> (massa) e 80 % TMD. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pressão, velocidade particular e de choque em função do tempo. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ocorre reacção em estado estacionário para choque ≥ 1.71 GPa; velocidade = 3.4 km·s⁻¹; ▪ o aumento de pressão na frente de choque deve-se em parte ao gás gerado na decomposição do <i>teflon</i>; este aditivo permite que a ignição da termite se dê num nível de energia mais baixo.

Tabela D.1 Continuação.

Autores	Objectivos	Características avaliadas	Resultados/conclusões relevantes
Holman <i>et al.</i> , 1994, Thadhani <i>et al.</i> , 1998	<ul style="list-style-type: none"> ▪ estudo experimental da resposta ao choque (0.4-10 GPa) de misturas Fe₂O₃/Al porosas com razões molares 1:1, 1:2 e 1:3 e com 52-53 % TMD. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pressão e velocidade, em tempo real, da onda de compressão por choque na amostra; ▪ pressão em função do volume relativo. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ a onda de compressão tem natureza dispersiva (maior na mistura 1:3), velocidade no intervalo 0.7-1.8 km·s⁻¹, tempos de subida de pressão de ~ 100 ns para choques > 3 GPa e maiores para choques menores, e não induz reacção química; ▪ a mistura comprime por enchimento dos poros e esmagamento do Al e Fe₂O₃, em duas fases, gerando variações na subida do perfil de pressão; ▪ a mistura 1:3 comprime para além da densidade do sólido com choque ≥ 1.4 GPa; nas outras misturas isso acontece com choque ≥ 4.5 GPa.
Jordan <i>et al.</i> , 2006	<ul style="list-style-type: none"> ▪ investigação da equação de estado para o compósito (Fe₂O₃+2Al) + 50 % em massa de epóxido, aplicável na gama 2-23 GPa; ▪ modelação, com modelos de conjuntos de partículas discretas, e estudo experimental da compressão por choque do compósito. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ velocidade de choque e pressão em função da velocidade particular. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ até à pressão de choque máxima testada não se observa reacção química porque o contacto entre o Al e o Fe₂O₃ é inibido pela presença de uma grande quantidade do epóxido; ▪ a velocidade de choque situou-se entre 3.47 e 5.66 km·s⁻¹ e a velocidade particular entre 0.36 e 2.21 km·s⁻¹, aumentando ambas com a pressão de choque; as diferenças entre as curvas de Hugoniot calculadas e os resultados experimentais é menor que 15 %.
Maiden, 1987	<ul style="list-style-type: none"> ▪ desenvolvimento de um modelo de compactação dinâmica de poros para prever a ignição de misturas reactivas porosas por onda de choque, e dimensionamento do pulso de pressão requerido; ▪ aplicação à mistura Fe₂O₃/Al estequiométrica e a explosivos. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ distribuição da temperatura nos poros e evolução da porosidade da mistura no tempo; ▪ temperatura (2000 K) e raio (> 2.2 μm) dos poros para ignição com um pulso de pressão de 6 GPa e duração de 900 ns. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ a onda de choque esmaga os poros, criando <i>hot spots</i> que estimulam a ignição da mistura quando a temperatura da superfície de um dado poro atinge um valor crítico; este é função do tamanho dos poros e das propriedades do material; ▪ a mistura é mais sensível se tiver viscosidade baixa, factor pré-exponencial de Arrhenius elevado, energia de activação elevada, temperatura de fusão baixa, poros grandes e/ou condutividade térmica baixa.
Merzhanov <i>et al.</i> , 1996	<ul style="list-style-type: none"> ▪ previsão teórica da possibilidade de ocorrência de detonação <i>gasless</i> em sistemas termite; ▪ análise do sistema: Fe₂O₃+2Al+0.193Al₂O₃. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ calor de reacção isobárica-isocórica; ▪ volume, pressão e velocidade de detonação ideal (CJ) e volume, pressão e temperatura na onda de choque. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ a condição necessária e suficiente para ocorrer detonação <i>gasless</i> é o calor de reacção isobárica e isocórica ser positivo; esta verifica-se para porosidade da termite inferior a 37 %.

Tabela D.1 Continuação.

Autores	Objectivos	Características avaliadas	Resultados/conclusões relevantes
Subramanian e Thadhani, 1996	<ul style="list-style-type: none"> ▪ estudo experimental do comportamento reactivo de misturas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ equivolúmetricas (excesso de Al) sob choque; ▪ análise do efeito da pressão de choque (5, 16 e 22 GPa) e da densidade (50-70 % TMD) das amostras. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ microestrutura dos reagentes quando não ocorre reacção e dos produtos da reacção termite induzida por choque; inclui a avaliação das fases sólidas, dos seus parâmetros de rede cristalina e da deformação do Fe_2O_3. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ nas pressões maiores há reacção completa e na pressão menor não ocorre reacção; ▪ quando há reacção, ocorre fusão/solidificação das fases e formação de intermetálico Fe-Al com camada de Al_2O_3 em volta; se não há reacção, ocorre deformação do Al e fractura do Fe_2O_3; ▪ os parâmetros de rede dos produtos não variam apreciavelmente com a pressão de choque; ▪ as misturas menos densas (~ 50 % TMD) necessitam de menores pressões de choque para que ocorra reacção, pois os espaços vazios facilitam a mistura e convecção de espécies.
Tomar e Zhou, 2006	<ul style="list-style-type: none"> ▪ análise da dinâmica molecular na propagação de uma onda de choque num monocristal de Al com orientações $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, num monocristal de Fe_2O_3 com orientação $\langle 0001 \rangle$ e na interface das superfícies $\{100\}$ do Al e $\{0001\}$ do Fe_2O_3; ▪ definição duma função de potencial interatómico para descrever as interações no sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}+\text{Fe}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}-\text{Al}$. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ velocidade de choque, temperatura e pressão em função da velocidade particular para os vários arranjos e orientações dos cristais; ▪ observação da formação de defeitos e das mudanças de estrutura atómica na interface em função da velocidade particular. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ as velocidades particulares críticas para ocorrer deformação plástica nas fases individuais são: $1.5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ para $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ Al; $1 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ para $\langle 110 \rangle$ Al; $2 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ para Fe_2O_3; ▪ existe um valor crítico da velocidade particular ($2 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$) acima do qual a estrutura atómica de ambos os lados da interface sofre alterações estruturais significativas, acompanhadas de um aumento de temperatura e pressão maior que no caso das fases individuais; sugere-se que estas alterações representem o início de reacção induzida por choque.

Referências

Baer, M. R., 1994, “A Mixture Model for Shock Compression of Porous Multi-Component Reactive Materials”, in *High Pressure Science and Technology-1993*, Part 2, Schmidt, S. C., Shaner, J. W., Samara, G. A., Ross, M. (Eds.), Vol. 309 of *AIP Conference Proceedings Series*, The American Institute of Physics, Woodbury (NY), USA, pp.1247-1250.

Boslough, M. B., 1989, “A Thermochemical Model for Shock-Induced Chemical Reactions in Porous Solids: Analogs and Contrasts to Detonation”, in *Proc. of the 9th International Detonation Symposium*, Portland (OR),

- USA, August 27 – September 1, 1989, International Detonation Symposium Organization, Indian Head Division of Naval Surface Warfare Center, Indian Head, pp.1199-1216.
- Boslough, M. B., 1990, “A Thermochemical Model for Shock-Induced Reactions (Heat Detonations) in Solids”, *Journal of Chemical Physics*, 92 (3), pp.1839-1848.
- Davis, J. J., Lindfors, A. J., Miller, P. J., Finnegan, S., Woody, D. L., 1998, “Detonation Like Phenomena in Metal-Polymer and Metal/Metal Oxide-Polymer Mixtures”, in *Proc. of the 11th International Detonation Symposium*, Snowmass Village (CO), USA, August 31 – September 4, 1998, International Detonation Symposium Organization, Indian Head Division of Naval Surface Warfare Center, Indian Head, pp.1007-1013.
- Holman, G. T., Graham, R. A., Anderson, M. U., 1994, “Shock Response of Porous 2Al+Fe₂O₃ Powder Mixtures”, in *High Pressure Science and Technology-1993*, Part 2, Schmidt, S. C., Shaner, J. W., Samara, G. A., Ross, M. (Eds.), Vol. 309 of *AIP Conference Proceedings Series*, The American Institute of Physics, Woodbury (NY), USA, pp.1119-1122.
- Jordan, J. L., Dick, R. D., Ferranti, L., Thadhani, N. N., Austin, R. A., McDowell, D. L., Benson, D. J., 2006, “Equation of State of Aluminum-Iron Oxide (Fe₂O₃)-Epoxy Composite: Modeling and Experiment”, in *Shock Compression of Condensed Matter-2005*, Part 1, Furnish, M. D., Elert, M. L., Russell, T. P., White, C. T. (Eds.), Vol. 845 of *AIP Conference Proceedings Series*, The American Institute of Physics, Woodbury (NY), USA, pp.157-160.
- Maiden, D. E., 1987, “A Model for Calculating the Threshold for Shock Initiation of Pyrotechnics and Explosives”, in *Proc. du 3^e Congrès International de Pyrotechnie du Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale et 12^e International Pyrotechnics Seminar*, Juan-les-Pins, Juin 8-12, 1987, Groupe de Travail de Pyrotechnie Spatiale, pp.17-26.
- Merzhanov, A. G., Gordoplov, Y. A., Trofimov, V. S., 1996, “On the Possibility of Gasless Detonation in Condensed Systems”, *Shock Waves*, 6, pp.157-159.
- Subramanian, V., Thadhani, N. N., 1996, “Reaction Behaviour of Shock Compressed Aluminum and Iron-Oxide Powder Mixtures”, in *Shock Compression of Condensed Matter-1995*, Schmidt, S. C., Tao, W. C. (Eds.), Vol. 370 (Part. 2) of *AIP Conference Proceedings Series*, The American Institute of Physics, Woodbury (NY), USA, pp.681-684.
- Thadhani, N. N., 1994, “Shock-Induced and Shock-Assisted Solid-State Chemical Reactions in Powder Mixtures”, *Journal of Applied Physics*, 76 (4), pp.2129-2138.
- Thadhani, N. N., Vandersall, K. S., Russell, R. T., Graham, R. A., Holman, G. T., Anderson, M. U., 1998, “Shock Compression of Al+Fe₂O₃ Powder Mixtures of Different Volumetric Distributions”, in *Shock Compression of Condensed Matter-1997*, Schmidt, S. C., Dandekar, D. P., Forbes, J. W. (Eds.), Vol. 428 of *AIP Conference Proceedings Series*, The American Institute of Physics, Woodbury (NY), USA, pp.553-556.
- Tomar, V., Zhou, M., 2006, “Molecular Dynamics Modeling of Shock Wave Propagation in fcc-Al, α -Fe₂O₃, and their Interfaces”, in *Shock Compression of Condensed Matter-2005*, Part 1, Furnish, M. D., Elert, M. L., Russell, T. P., White, C. T. (Eds.), Vol. 845 of *AIP Conference Proceedings Series*, The American Institute of Physics, Woodbury (NY), USA, pp.421-424.
-

Apêndice E

Equações para Cálculo dos Coeficientes Globais de Transferência de Calor nas Paredes do Confinamento Aço/PMMA

Para estimar, na modelação da combustão da termite, as perdas de calor através dos materiais sólidos do confinamento nos provetes em forma de disco, foi necessário deduzir expressões para os coeficientes globais de transferência de calor nas fronteiras do sistema. De acordo com as opções descritas na Sec. 5.2.1, as avaliações foram feitas apenas para o caso do confinamento aço/PMMA.

A transferência de calor entre a amostra condensada de produtos e/ou reagentes da termite (interior do sistema) e o ar (exterior do sistema) através de uma parede de aço ou de PMMA com geometria plana em contacto com ambos esquematiza-se na Fig. E.1. Desprezou-se a transferência de calor por convecção na interface amostra-aço, uma vez que não se considerou transferência de massa de qualquer tipo no interior do sistema (*vd.* Sec. 5.2.1). Porém, considerou-se nesta interface uma resistência à transferência de calor devida ao contacto dos materiais condensados – resistência de contacto (de acordo com Çengel, 1998, Holman, 1997, e Incropera e DeWitt, 1990, esta resistência deve-se principalmente à rugosidade dos materiais em contacto, a qual origina um contacto discreto entre estes, com muitos espaços vazios onde a resistência à transferência de calor pode ser apreciável).

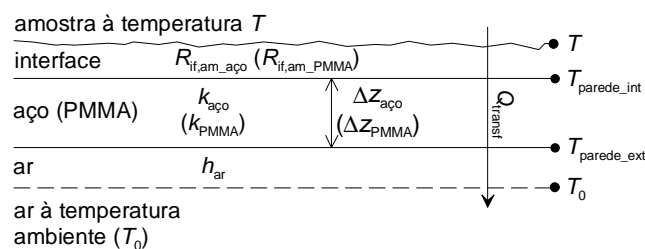


Figura E.1 Esquema de transferência de calor entre a amostra condensada de produtos e/ou reagentes da termite e o ar ambiente através de uma parede de aço ou de PMMA com geometria plana.

No caso da parede de aço, o calor transferido por unidade de tempo (Q_{transf}) pode obter-se por qualquer uma das quatro equações que se seguem, descrevendo as três primeiras os mecanismos de transferência de calor de forma separada e a quarta os mecanismos de transferência de calor de forma global (Bird *et al.*, 2002, Incropera e DeWitt, 1990):

$$Q_{\text{transf}} = \frac{1}{R_{\text{if,am_aço}}} A_{\text{sr}} (T - T_{\text{parede_int}}) \quad (\text{E.1})$$

$$Q_{\text{transf}} = -A_{\text{sr}} k_{\text{aço}} \frac{\partial T}{\partial z} = A_{\text{sr}} k_{\text{aço}} \frac{(T_{\text{parede_int}} - T_{\text{parede_ext}})}{\Delta z_{\text{aço}}} \quad (\text{E.2})$$

$$Q_{\text{transf}} = A_{\text{sr}} h_{\text{ar}} (T_{\text{parede_ext}} - T_0) \quad (\text{E.3})$$

$$Q_{\text{transf}} = A_{\text{sr}} U_{\text{aço/ar}} (T - T_0) \quad (\text{E.4})$$

Nestas equações A_{sr} é a área da secção recta para a transferência de calor ($\sim 2 \pi r dr$, conforme Fig. 5.2), a qual se mantém constante ao longo de z (não depende desta coordenada), $\Delta z_{\text{aço}}$ é a espessura da parede de aço, $R_{\text{if,am_aço}}$ é a resistência térmica de contacto oferecida pela interface amostra-aço à transferência de calor, $k_{\text{aço}}$ é a condutividade térmica do aço, h_{ar} é o coeficiente de transferência de calor por convecção no filme de ar ambiente em contacto com o aço e as temperaturas indicadas são as correspondentes às esquematizadas na Fig. E.1. As Eqs. E.1, E.3 e E.4 são baseadas na lei de arrefecimento de Newton e a Eq. E.2 é resultante da aplicação da lei de Fourier.

Explicitando as diferenças de temperatura nas Eqs. E.1-E.3 e somando-as vem:

$$(T - T_0) = \frac{Q_{\text{transf}}}{A_{\text{sr}}} \left(R_{\text{if,am_aço}} + \frac{\Delta z_{\text{aço}}}{k_{\text{aço}}} + \frac{1}{h_{\text{ar}}} \right) \quad (\text{E.5})$$

Combinando esta expressão com a Eq. E.4 obtém-se a Eq. E.6, que permite avaliar o coeficiente global de transferência de calor aplicável à parede plana de aço da base dos provetes, $U_{\text{aço/ar}}$:

$$\frac{1}{U_{\text{aço/ar}}} = \left(R_{\text{if,am_aço}} + \frac{\Delta z_{\text{aço}}}{k_{\text{aço}}} + \frac{1}{h_{\text{ar}}} \right) \quad (\text{E.6})$$

O coeficiente global de transferência de calor para a parede plana de PMMA do topo dos provetes, $U_{\text{PMMA/ar}}$, obtém-se de modo análogo ao anterior, substituindo apenas as designações das propriedades conforme se indica entre parênteses na Fig. E.1. Assim, resulta a equação que se segue:

$$\frac{1}{U_{\text{PMMA/ar}}} = \left(R_{\text{if,am_PMMA}} + \frac{\Delta z_{\text{PMMA}}}{k_{\text{PMMA}}} + \frac{1}{h_{\text{ar}}} \right) \quad (\text{E.7})$$

No caso da parede lateral de aço dos provetes, tendo esta geometria cilíndrica, a área de secção recta para a transferência de calor não se mantém constante na direcção da transferência de calor. A Fig. E.2 esquematiza esta situação.

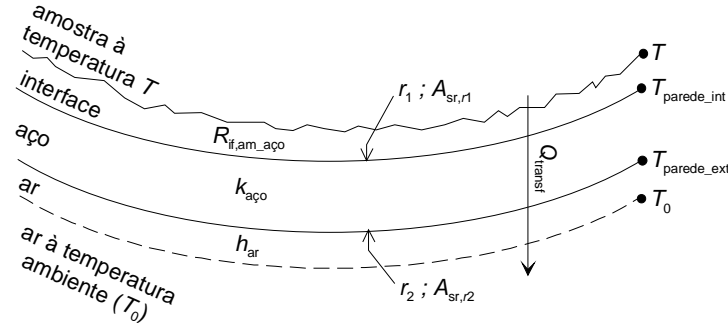


Figura E.2 Esquema de transferência de calor entre a amostra condensada de produtos e/ou reagentes da termite e o ar ambiente através de uma parede de aço com geometria cilíndrica.

Considerando que as espessuras da interface amostra-aço e do filme de ar onde ocorre convecção são desprezáveis comparativamente com a espessura do aço pode admitir-se que as áreas para transferência de calor nesta interface e neste filme são aproximadamente $A_{sr,r1}$ e $A_{sr,r2}$, respectivamente. Com base nesta aproximação, podem escrever-se as Eqs. E.8 a E.11 para o calor transferido por unidade de tempo (Bird *et al.*, 2002, Incropera e DeWitt, 1990). Uma vez que a área de secção recta para a transferência de calor varia com r e a parede de aço tem espessura apreciável, a forma final da Eq. E.9 é obtida por separação de variáveis da derivada e integração entre (r_1, T_{parede_int}) e (r_2, T_{parede_ext}) . A Eq. E.11 vem referida a $A_{sr,r1}$.

$$Q_{\text{transf}} = \frac{1}{R_{\text{if,am_aço}}} A_{sr,r1} (T - T_{\text{parede_int}}) \quad (\text{E.8})$$

$$Q_{\text{transf}} = -(2\pi r Z) k_{\text{aço}} \frac{\partial T}{\partial r} \Leftrightarrow Q_{\text{transf}} = k_{\text{aço}} (2\pi Z) \frac{(T_{\text{parede_int}} - T_{\text{parede_ext}})}{\ln(r_2/r_1)} \quad (\text{E.9})$$

$$Q_{\text{transf}} = A_{sr,r2} h_{\text{ar}} (T_{\text{parede_ext}} - T_0) \quad (\text{E.10})$$

$$Q_{\text{transf}} = A_{sr,r1} U'_{\text{aço/ar}} (T - T_0) \quad (\text{E.11})$$

Tal como anteriormente, explicitando as diferenças de temperatura nas Eqs. E.8-E.10, somando-as, combinando a expressão resultante com a Eq. E.11 e substituindo $A_{sr,r1}$ e $A_{sr,r2}$ por $(2\pi r_1 Z)$ e $(2\pi r_2 Z)$, respectivamente, obtém-se a Eq. E.12, a qual define o coeficiente global de transferência de calor aplicável à parede cilíndrica de aço da fronteira lateral dos provetes, $U'_{\text{aço/ar}}$:

$$\frac{1}{U'_{\text{aço/ar}}} = r_1 \left(\frac{R_{\text{if,am_aço}}}{r_1} + \frac{\ln(r_2/r_1)}{k_{\text{aço}}} + \frac{1}{r_2 h_{\text{ar}}} \right) \quad (\text{E.12})$$

Referências

- Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N., 2002, *Transport Phenomena*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York.
- Çengel, Y. A., 1998, *Heat Transfer – A Practical Approach*, WCB/McGraw-Hill, Boston.
- Holman, J. P., 1997, *Heat Transfer*, 8th Ed., McGraw-Hill, New York.
- Incropera, F. P., DeWitt, D. P., 1990, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York.
-

Apêndice F

Dedução de Regras de Mistura para a Massa Volúmica, a Condutividade Térmica e a Emissividade

Neste apêndice deduzem-se as regras de mistura que permitiram obter a massa volúmica, a condutividade térmica e a emissividade efectivas para o elemento de volume homogéneo do sistema reactivo considerado no modelo. Não se inclui a regra de mistura usada para a capacidade calorífica específica a pressão constante, uma vez que esta é simplesmente a média ponderada em termos mássicos das capacidades caloríficas específicas a pressão constante dos componentes puros, como se referiu na Sec. 5.2.2.

Massa Volúmica da Mistura

Recorreu-se a um balanço de volumes para obter a massa volúmica efectiva da mistura reaccional. Assim, o volume do elemento de volume da mistura é igual à soma dos volumes parciais ocupados por todos os componentes nele presentes. Sabendo que o volume pode ser dado pela razão entre a massa e a massa volúmica, vem:

$$\frac{m_M}{\rho_M} = \sum_i \frac{m_i}{\rho_i} \quad i = A, B, C, D, E \quad (\text{F.1})$$

Dividindo os dois membros por m_M e rearranjando obtém-se a regra de mistura utilizada neste trabalho para a massa volúmica – Eq. 5.15 (de acordo com Dobratz, 1981):

$$\rho_M = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{\rho_i}} \quad i = A, B, C, D, E \quad (\text{5.15})$$

Esta regra foi usada no contexto da modelação apresentada no Cap. 5 e também no cálculo das massas volúmicas teóricas máximas das misturas termite (*vd. Sec. 2.4*).

Condutividade Térmica da Mistura

Uma vez que a condutividade térmica efectiva depende do arranjo dos compostos no elemento de volume considerado e este arranjo é desconhecido e certamente aleatório, decidiu-se avaliar esta como uma média aritmética das condutividades térmicas da mistura que se obtêm com disposições em série e em paralelo dos compostos numa camada muito fina de mistura, centrada em cada posição radial do cálculo numérico, conforme justificado na Sec. 5.2.2. Sendo esta camada de espessura muito reduzida, a geometria radial poderá ser bem aproximada por uma geometria plana para efeitos de cálculo da condutividade térmica.

Considerando a organização em série dos componentes A a E esquematizada na Fig. F.1, podem escrever-se as Eqs. F.2 e F.3 (Bird *et al.*, 2002, Incropera e DeWitt, 1990), que traduzem o calor transferido por unidade de tempo, devido ao mecanismo de condução térmica, em cada uma das secções representadas e na globalidade da camada de material. (De notar que, neste Apêndice, k_B não se identifica com a constante de Boltzmann.)

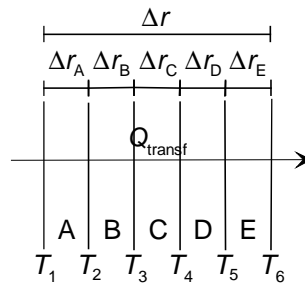


Figura F.1 Esquema de transferência de calor por condução através de um arranjo em série dos componentes do sistema.

$$Q_{\text{transf}} = -A_{\text{sr}1} k_A \frac{(T_2 - T_1)}{\Delta r_A} = -A_{\text{sr}2} k_B \frac{(T_3 - T_2)}{\Delta r_B} = -A_{\text{sr}3} k_C \frac{(T_4 - T_3)}{\Delta r_C} \dots$$

$$= -A_{\text{sr}4} k_D \frac{(T_5 - T_4)}{\Delta r_D} = -A_{\text{sr}5} k_E \frac{(T_6 - T_5)}{\Delta r_E}$$
(F.2)

$$Q_{\text{transf}} = -A_{\text{sr}} k_M \frac{(T_6 - T_1)}{\Delta r}$$
(F.3)

Explicitando as diferenças de temperatura e somando-as para as cinco fracções de material, resulta a Eq. F.4:

$$(T_6 - T_1) = -\frac{Q_{\text{transf}} \Delta r_A}{A_{\text{sr}1} k_A} - \frac{Q_{\text{transf}} \Delta r_B}{A_{\text{sr}2} k_B} - \frac{Q_{\text{transf}} \Delta r_C}{A_{\text{sr}3} k_C} - \frac{Q_{\text{transf}} \Delta r_D}{A_{\text{sr}4} k_D} - \frac{Q_{\text{transf}} \Delta r_E}{A_{\text{sr}5} k_E}$$
(F.4)

Combinando esta com a Eq. F.3 obtém-se:

$$\frac{1}{k_M} = \frac{A_{sr}}{\Delta r} \left(\frac{\Delta r_A}{A_{sr1} k_A} + \frac{\Delta r_B}{A_{sr2} k_B} + \frac{\Delta r_C}{A_{sr3} k_C} + \frac{\Delta r_D}{A_{sr4} k_D} + \frac{\Delta r_E}{A_{sr5} k_E} \right) \quad (F.5)$$

Por outro lado, sendo os Δr_i ($i = A, B, C, D, E$) muito pequenos, ou seja, se $\Delta r \rightarrow 0$, podem fazer-se as seguintes aproximações:

$$A_{sr} \approx A_{sr1} \approx A_{sr2} \approx A_{sr3} \approx A_{sr4} \approx A_{sr5} \text{ e } \Delta r_i \approx \phi_i \Delta r \quad (F.6)$$

e a Eq. F.5 pode simplificar-se, resultando a Eq. F.7.

$$\frac{1}{k_M} = \left(\frac{\phi_A}{k_A} + \frac{\phi_B}{k_B} + \frac{\phi_C}{k_C} + \frac{\phi_D}{k_D} + \frac{\phi_E}{k_E} \right) \quad (F.7)$$

Nestas equações, ϕ_i representa a fracção volumétrica do componente i .

A organização em paralelo dos componentes A a E é ilustrada na Fig. F.2. Neste caso, o calor transferido por unidade de tempo, devido ao mecanismo de condução térmica, em cada uma das secções representadas é diferente, como se traduz pelas relações F.8 (Bird *et al.*, 2002, Incropera e DeWitt, 1990).

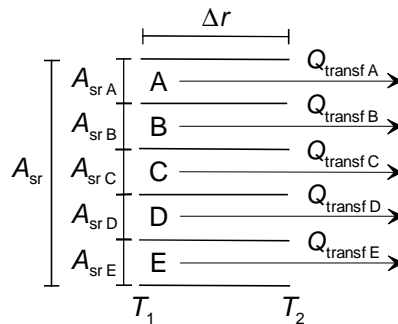


Figura F.2 Esquema de transferência de calor por condução através de um arranjo em paralelo dos componentes do sistema.

$$Q_{\text{transf } A} = -A_{srA} k_A \frac{(T_2 - T_1)}{\Delta r}; \quad Q_{\text{transf } B} = -A_{srB} k_B \frac{(T_2 - T_1)}{\Delta r}; \quad Q_{\text{transf } C} = -A_{srC} k_C \frac{(T_2 - T_1)}{\Delta r}; \quad (F.8)$$

$$Q_{\text{transf } D} = -A_{srD} k_D \frac{(T_2 - T_1)}{\Delta r}; \quad Q_{\text{transf } E} = -A_{srE} k_E \frac{(T_2 - T_1)}{\Delta r}$$

O somatório destes calores dá origem ao calor transferido por unidade de tempo na globalidade da camada de mistura, que também pode representar-se por (Bird *et al.*, 2002, Incropera e DeWitt, 1990):

$$Q_{\text{transf}} = -A_{sr} k_M \frac{(T_2 - T_1)}{\Delta r} \quad (F.9)$$

Vem, então:

$$k_M = \frac{A_{srA}}{A_{sr}} k_A + \frac{A_{srB}}{A_{sr}} k_B + \frac{A_{srC}}{A_{sr}} k_C + \frac{A_{srD}}{A_{sr}} k_D + \frac{A_{srE}}{A_{sr}} k_E \quad (F.10)$$

As fracções de área de secção recta de cada componente são, neste caso, idênticas às fracções volumétricas dos mesmos, logo:

$$k_M = \phi_A k_A + \phi_B k_B + \phi_C k_C + \phi_D k_D + \phi_E k_E \quad (F.11)$$

Assim, a condutividade térmica efectiva em cada posição radial do cálculo numérico vem dada pela média aritmética dos valores de k_M obtidos com base nas Eqs. F.7 e F.11:

$$k_M = \left(\frac{1}{\sum_i \frac{\phi_i}{k_i} + \sum_i \phi_i k_i} \right) / 2 \quad i = A, B, C, D, E \quad (5.16)$$

No termo do arranjo em série da Eq. 5.16, optou-se por utilizar uma condutividade térmica equivalente para o ar que contabilizasse ainda a transferência de calor por radiação nos interstícios da mistura (*vd.* Sec. 5.2.2). De facto, quando o calor se transfere num corpo sólido com fissuras de espessura reduzida contendo gás, perpendiculares ao fluxo de calor (arranjo em série), a sobreposição da transferência de calor por condução e por radiação pode traduzir-se por uma condutividade térmica equivalente, a qual se obtém acrescentando um termo correctivo à condutividade térmica do gás, que representa o acréscimo de condutividade térmica que o gás tem que apresentar para que o calor transferido por radiação possa ser avaliado como um calor equivalente pela lei de Fourier (Jakob, 1949). Vai agora aplicar-se este raciocínio ao caso em estudo. De acordo com a Fig. F.1, T_5 e T_6 são as temperaturas nas superfícies emissora e receptora de radiação, respectivamente, e o produto $\phi_E \Delta r$ representa a espessura da fissura. Se Δr for tão baixo que a geometria radial possa ser bem aproximada por uma geometria plana, a equivalência dos calores de condução e de radiação por unidade de tempo e de área vem:

$$\sigma_{SB} \varepsilon_M (T_5^4 - T_6^4) = -\Delta k \frac{T_6 - T_5}{\phi_E \Delta r} \quad (F.12)$$

onde se aproximou por diferenças finitas a lei de Fourier e Δk é o acréscimo de k devido à radiação. Explicitando Δk e substituindo as diferenças finitas por diferenciais obtém-se, sucessivamente:

$$\Delta k = \sigma_{SB} \varepsilon_M \frac{T_5^4 - T_6^4}{T_5 - T_6} \phi_E \Delta r = \sigma_{SB} \varepsilon_M \frac{dT^4}{dT} \phi_E \Delta r = 4 \sigma_{SB} \varepsilon_M T^3 \phi_E \Delta r \quad (F.12)$$

donde resulta uma condutividade térmica equivalente para o componente ar (k_E') dada pela Eq. 5.19.

$$k_E' = k_E + 4 \sigma_{SB} \varepsilon_M T^3 \phi_E \Delta r \quad (5.19)$$

Na dedução anterior utilizou-se a emissividade da mistura em vez da emissividade do componente D (como sugeria o arranjo estabelecido na Fig. F.1), pois sabe-se que, na realidade, a superfície dos interstícios da mistura é composta pela mistura de todos os componentes.

Emissividade da Mistura

Na transferência de calor por radiação de uma dada superfície da amostra, à temperatura T , para o exterior, à temperatura T_0 , considerou-se que cada componente contribui para a energia radiante de forma aditiva e proporcional à fracção de superfície que ocupa. Pode obter-se, com base neste pressuposto, a regra de mistura para a emissividade. Assim, a energia perdida por radiação por unidade de tempo num elemento de superfície da amostra (S_M ; superfície da mistura reaccional no elemento de volume considerado no modelo) é dada pela soma das energias radiantes dos componentes por unidade de tempo, devidamente ponderadas pela superfície ocupada por cada componente (S_A, S_B, S_C, S_D, S_E) no elemento de superfície (Bird *et al.*, 2002):

$$S_M \sigma_{SB} \varepsilon_M (T^4 - T_0^4) = S_A \sigma_{SB} \varepsilon_A (T^4 - T_0^4) + S_B \sigma_{SB} \varepsilon_B (T^4 - T_0^4) + S_C \sigma_{SB} \varepsilon_C (T^4 - T_0^4) \dots \\ + S_D \sigma_{SB} \varepsilon_D (T^4 - T_0^4) + S_E \sigma_{SB} \varepsilon_E (T^4 - T_0^4) \quad (F.13)$$

Simplificando esta equação resulta:

$$\varepsilon_M = \frac{S_A}{S_M} \varepsilon_A + \frac{S_B}{S_M} \varepsilon_B + \frac{S_C}{S_M} \varepsilon_C + \frac{S_D}{S_M} \varepsilon_D + \frac{S_E}{S_M} \varepsilon_E \quad (F.14)$$

Aproximando as fracções de superfície para emissão de calor de cada componente pelas suas fracções volumétricas no elemento de volume, obtém-se a seguinte regra de mistura para a emissividade:

$$\varepsilon_M = \sum_i \phi_i \varepsilon_i \quad i = A, B, C, D, E \quad (5.17)$$

O último termo da soma vem nulo, dado que $\varepsilon_E = 0$ (*vd.* Sec. 5.2.3).

Referências

- Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N., 2002, *Transport Phenomena*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York.
- Dobratz, B. M., 1981, *LLNL Explosives Handbook: Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants*, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore (CA), USA.

Incropera, F. P., DeWitt, D. P., 1990, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York.

Jakob, M., 1949, *Heat Transfer*, John Wiley & Sons, New York.

Apêndice G

Propriedades Termofísicas dos Componentes Puros do Sistema Termite em Função da Temperatura

Neste apêndice representa-se graficamente a informação recolhida na literatura para a variação da massa volúmica, capacidade calorífica específica a pressão constante, condutividade térmica e emissividade dos componentes puros do sistema termite em função da temperatura (à pressão normal). Desta forma, a comparação entre dados de diferentes fontes é imediata. Os dados seleccionados para definição das correlações utilizadas no modelo (Cap. 5) encontram-se a preto (ponto ou linha). Os critérios para a sua selecção foram apresentados na Sec. 5.2.3. Nas figuras deste apêndice, as referências bibliográficas apresentarão apenas o primeiro autor (ou editor) para simplificação das legendas e as fontes seleccionadas para a modelação ocuparão o primeiro lugar das mesmas. Optou-se por representar por linhas os dados bibliográficos onde era fornecida uma correlação em vez de pontos discretos; no entanto, quando estas não se encontram a preto são acompanhadas de um marcador de pontos para que sejam visíveis. Omitiram-se das figuras as fontes onde constava apenas um valor da propriedade ou somente valores para a região abaixo da temperatura ambiente.

Massa Volúmica

Nas Figs. G.1 a G.3 encontram-se as massas volúmicas do Al, Fe e ar, respectivamente, em função da temperatura. As massas volúmicas do Fe_2O_3 e Al_2O_3 não são representadas, pois foram consideradas fixas por falta de dados na literatura (*vd.* Sec. 5.2.3).

Nas Figs. G.1 e G.2 observa-se uma diminuição da massa volúmica dos metais com a temperatura, representando a temperatura de fusão (Al – 933 K, Fe – 1809 K; *vd.* Sec. 5.2.3) um ponto de descida abrupta dessa propriedade. Este comportamento tem origem no elevado coeficiente de expansão térmica dos metais (Schunck, 1983a). No caso do ar (Fig. G.3), a massa volúmica é três ordens de grandeza menor do que a do Al e Fe, como seria de esperar, e sofre diminuição acentuada com a temperatura até cerca de 1000 K, sendo depois o decréscimo mais suave.

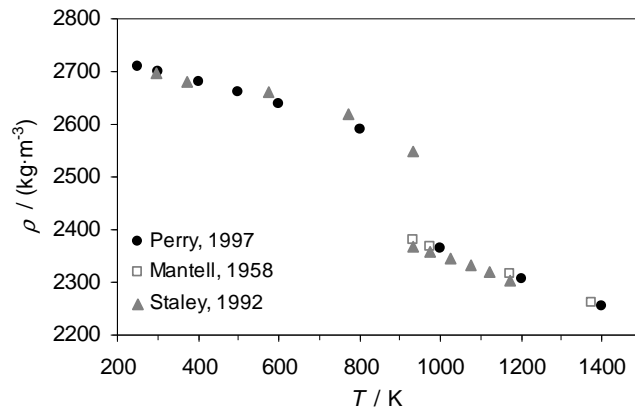


Figura G.1 Massa volúmica do Al em função da temperatura.

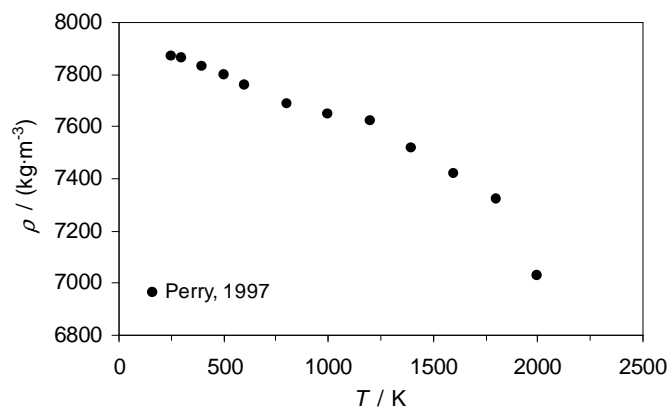


Figura G.2 Massa volúmica do Fe em função da temperatura.

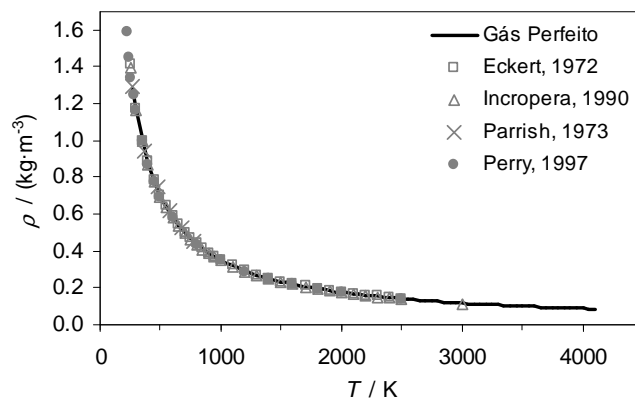


Figura G.3 Massa volúmica do ar em função da temperatura.

Capacidade Calorífica Específica a Pressão Constante

Representam-se nas Figs. G.4 a G.8 as variações da capacidade calorífica específica a pressão constante do Fe_2O_3 , Al, Fe, Al_2O_3 e ar, respectivamente. Para os sólidos, normalmente esta propriedade aumenta com a temperatura, devido ao efeito sobreposto do aumento da capacidade calorífica específica a volume constante e do trabalho para expansão térmica do sólido; este aumento é

mais acentuado em temperaturas abaixo da temperatura ambiente (Schunck, 1983c). A evolução da capacidade calorífica específica a pressão constante com a temperatura mostrada nas Figs. G.4 a G.7 está de acordo com a tendência descrita (até à temperatura de fusão do sólido), com exceção do Fe, que apresenta um padrão peculiar em algumas fases do sólido.

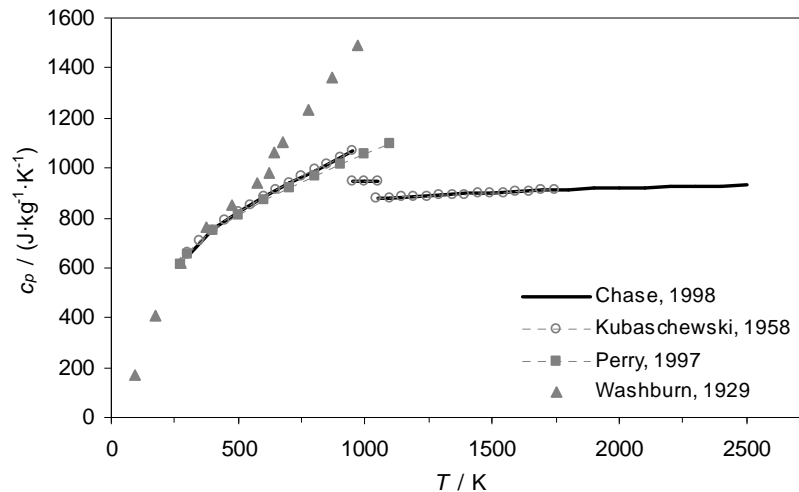


Figura G.4 Capacidade calorífica específica a pressão constante do Fe_2O_3 em função da temperatura.

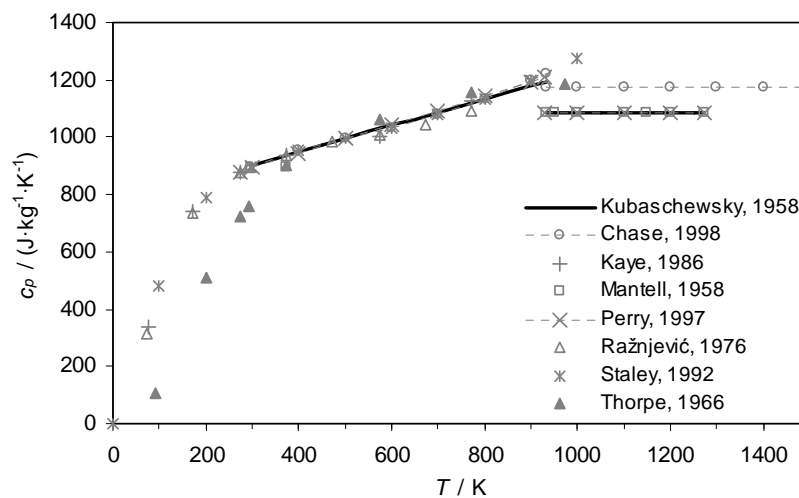


Figura G.5 Capacidade calorífica específica a pressão constante do Al em função da temperatura.

Para o Fe_2O_3 , Chase (1998) apresenta duas correlações, para as fases α e γ , intercaladas por um patamar com um valor fixo da propriedade para a fase β (*vd.* Sec. 5.2.3). Porém, a extensão da gama de temperatura até 2500 K para a fase γ constitui uma aproximação, pois o Fe_2O_3 sofre redução térmica a 1730 K. As correlações apresentadas por Kubaschewski e Evans (1958) para este composto estão também separadas por fases cristalinas, mas a fase γ só é considerada até 1750 K. A extensão da fase γ até 2500 K é útil para o presente trabalho, pois não se considerou a decomposição do Fe_2O_3 no exercício de modelação.

Relativamente ao alumínio, Chase (1998) apresenta um valor constante para a capacidade calorífica específica a pressão constante do Al líquido, o qual é indicado como válido desde 933 K até

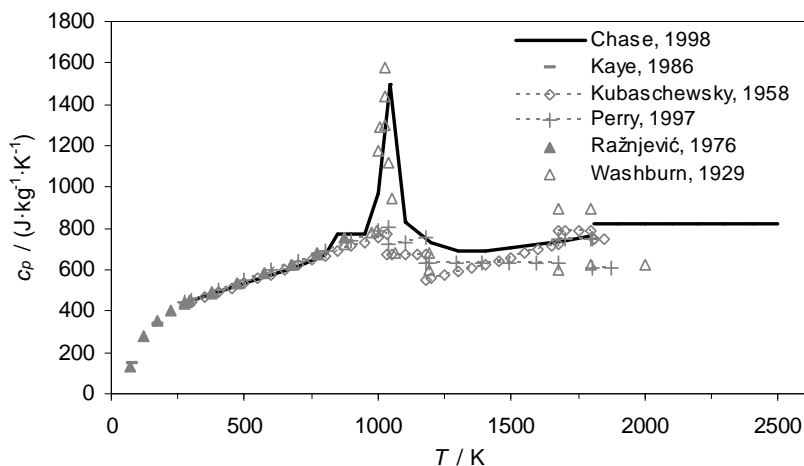


Figura G.6 Capacidade calorífica específica a pressão constante do Fe em função da temperatura.

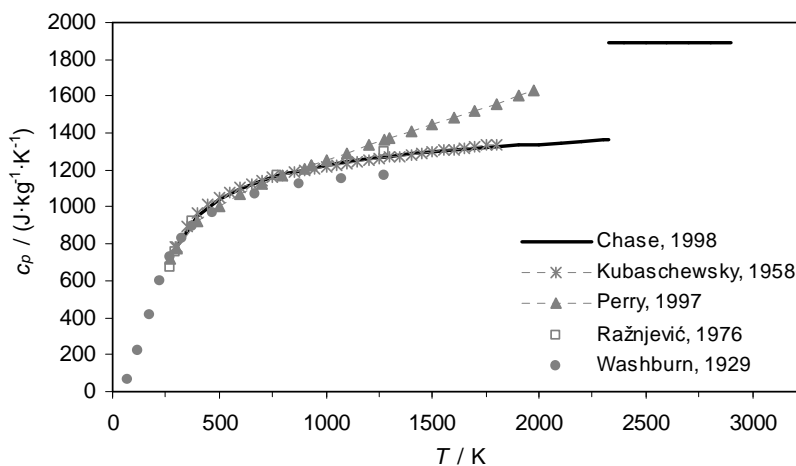


Figura G.7 Capacidade calorífica específica a pressão constante do Al_2O_3 em função da temperatura.

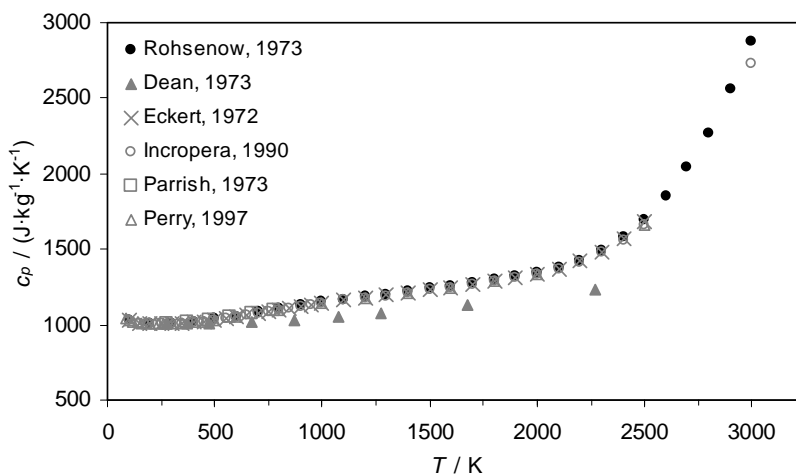


Figura G.8 Capacidade calorífica específica a pressão constante do ar em função da temperatura.

2500 K. Contudo, na Fig. G.5 representa-se este só até 1500 K, para que os dados a temperatura moderada fiquem mais perceptíveis. Para a modelação escolheu-se a fonte Kubaschewski e Evans

(1958) em detrimento das restantes, pois, apesar de ser antiga, era aquela que apresentava mais dados das que tinham um comportamento concordante na região do líquido.

No caso do Fe observa-se alguma discrepância nos dados da literatura na região em torno de 1000 K e para as fases existentes acima dessa temperatura. As variações abruptas fazem-se notar na transição sólido-líquido (1809 K), mas também nas transições entre as fases sólidas – α - β (~ 1040 K), β - γ (~ 1180 K), γ - δ (~ 1670 K). Deve referir-se que em Perry *et al.* (1997) as capacidades caloríficas específicas a pressão constante das fases γ , δ , e líquida são dadas por valores fixos e em Kubaschewski e Evans (1958) acontece o mesmo para as fases β , δ e líquida.

Para o Al_2O_3 , salienta-se apenas a escassez de dados de c_p para a fase líquida.

A capacidade calorífica específica a pressão constante do ar aumenta sempre com a temperatura, sendo a variação mais acentuada a partir de 2250 K. A maioria dos dados encontrados na literatura para esta propriedade são concordantes, com excepção de Dean (1973). Na modelação usaram-se os dados de Rohsenow e Hartnett (1973) em vez de Incropera e DeWitt (1990), por os últimos terem só um ponto acima de 2500 K.

Condutividade Térmica

Nas Figs. G.9 a G.12 encontram-se as condutividades térmicas do Al, Fe, Al_2O_3 e ar, respectivamente, em função da temperatura. A condutividade térmica do Fe_2O_3 não é representada porque foi considerada fixa por falta de dados na literatura (*vd.* Sec. 5.2.3). Comparando as figuras conclui-se que o ar tem uma condutividade térmica 2-3 ordens de grandeza inferior à dos restantes materiais considerados, e que os metais Al e Fe têm condutividade térmica maior do que o cerâmico Al_2O_3 . Com excepção do ar, a condutividade térmica dos compostos em análise diminui com a temperatura até cerca de 1000 K, tendo depois comportamento mais diverso dependendo do material.

A maior parte das constatações anteriores podem ser justificadas com base nos mecanismos de transmissão de calor em corpos sólidos. Até cerca de 1000 K os dois veículos de transmissão principais são as ondas de vibração dos átomos da rede cristalina (fonões), que são comuns a todos os tipos de materiais, e os electrões livres que circulam entre átomos, que são característicos somente dos materiais metálicos e semicondutores e são um veículo muito mais célere que os fonões (Eckert e Drake, 1972, Schunck, 1983d). A sobreposição dos dois tipos de transporte nos metais e a restrição só ao primeiro tipo nos cerâmicos é a principal razão para a diferença de condutividade térmica do Al e Fe relativamente ao Al_2O_3 . Outro factor que também determina esta diferença é a maior porosidade dos cerâmicos. A diminuição da condutividade térmica com a temperatura, a partir de algumas dezenas de K e até cerca de 1000 K, prende-se com o aumento da interacção (colisões) entre fonões e/ou fonões e electrões livres, que causa uma diminuição no seu percurso livre médio (Eckert e Drake, 1972, Jakob, 1949, Liley, 1983a, Schunck, 1983d). Esta interacção é mais acentuada e começa em temperaturas menores no caso de sólidos com menos imperfeições na rede cristalina (mais cristalinos) e de sólidos com impurezas e/ou defeitos. Acima de 1000 K já há fotões estimulados suficientes para tomarem parte no processo de transporte de calor, sendo este, então, o terceiro veículo possível, que assume maior preponderância com o aumento de temperatura (Schunck, 1983d). Esta contribuição adicional, as transições de fase (incluindo as de estado sólido), os efeitos da porosidade do material e das impurezas, *etc.*, podem resultar em comportamentos diversos de variação da condutividade térmica para temperaturas elevadas (Eckert e Drake, 1972, Liley, 1983a, Jakob, 1949). Nas transições

sólido-líquido e líquido-gás a tendência é normalmente para um decréscimo da condutividade térmica (Eckert e Drake, 1972, Jakob, 1949).

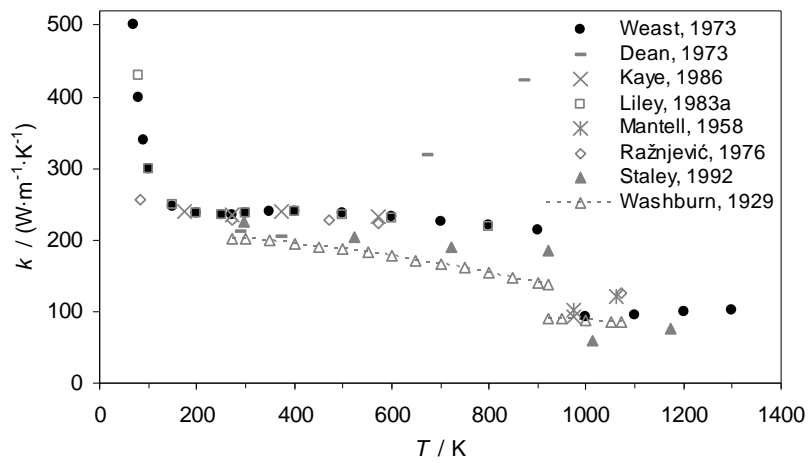


Figura G.9 Condutividade térmica do Al em função da temperatura.

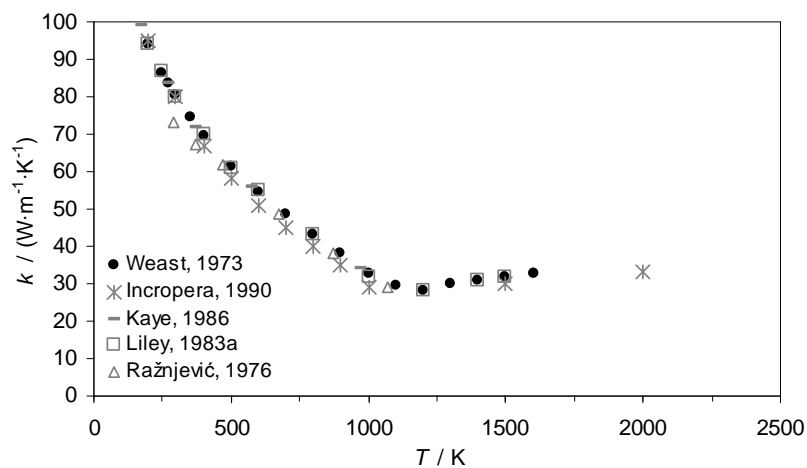


Figura G.10 Condutividade térmica do Fe em função da temperatura.

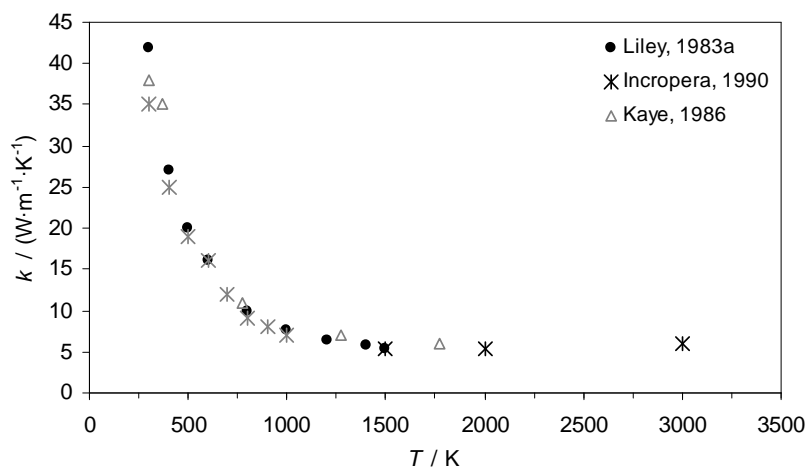


Figura G.11 Condutividade térmica do Al₂O₃ em função da temperatura.

No caso do Fe, a escolha dos dados de Weast (1973) em detrimento dos dados de Incropera e DeWitt (1990) teve duas razões: por um lado, os dados desta última fonte foram lidos a partir de uma representação gráfica pouco rigorosa e, por outro lado, o ponto a 2000 K tem um valor de condutividade térmica praticamente sobreposto com o ponto de Weast de maior temperatura (logo, a extrapolação de k para valores de T superiores a 1600 K passa também sobre o último ponto de Incropera e DeWitt). Para o Al_2O_3 seleccionaram-se os dados de Liley (1983a) até 1500 K em vez dos de Incropera e DeWitt (1990), pela primeira razão apresentada atrás. Para temperatura superiores a 1500 K usaram-se os dados de Incropera e DeWitt, de modo a obter informação até 3000 K. Quer para o Fe quer para o Al_2O_3 não se nota variação apreciável de k na transição para o estado líquido (1809 K e 2327 K, respectivamente), mas observa-se uma inversão de declive da curva na região onde se iniciam as transições de estado sólido do Fe.

Nos gases a condução de calor processa-se através do movimento das moléculas/átomos (teoria cinética). Assim, em geral, a condutividade térmica aumenta com a temperatura (Eckert e Drake, 1972, Jakob, 1949), o que se verifica no registo da Fig. G.12 para o ar.

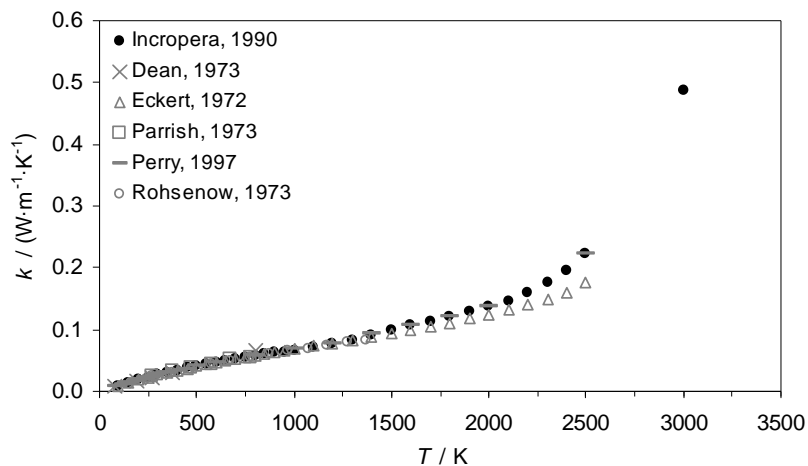


Figura G.12 Condutividade térmica do ar em função da temperatura.

Emissividade

Na Sec 5.2.3 já foi referido que os valores de emissividade encontrados na literatura para os compostos de interesse dizem respeito a diversos estados do material e condições da sua superfície e, também, a vários tipos de emissividade. São ainda, em muitas das fontes, valores respeitantes apenas a uma temperatura. Na Fig. G.13 são, então, apresentados somente os dados correspondentes a maiores gamas de temperatura e para os quais as condições de superfície e o estado do material não são muito particulares. A emissividade do ar não é apresentada, pois considerou-se nula (*vd.* Sec. 5.2.3).

A menor emissividade dos metais Al e Fe relativamente aos óxidos Fe_2O_3 e Al_2O_3 está de acordo com as emissividades típicas de materiais metálicos e de materiais não condutores (Schunck, 1983b). Em especial o Fe_2O_3 , mesmo quando presente num material apenas em pequenas quantidades, dá origem a emissividade elevada. É ainda de esperar que a emissividade dos metais aumente com a temperatura até cerca de 900 K (Schunck, 1983b), o que também se verifica na Fig. G.13.

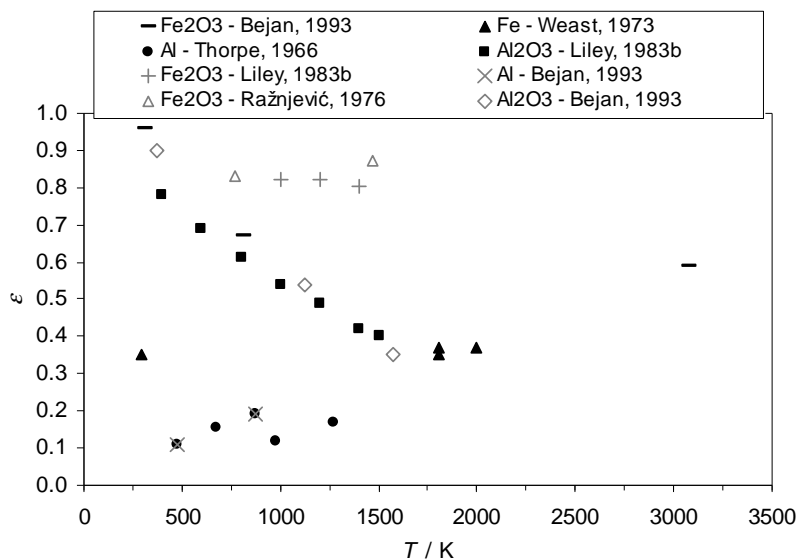


Figura G.13 Emissividades do Fe_2O_3 , Al, Al_2O_3 , Fe e ar em função da temperatura.

Referências

- Bejan, A., 1993, *Heat Transfer*, John Wiley & Sons, New York.
- Chase, Jr., M. W. (Ed.), 1998, "NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph 9 (Part I and Part II), pp.1-1951. Conteúdo acessível também em: NIST, 2005, *NIST Livro de Química na Web*, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, Nov. 2005.
- Dean, J. A. (Ed.), 1973, *Lange's Handbook of Chemistry*, 11th Ed., McGraw-Hill, New York.
- Eckert, E. R. G., Drake, Jr., R. M., 1972, *Analysis of Heat and Mass Transfer*, McGraw-Hill, New York.
- Incropera, F. P., DeWitt, D. P., 1990, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York.
- Jakob, M., 1949, *Heat Transfer*, John Wiley & Sons, New York.
- Kaye, G. W. C., Laby, T. H. (Original Eds.), Bailey, A. E., Gillham, E. J., Herington, E. F. G., Rose, B. (Eds.), 1986, *Tables of Physical and Chemical Constants and Some Mathematical Functions*, 15th Ed., Longman, London.
- Kubaschewski, O., Evans, E., 1958, *Metallurgical Thermochemistry*, 3rd Ed. (revised), Vol. 1 of *International Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy*, Raynor, G. V. (Ed.), Pergamon Press, London.
- Liley, P. E., 1983a, "Physical Property Data Tables: Thermal Conductivity of Solids", in *HEDH – Heat Exchanger Design Handbook, 5 – Physical Properties*, Schlünder, E. U., Bell, K. J., Chrisolm, D., Hewitt, G. F., Schmidt, F. W., Spalding, D. B., Taborek, J., Žukauskas, A., Gnielinski, Y. (Eds.), Hemisphere Publishing Corporation, Washington, pp.5.5.6-1-5.5.6-4.

- Liley, P. E., 1983b, "Physical Property Data Tables: Emissivity of Solids", in *HEDH – Heat Exchanger Design Handbook, 5 – Physical Properties*, Schlünder, E. U., Bell, K. J., Chisholm, D., Hewitt, G. F., Schmidt, F. W., Spalding, D. B., Taborek, J., Žukauskas, A., Gnielinski, Y. (Eds.), Hemisphere Publishing Corporation, Washington, pp.5.5.7-1-5.5.7-3.
- Mantell, C. L. (Ed.), 1958, *Engineering Materials Handbook*, McGraw-Hill, New York.
- Parrish, A. (Ed.), 1973, *Mechanical Engineer's Reference Book*, Butterworths, London.
- Perry, R. H., Green, D. W., Maloney, J. O. (Eds.), 1997, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th Ed., McGraw-Hill, New York.
- Ražnjević, K., 1976, *Handbook of Thermodynamic Tables and Charts*, Hemisphere Publishing Corporation & McGraw-Hill Book Company, Washington & New York.
- Rohsenow, W. M., Hartnett, J. P. (Eds.), 1973, *Handbook of Heat Transfer*, McGraw-Hill, New York.
- Schunck, M., 1983a, "Properties of Solids: Density of Solids", in *Heat Exchanger Design Handbook, 5 – Physical Properties*, Schlünder, E. U., Bell, K. J., Chisholm, D., Hewitt, G. F., Schmidt, F. W., Spalding, D. B., Taborek, J., Žukauskas, A., Gnielinsky, V. (Eds.), Hemisphere Publishing Corporation, Washington, pp.5.4.1-1-5.4.1-2.
- Schunck, M., 1983b, "Properties of Solids: Emissivity of Solids", in *Heat Exchanger Design Handbook, 5 – Physical Properties*, Schlünder, E. U., Bell, K. J., Chisholm, D., Hewitt, G. F., Schmidt, F. W., Spalding, D. B., Taborek, J., Žukauskas, A., Gnielinsky, V. (Eds.), Hemisphere Publishing Corporation, Washington, pp.5.4.4-1-5.4.4-7.
- Schunck, M., 1983c, "Properties of Solids: Specific Heat of Solids", in *Heat Exchanger Design Handbook, 5 – Physical Properties*, Schlünder, E. U., Bell, K. J., Chisholm, D., Hewitt, G. F., Schmidt, F. W., Spalding, D. B., Taborek, J., Žukauskas, A., Gnielinsky, V. (Eds.), Hemisphere Publishing Corporation, Washington, pp.5.4.2-1-5.4.2-2.
- Schunck, M., 1983d, "Properties of Solids: Thermal Conductivity of Solids", in *Heat Exchanger Design Handbook, 5 – Physical Properties*, Schlünder, E. U., Bell, K. J., Chisholm, D., Hewitt, G. F., Schmidt, F. W., Spalding, D. B., Taborek, J., Žukauskas, A., Gnielinsky, V. (Eds.), Hemisphere Publishing Corporation, Washington, pp.5.4.3-1-5.4.3-3.
- Staley, J. T., Haupin, W., 1992, "Aluminum and Aluminum Alloys", in *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 2, 4th Ed., Howe-Grant, M., Kroschwitz, J. I. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, pp.185-251.
- Thorpe, J. F., Whiteley, M. A. (Eds.), 1966, *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry*, Vol. I, 4th Ed., Longmans, Green and Co Ltd, London, pp.264-296.
- Washburn, E. W., West, C. J., Dorsey, N. E., Bichowsky, F. R., Ring, M. D., Burgess, G. K., Dushman, S., Johnston, J., Lind, S. C., Mendenhall, C. E., Moore, R. B. (Eds.), 1929, *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, Vol. V, National Academy of Sciences (U.S.A.), McGraw-Hill Book Company, New York.
-

Weast, R. C. (Ed.), 1973, *Handbook of Chemistry and Physics*, 54th Ed., The Chemical Rubber Co. (CRC), Cleveland.
