

Estudo da Influência de Campos Elétricos Externos na Estabilidade do Perclorato de Amônio

Jorge Fernando Leite Monteiro Júnior¹, José Atílio Fritz Fidel Rocco¹, Rene Francisco Boschi Gonçalves¹
¹Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos/SP – Brasil

Resumo – A ignição não prevista de formulações de propelentes sólidos do tipo compósitos aluminizados mantém-se como um problema operacional durante a fabricação, estocagem e manuseio de materiais energéticos. Destaca-se nesse contexto a ignição por descarga eletrostática e consequente a influência de campos elétricos sobre os diversos componentes de um compósito energético. O relevante papel do perclorato de amônio nos propelentes sólidos motiva o estudo da influência de campos elétricos sobre sua estrutura. A ferramenta da dinâmica molecular no software LAMMPS auxilia o estudo e mostra que há influência do campo elétrico em um conjunto de moléculas de perclorato de amônio e mostra o efeito da presença de moléculas de água na estabilidade frente a um campo elétrico externo, uma vez que o perclorato de amônio possui uma significativa higroscopicidade.

Palavras-Chave – Campo Elétrico, Perclorato de Amônio, Dinâmica Molecular.

I. INTRODUÇÃO

Acidentes envolvendo a ignição não prevista de compósitos sólidos aluminizados têm sido associados a descargas eletrostáticas desde a década de 1970 [1] sendo, de forma simplificada, maior a suscetibilidade do compósito na medida em que é aumentada a quantidade de alumínio em sua formulação devido principalmente à redução do campo elétrico necessário para ruptura do material [2]. Entretanto, a influência do campo elétrico, inerente a qualquer descarga eletrostática, sobre os diversos componentes do compósito deve ser levada em consideração.

A. Natureza da descarga eletrostática

As descargas eletrostáticas podem ser de natureza externa, quando ocorre de um objeto carregado diretamente na superfície do grão ou confinada quando o campo elétrico excede a rigidez dielétrica do compósito e outra descarga ocorre, provavelmente, entre partículas de alumínio próximas [3]. Em ambos os casos campos elétricos podem atuar devido ao incremento de energia elétrica nos compósitos sendo responsáveis, por exemplo, pelo aquecimento dos produtos de reação por efeito Joule, redução da energia de ativação de algum dos componentes da mistura e perturbação da energia de ativação das reações químicas [4].

No caso dos propelentes sólidos aluminizados, especial atenção deve ser dada ao oxidante, dado seu caráter energético e alta reatividade, em particular neste trabalho a

influência de campos elétricos no perclorato de amônio (NH_4ClO_4).

B. Características do Perclorato de Amônio (AP)

O perclorato de amônio é um sólido cristalino branco largamente utilizado na indústria de propelentes devido principalmente ao baixo custo de produção e alto número de átomos de oxigênio na estrutura, aproveitados durante a combustão do compósito [5]. Sua célula unitária tem as dimensões de $9,202\text{\AA} \times 5,816\text{\AA} \times 7,449\text{\AA}$ com quatro moléculas em seu interior e possui uma transformação em sua estrutura cristalina se alterando de ortorrômbica para cúbica em aproximadamente 240°C [6].

A resposta do AP a campos elétricos e os estudos de condutividade correlatos foram apresentados em diversos trabalhos e tentaram indicar o processo de transporte de carga que ocorre na estrutura cristalina ou se tais processos atuam na decomposição térmica do material [7]. Campos elétricos da ordem de 100V/cm foram utilizados nos experimentos e indicaram que a temperatura influencia na qualidade dos portadores de carga – mecanismo de transferência de prótons ou elétrons [7].

No caso em estudo, a ação do campo elétrico em diferentes configurações do perclorato de amônio indica que há influência do campo elétrico.

C. A dinâmica molecular no estudo de materiais energéticos

A condução de estudos experimentais em materiais energéticos encontra limitações, principalmente dados os riscos envolvidos, uma vez que os sistemas são expostos a altos valores de temperatura e pressão e as reações de combustão/decomposição térmica possuem alta velocidade. O uso da dinâmica molecular nessas situações tem-se difundido dada a possibilidade de observar o comportamento do sistema energético a nível molecular.

A dinâmica molecular é uma técnica de simulação computacional que permite prever a evolução temporal de um sistema de partículas indicando um conjunto de condições iniciais e as posições e forças de interações entre todas as partículas.

Entretanto, algumas desvantagens podem ser mencionadas. A primeira é que os materiais energéticos muitas vezes podem apresentar comportamentos imprevistos, resultado de condições não replicáveis em simulação carecendo, portanto, de validação experimental; a segunda é a

carência de dados referentes às forças interatômicas de materiais energéticos, levando a aproximações ou dificuldades de controle nas simulações.

Estudos que visam detalhar os mecanismos envolvidos em materiais energéticos, e no caso particular nas ignições indesejadas, são cruciais para a prevenção de acidentes em campo quando da operação, manuseio ou estocagem de tais artefatos, justificando o uso de tais ferramentas.

II. METODOLOGIA DE PESQUISA

Com o intuito de avaliar a influência de um campo elétrico externo sobre o perclorato de amônio, foram construídos modelos de estudo contendo as moléculas de AP (e H_2O) em células unitárias com as dimensões experimentais.

Para o estudo de dinâmica molecular foi utilizado o código LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) que é capaz de modelar conjuntos de partículas nos estados sólido, líquido ou gasoso ou sistemas poliméricos, biológicos entre outros utilizando diversos campos de força e condições de contorno.

O campo de forças utilizado para descrever as interações interatômicas dos sistemas em consideração foi o ReaxFF, o qual permite a formação de novas ligações e a dissociação das ligações existentes devido a reações químicas [8]. As contribuições de energia no ReaxFF são contabilizadas da seguinte forma [9]:

$$E_{sistema} = E_{ligação} + E_{excesso} + E_{ângulo} + E_{torção} + E_{vdWalls} + E_{Coulomb} + E_{Específica} \quad (1)$$

De início um sistema com quatro moléculas de perclorato de amônio foi adotado simulando uma célula unitária de medidas $5,79\text{Å} \times 9,13\text{Å} \times 7,47\text{Å}$ (Fig. 1).

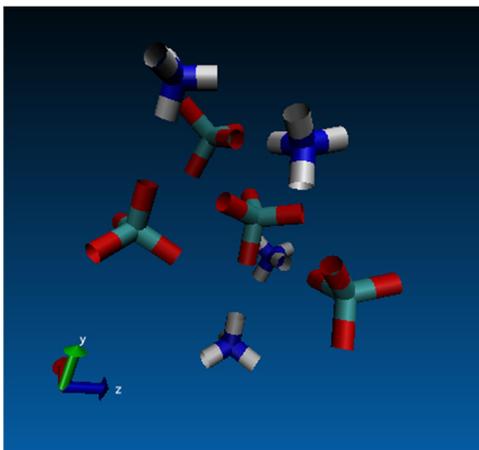


Fig. 1. Setup de 4 moléculas de AP

Neste sistema foram aplicados valores de campo elétrico nas seguintes magnitudes: $E_x = E_y = E_z = 0,002 \text{ V/Å}$, $2,0 \text{ V/Å}$ e $4,0 \text{ V/Å}$, a fim de verificar o controle de temperatura da simulação e a influência do campo elétrico. A escolha de uma célula unitária para os estudos iniciais e os valores de campo elétrico escolhidos não são discrepantes quando comparados a outros estudos [10].

Adicionalmente, dois sistemas foram adotados para as simulações, ambos em uma caixa de $37,5\text{Å} \times 24,5\text{Å} \times 38,5\text{Å}$: um setup de 155 moléculas de AP, e outro com 155 moléculas de AP e 15 de H_2O , correspondendo a cerca de 3% de umidade a fim de aproximar a simulação da condição real, bem como avaliar seu efeito nos resultados quando o sistema for submetido a um campo elétrico (Fig. 2 e 3).

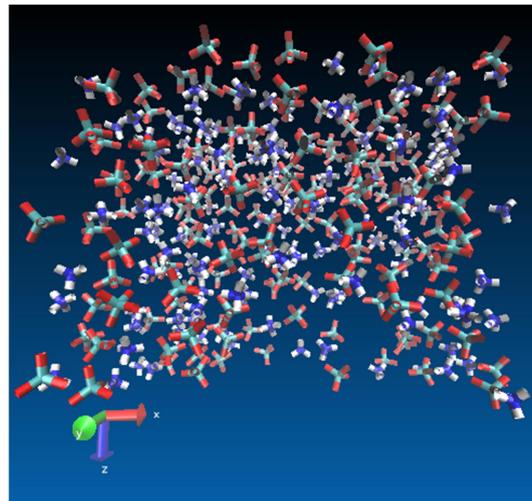


Fig. 2. Setup de 155 moléculas de AP

A Fig. 2 apresenta uma distribuição de 155 moléculas de AP, e a Fig. 3 mostra a adição de 15 moléculas de H_2O distribuídas de forma aleatória ao sistema inicial de 155 moléculas de AP.

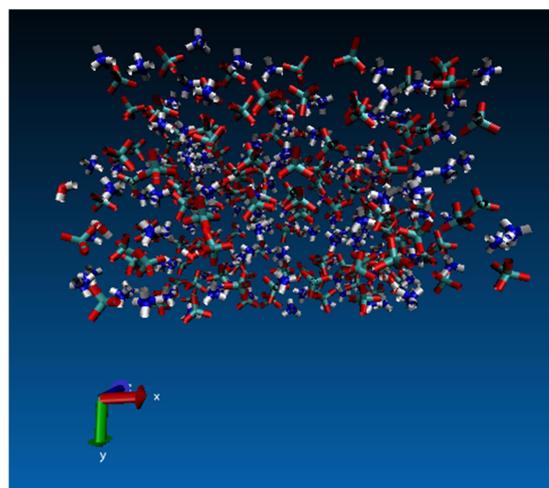


Fig. 3. Setup de 155 moléculas de AP e 15 moléculas de H_2O

Os *inputs* utilizados para a dinâmica molecular utilizaram os parâmetros do termostato do NVT para controle de temperatura.

Quatro cenários foram simulados nos *inputs* contendo a célula unitária:

Cenário 01 - sem aplicação de um campo elétrico e temperatura constante.

Cenário 02 - com aplicação de um campo elétrico ($E_x = E_y = E_z = 0,002 \text{ V/Å}$) e temperatura constante.

Cenário 03 - com aplicação de um campo elétrico ($E_x = E_y = E_z = 2,0 \text{ V/\AA}$) e temperatura constante.

Cenário 04 - com aplicação de um campo elétrico ($E_x = E_y = E_z = 4,0 \text{ V/\AA}$) e temperatura constante.

Cinco cenários também foram simulados nos *inputs* contendo 155 moléculas de AP:

Cenário 05 - sem aplicação de um campo elétrico e temperatura constante e sem H_2O .

Cenário 06 - com aplicação de um campo elétrico ($E_x = E_y = E_z = 0,002 \text{ V/\AA}$) e temperatura constante e sem H_2O .

Cenário 07 - com aplicação de um campo elétrico ($E_x = E_y = E_z = 2,0 \text{ V/\AA}$) e temperatura constante e sem H_2O .

Cenário 08 - sem aplicação de um campo elétrico e temperatura constante e com H_2O .

Cenário 09 - com aplicação de um campo elétrico ($E_x = E_y = E_z = 0,002 \text{ V/\AA}$) e temperatura constante e com H_2O .

A temperatura estipulada em todos os cenários foi de 298,15K e os cenários foram avaliados em um tempo total de 20ps.

O campo de forças utilizado para as simulações, embora utilizado em simulações de combustão, não foi construído para ser utilizado com o perclorato de amônio, sendo esta consideração relevante para os resultados obtidos. A fim de simplificar as análises, o estado gasoso foi adotado para o AP.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As simulações retornaram os seguintes valores médios de temperatura para os cenários de 1 a 4: $T_{\text{méd}} = 298,01\text{K}$, $T_{\text{méd}} = 298,93\text{K}$, $T_{\text{méd}} = 299,28\text{K}$ e $T_{\text{méd}} = 325,00\text{K}$. A Fig. 4 apresenta o comportamento da energia total do sistema com diversos valores de campo elétrico para os cenários de 1 a 4.

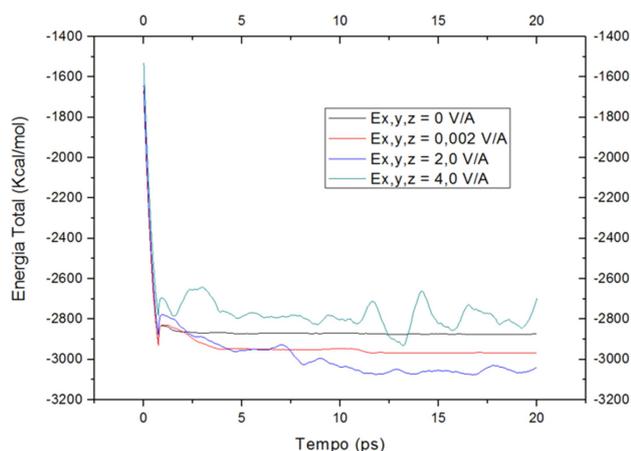


Fig. 4. Energia Total do sistema para os cenários de 1 a 4

Da Fig. 4 fica claro que o incremento de campo elétrico trouxe maior estabilidade ao sistema, levando a menores valores de energia. Entretanto, ao ocorrer um aumento muito significativo do campo elétrico (cenário 04), uma instabilidade do sistema foi notada com valores de energia mais baixos. Isso pode ser explicado pelos valores de

temperatura não terem convergido ao valor de 298,15K idealizado, portanto neste cenário não se pode isolar os efeitos da temperatura e do campo elétrico.

Os cenários 5 a 9 retornaram os seguintes valores médios de temperatura: $T_{\text{méd}} = 298,46\text{K}$, $T_{\text{méd}} = 298,44\text{K}$, $T_{\text{méd}} = 316,32\text{K}$, $T_{\text{méd}} = 298,34\text{K}$ e $T_{\text{méd}} = 298,38\text{K}$. A Fig. 5 apresenta o comportamento da energia total do sistema com diversos valores de campo elétrico para os cenários de 5, 6 e 7.

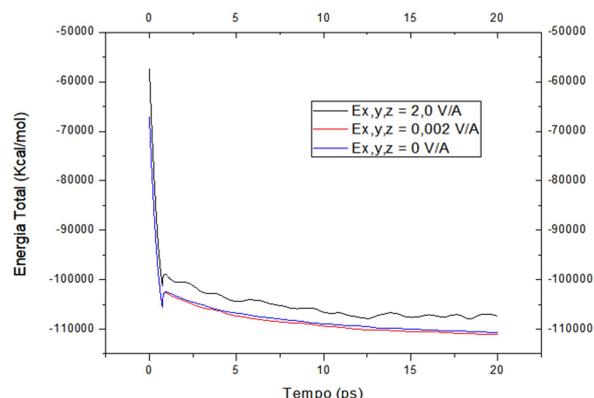


Fig. 5. Energia Total do sistema para os cenários de 5, 6 e 7

Da Fig. 5 pode-se notar que o incremento de campo elétrico não trouxe alteração relevante ao sistema quando são comparados os cenários 5 e 6. Entretanto, ao ocorrer um aumento muito significativo do campo elétrico (cenário 07) uma instabilidade do sistema foi notada com valores de energia mais baixos. Isso pode ser explicado pelos valores de temperatura não terem convergido ao valor de 298,15K idealizado, portanto neste cenário não se pode isolar os efeitos da temperatura e do campo elétrico. Entretanto é relevante notar que o aumento do tamanho do sistema trouxe uma diminuição da influência do efeito do campo elétrico sobre a estabilidade da energia total.

A maior estabilidade dos sistemas quando exposto a campos elétricos externos deve-se principalmente a um ordenamento das cargas livres presentes no AP.

Embora as simulações apresentem maior estabilidade daqueles sistemas expostos a campos elétricos, um fator deve ser observado como análise adicional: as espécies químicas geradas. Na Tabela I são apresentadas as espécies químicas geradas nos cenários 5 e 6, ou seja, sob a influência de campo elétrico e sem sua influência.

TABELA I ESPÉCIES QUÍMICAS FORMADAS PARA OS CENÁRIOS 5 E 6

Espécies Químicas formadas	Número de espécies formadas sem campo elétrico	Número de espécies formadas com campo elétrico
O	16	12
O ₂	137	132
N ₂	0	4
H ₂ O	2	8

Como pode ser verificado na Tabela I há formação de oxigênio elementar, O₂, H₂O e N₂ como espécies principais, o

que é explicado pelo curto tempo de simulação. Nota-se que quando há o campo elétrico há uma maior decomposição do AP, o que pode indicar uma diminuição da energia de ativação. A avaliação da energia de ativação precisa de investigação posterior.

A Fig. 6 apresenta a energia total do sistema para os cenários 5, 6, 8 e 9.

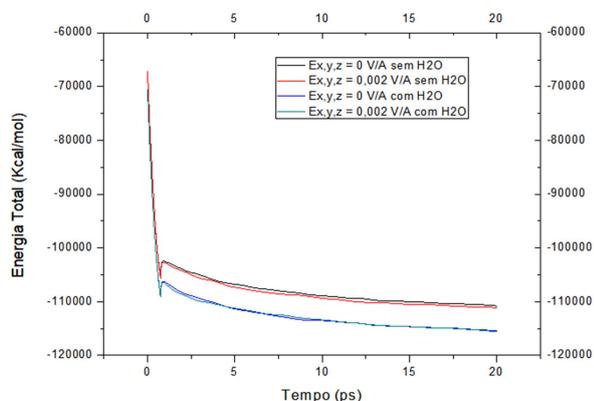
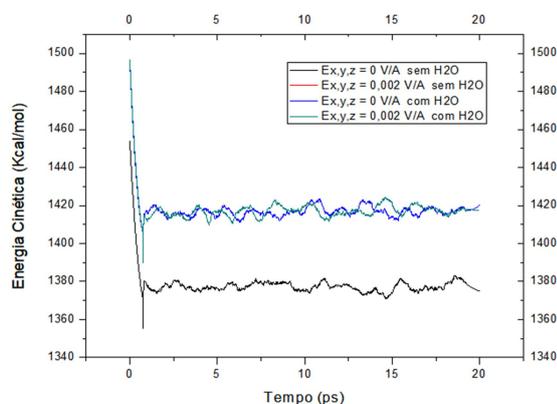


Fig. 6. Energia Total do sistema para os cenários 5, 6, 8 e 9

Do comparativo de energia total do sistema apresentado na Fig. 6 pode ser notado que o campo elétrico não se mostrou influente em nenhum dos cenários, entretanto ocorre maior estabilidade do sistema quando há água na estrutura do AP. O fenômeno ocorre por conta das ligações de hidrogênio que se formam com os íons de NH_4^+ e ClO_4^- .

A Fig. 7 apresenta a energia cinética para os cenários 5, 6, 8 e 9.



A Fig. 7 energia cinética para os cenários 5, 6, 8 e 9.

A Fig. 7 mostra que embora a energia total do sistema diminua, trazendo mais estabilidade, a adição de água leva a um aumento da energia cinética.

IV. OBSERVAÇÕES FINAIS

As simulações mostram que há influência de campos elétricos externos no perclorato de amônio. Uma primeira aproximação indica que o campo elétrico atua estabilizando a estrutura do AP, diminuindo a energia total do sistema, uma vez que orienta as cargas livres. Entretanto, a análise das espécies químicas geradas ao final da simulação podem

indicar uma diminuição da energia de ativação ou mesmo a formação de *hot spots* que podem contribuir para a ignição [4].

Nos setups com 3% de umidade foi identificado um aumento da estabilidade do sistema contendo água em relação àquele sem água. As interações dos íons de AP com as moléculas de água explicam os valores mais baixos de energia, mas é digno de nota que a adição de água aumentou a energia cinética do sistema. Uma maior compreensão da influência do campo elétrico na molécula de AP demanda avaliação da energia de ativação do sistema.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao Eng. Pedro L. B. Gonçalves pelo desenvolvimento do software utilizado no tratamento dos dados obtidos.

REFERÊNCIAS

- [1] Bhattacharjee, P. Electrostatic discharge hazards and control measures. In: Reliability, Infocom Technologies and Optimization (ICRITO)(Trends and Future Directions), 2015 4th International Conference on. IEEE, 2015. p. 1-3.
- [2] Sahimi, Muhammad. Heterogeneous Materials: Nonlinear and breakdown properties and atomistic modeling. Springer Science & Business Media, 2003.
- [3] Raun, R. L. Modeling of ESD-induced confined ignition of solid rocket propellants. Combustion and flame, v. 120, n. 1-2, p. 107-124, 2000.
- [4] Tarver, Craig M. Effect of electric fields on the reaction rates in shock initiating and detonating solid explosives. In: AIP Conference Proceedings. AIP, 2012. p. 227-230.
- [5] Zhu, Wei et al. Molecular dynamics simulations of AP/HMX composite with a modified force field. Journal of hazardous materials, v. 167, n. 1-3, p. 810-816, 2009.
- [6] Keenan, A. G.; Siegmund, Robert F. The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate: A Literature Review. Miami Univ Coral Gables Fl Dept Of Chemistry, 1968.
- [7] Verneker, VR Pai; Kishore, Kaushal; Sunitha, M. R. Effect of electric field on ammonium perchlorate decomposition. Journal of Solid State Chemistry, v. 26, n. 2, p. 203-206, 1978.
- [8] Shan, Tzu-Ray; Van Duin, Adri CT; Thompson, Aidan P. Development of a ReaxFF reactive force field for ammonium nitrate and application to shock compression and thermal decomposition. The Journal of Physical Chemistry A, v. 118, n. 8, p. 1469-1478, 2014.
- [9] Senftle, Thomas P. et al. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. npj Computational Materials, v. 2, p. 15011, 2016.
- [10] Cao, Duan-lin et al. A dynamic prediction of stability for nitromethane in external electric field. RSC Advances, v. 7, n. 74, p. 47063-47072, 2017.