

Gilson da Silva*
 Instituto Nacional da Propriedade Industrial
 Rio de Janeiro – Brazil
 gilsondasilva@uol.com.br

Koshun Iha
 Instituto Tecnológico de Aeronáutica
 São José dos Campos – Brazil
 koshun@ita.br

*author for correspondence

Polimorfismo: caracterização e estudo das propriedades de uma fase cristalina

Resumo: Embora a composição química seja a mesma, as propriedades físico-químicas dos polimorfos podem ser totalmente distintas, como, por exemplo, a condução ou não de eletricidade. Discute-se até mesmo a legalidade de reconhecê-los como produtos totalmente novos, dadas as características próprias que um polimorfo pode ter em detrimento de outro. Fato é que os diferenciais de solubilidade, estabilidade e formação de sítios ativos de fases distintas de uma substância despertam interesse dos variados setores economicamente ativos. Não são poucos os materiais energéticos polimórficos, ou precursores deles, que também apresentam aplicações terapêuticas. Portanto, algumas das técnicas desenvolvidas pela lucrativa indústria farmacêutica para o estudo do polimorfismo podem ser adaptadas às necessidades da indústria de material de defesa. Este trabalho visou apresentar materiais energéticos e farmacológicos reconhecidos por seu polimorfismo, bem como discorrer sobre propriedades, técnicas de caracterização e estudo de transição de fase nesses materiais.

Palavras-chave: Polimorfismo, CL-20, HMX, FT-IR, DSC, DRXP.

Polymorphism: characterization and study of the properties of a crystalline phase

Abstract: Despite the same chemical composition, the physicochemical properties of polymorphs can be totally different, such as leading or not electricity. The legality of recognize them as completely new products is discussed, in front of the characteristics that a polymorph may have over another. The fact is that the differential solubility and stability and formation of active sites in different phases of a substance engage the interest of many active sectors of the economy. There are no few polymorphic energetic materials, or their precursors, which also have therapeutic applications. Therefore, some of the techniques developed by the lucrative pharmaceutical industry to study the polymorphism can be tailored to the needs of the war industry. This paper presents energetic and pharmacological materials recognized for their polymorphism and discuss properties, characterization techniques and the study of phase transition in these materials.

Keywords: Polymorphism, CL-20, HMX, FT-IR, DSC, DRXP.

INTRODUÇÃO

Polimorfo (do grego “muitas formas”) é o termo atribuído a uma das formas cristalinas em que uma mesma substância pode ser encontrada. As diferenças entre as formas envolvem igualmente a estrutura cristalina, número de átomos numa molécula de gás ou estrutura molecular de um líquido (Hawley, 1987).

As chamadas “formas polimórficas” são muito mais comuns do que se pode imaginar e cotidianamente se interage com elas sem que se note. O exemplo clássico

de polimorfismo é o carbono nas suas formas grafite e diamante. Todavia, substâncias ainda mais abundantes apresentam polimorfismo, tal como a água, que pode cristalizar-se exibindo, no mínimo, oito diferentes formas sólidas, cada qual com estrutura cristalina única.

O pseudopolimorfismo se dá pela ocorrência de moléculas do solvente na estrutura cristalina que, não menos importante, é reportado com frequência em argilas de diversos fins (Cavani, Trifirò e Vaccari, 1991).

A literatura não descreve apenas diferenças simples nos arranjos cristalinos de polimorfos, mas também mudanças significativas de solubilidade, processabilidade e estabilidades física e química entre diferentes polimorfos

Received: 29/07/10

Accepted: 22/08/10

de uma substância (Aguilar, Gemal, Gil e 1999). As propriedades físico-químicas distintas dos polimorfos os tornam atrativos, em especial, para as indústrias farmacêuticas, uma vez que elas podem interferir diretamente no mecanismo de absorção do fármaco pelos organismos vivos, atuando diretamente na eficácia terapêutica do fármaco. Assim, é importante o controle e a identificação de todas as formas polimórficas de um medicamento (Damas et al., 2009).

Não distante disso, a indústria de material de defesa não poderia deixar de considerar o polimorfismo de um material energético no estudo de sua estabilidade e segurança. Esses materiais podem ser enquadrados em dois principais grupos: os explosivos deflagradores, ou de baixa potência, e os explosivos detonadores, ou de alta potência (Urbanski, 1984).

Os explosivos de baixa potência consistem numa mistura de substâncias que reagem umas com as outras para liberar uma quantidade considerável de energia (como, por exemplo, pólvora) ou de compostos químicos que liberam energia ao serem decompostos (como a nitrocelulose). Já os explosivos de alta potência são aqueles que se decompõem mais rapidamente do que os explosivos de baixa potência e geram pressões muito maiores, resultando em elevado poder de destruição. Alguns explosivos de alta potência exigem detonação e não ignição antes de explodir; isso diminui o perigo na sua manipulação (Urbanski, 1984).

Existe ainda uma classe de explosivo denominada explosivo de iniciação, utilizada na produção de cápsulas de detonação, detonadores e iniciadores. Esses explosivos apresentam alta sensibilidade à chama, calor, impacto ou atrito (Hawley, 1987), sendo empregados como “trens explosivos” na iniciação de explosivos mais estáveis. São exemplos dessa classe: azoteto de chumbo, fulminato de mercúrio, diazodinitrofenol, nitroguanidina, estifinato de chumbo e pentanitroeritritol-tetranitrado (PETN).

Podem ser destacados o octogênio e o azoteto de chumbo como exemplos de materiais energéticos da classe dos explosivos de alta potência e dos iniciadores, respectivamente, que apresentam diversos polimorfos.

MATERIAIS ENERGÉTICOS

Azoteto de chumbo

O azoteto de chumbo, ou azida de chumbo, é uma substância que pode ser encontrada em quatro diferentes formas polimórficas: α , β , γ e δ . A α , ortorrômbica, é a única forma aceitável para aplicações técnicas (Urbanski, 1984). A forma β , monoclinica, é estável quando seca, mas recristaliza-se na forma α . As formas γ e δ são menos

estáveis do que as formas α e β , sendo produzidas por precipitação simultânea do material em álcool vinílico em faixas de pH entre 3,5 e 7,0. A massa específica do azoteto de chumbo nas formas ortorrômbica e monoclinica é 4,68 e 4,87 g/cm³, respectivamente (Department of the Army, 1990).

Material mais comumente empregado na confecção de detonadores, o azoteto de chumbo foi desenvolvido após a Primeira Guerra Mundial, sendo preparado por reação entre o nitrato ou acetato de chumbo com azoteto de sódio em meio básico, para evitar a formação do instável ácido hidrazóico (Mathieu e Stucki, 2004). Reporta-se na literatura (Urbanski, 1984) que explosões espontâneas podem ocorrer em soluções saturadas de azoteto durante a recristalização.

A dextrina é empregada como agente coloidal na produção de cristais de azoteto de chumbo (*Destrined Lead Azide* – DLA) e previne a formação de cristais grandes e sensíveis, controlando também a forma cristalina durante a produção do azoteto (Department of the Army, 1990). Ainda na forma coloidal, porém sem dextrina, o azoteto de chumbo CLA (*colloidal lead azide*) é constituído por partículas pequenas, entre 3 e 4 μm , sendo ideais para emprego como cargas pontuais e impressas de iniciadores elétricos de baixa energia (Department of the Army, 1990).

O azoteto de chumbo é um excelente iniciador para altos explosivos, notadamente superior na iniciação de explosivos como Tetril, Hexogênio e Pentanitroeritritol. Sua estabilidade é excepcional, não apresentando alterações quanto ao teor de pureza ou teste de brisância, mesmo após 25 meses de estocagem a 50°C ou misturado à água/etanol (Department of the Army, 1990).

Leslie (1964) descreveu o uso e processo de produção do azoteto de chumbo como explosivo primário de iniciação. O processo de produção consiste na reação, em meio aquoso, entre o azoteto de sódio e um sal solúvel de chumbo, sendo separado em seguida o precipitado formado de azoteto de chumbo. Para modificar a estrutura cristalina do azoteto de chumbo e impedir a formação de cristais sensíveis, a precipitação é efetuada em presença de um coloide. O coloide pode estar contido dentro da solução aquosa dos dois reagentes, mas sua adição é preferencialmente efetuada a partir de uma solução aquosa contendo-o entre 0,5 a 1,0% em peso, em que se adiciona simultaneamente, sob agitação, as soluções aquosas concentradas dos dois reagentes, numa relação sensivelmente estequiométrica. O coloide compreende uma mistura de gelatina e de dextrina; a gelatina não constitui mais do que 60%, em peso, da totalidade do coloide e a concentração da dextrina dentro da solução coloidal é de, ao menos, 0,3%, em peso. O azoteto de

chumbo produzido apresenta maior resistência ao impacto e sensibilidade à descarga eletrostática menos intensa.

Vernon et al. (2008) observaram mudança de fase cristalina do azoteto de chumbo sob longos períodos de estocagem e a identificaram como causadora de mudanças potencialmente perigosas na performance e sensibilidade do produto. A solução encontrada foi o desenvolvimento de um processo de produção em pequena escala e sob demanda. O processo foi desenvolvido em um misturador do tipo “T” ou “Y”, em que as soluções de azoteto de sódio e o sal de chumbo são colocados em reação para a produção do azoteto de chumbo, de onde os cristais de azoteto de chumbo são posteriormente separados do meio aquoso. A escala reduzida na qual o processo é conduzido dispensa estruturas complexas do reator e equipamentos usados no controle de temperatura durante a reação.

Octogênio

OHMX, também conhecido como 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetra-azaciclo-octano, ciclotetrametileno tetranitroamina ($C_4H_8N_8O_8$), ou octogênio, é um dos mais importantes entre os modernos componentes energéticos para propelentes sólidos, devido às suas atraentes propriedades de ausência de fumaça, alto impulso específico e estabilidade térmica (Tang et al., 1999).

Cady e Smith (1961) verificaram que as fases cristalinas do HMX podem desempenhar importante papel na sua decomposição química. O HMX existe em quatro fases polimórficas, de acordo com as condições de cristalização, conhecidas como: formas α , β , γ e δ . A forma β , que apresenta estrutura cristalina monoclinica, é a mais estável à temperatura ambiente e de tradicional interesse, sendo usada para aplicações gerais.

Além da menor sensibilidade do HMX na forma β , a maior massa específica é obtida na configuração desse polimorfo, despertando grande interesse para a produção de artefatos bélicos, pois permite obtenção de cargas de mesmo volume com maior conteúdo energético.

O γ HMX, monoclinico, é o mais sensível na temperatura ambiente, e o polimorfo δ , hexagonal, só existe em temperaturas acima de 160°C. Tanto o polimorfo α , ortorrômbico, quanto o β , monoclinico, podem ser diretamente sintetizados (Cady e Smith, 1961).

Todavia, o processo mais utilizado – processo Bachmann (Robbins and Boswell, 1973) – obtém o explosivo na forma α , sendo o polimorfo β posteriormente obtido por meio de recristalização em acetona.

O processo Bachmann produz concomitantemente RDX (hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina) e HMX. O RDX é utilizado normalmente com adição de mais de 8% de HMX, enquanto o HMX é empregado puro. Diferentemente do HMX, o RDX não apresenta polimorfismo.

O polimorfo β do HMX tem massa específica de 1,90 g/cm³. O hexogênio tem massa específica de 1,82 g/cm³. Todavia, a densidade de 1,76 g/cm³ pode ser observada para o HMX quando na fase de transição γ , não utilizada na produção de artefatos bélicos e obtida durante a cristalização do HMX.

As nitroaminas explosivas (HMX e RDX) são de particular interesse em cristais muito finos, isto é, de 2 a 10 μ m de diâmetro, para uso em formulações de propelentes e ogivas. Apesar disso, os cristais muito finos de HMX e de RDX são menos sensíveis à fricção e apresentam maior uniformidade do que cristais maiores. Esses cristais muito finos apresentam grande atividade superficial na forma de uma carga negativa. A essa carga eletrostática são atribuídos sérios problemas de segurança quando as nitroaminas são manipuladas em estado seco.

Voigt e Strauss (1992) propuseram uma leve modificação nos finos cristais de HMX e RDX para aumentar a resistência ao impacto deles e, conseqüentemente, a segurança na manipulação. Tal modificação é efetuada durante a transição de fase cristalina entre o polimorfo γ para o β , em que uma pequena quantidade de polivinilpirrolidona (PVP) é adicionada. O polímero adere à superfície dos cristais finos e também é adsorvido por eles, modificando internamente os cristais muito finos em função da formação de complexo entre o grupo pirrolidona e o HMX.

Dessa forma, pode-se observar que o mecanismo de transição de fase cristalina não é estimado apenas para a obtenção de cristais com massa específica que permite a produção de artefatos com maior carga material e, conseqüentemente, explosiva, mas também é um mecanismo para interferir diretamente nas propriedades dos cristais obtidos.

Muravyev et al. (2010) relataram estudos conduzidos com partículas convencionais e ultrafinas de HMX, em que a velocidade de detonação das partículas ultrafinas é maior do que a obtida com partículas convencionais de mesma densidade, permanecendo a sensibilidade ao impacto inalterada. As partículas ultrafinas de HMX compreendem polimorfos de diferentes tipos. Especificamente, no estudo conduzido por Muravyev et al., as partículas ultrafinas de HMX eram inicialmente constituídas por 40%, em peso, do polimorfo α e 60% do polimorfo β . Todavia, após o processo de prensagem (350 MPa durante 3 minutos)

ao qual o material foi submetido, os autores observaram aumento de 10% no teor da fase β . A literatura por eles consultada indicava que a conversão completa do polimorfo α em β dar-se-ia sobre pressão de 207 MPa por 5 minutos. Esse estudo revelou ainda que as partículas de ultrafinas de HMX não alteraram a velocidade de combustão da formulação de propelente testado.

O emprego conjunto de HMX de partículas convencionais e ultrafinas com alumínio ultrafino, “Alex” (Cliff, Tepper e Lisetsky, 2001; Rocco et al., 2010), também foi avaliado por Muravyev et al. (2010). Os sistemas investigados por eles demonstraram que Alex é mais eficiente quando usado com HMX com tamanho de partícula convencional, podendo resultar em velocidades de combustão até 30% superiores.

O estudo conduzido por Muravyev et al. (2010) demonstra que a transição de fase cristalina do HMX não é intrínseca aos processos de recristalização em solventes, mas também pode ser causada, mesmo indiretamente, durante etapas de prensagem de formulações propelentes.

Imamura (2002) estudou as transições cristalinas $\alpha \rightarrow \delta$ HMX e $\beta \rightarrow \delta$ HMX por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC), com análises em atmosfera de nitrogênio, sem confinamento do material energético (cápsulas DSC perfuradas) e com razão de aquecimento de 15°C/min. Segundo Imamura, o pico da transição $\beta \rightarrow \delta$ HMX ocorre a $199,5 \pm 0,8^\circ\text{C}$, enquanto que para a transição $\alpha \rightarrow \delta$ HMX o pico foi em $219,5 \pm 0,7^\circ\text{C}$.

Uma vez que os resultados obtidos estavam em acordo com a literatura pesquisada, porém apresentando picos de temperatura de transição em valores mais elevados do que os reportados, outras condições foram consideradas para análise da transição de fase, tais como o efeito da razão de aquecimento e a granulometria dos cristais. Imamura (2002) verificou então que o aumento da temperatura de transição de fase cristalina é diretamente relacionado à razão de aquecimento utilizada, sendo que a temperatura do pico de transição aumenta em função do aumento da razão de aquecimento empregada em ambas as transições cristalinas estudadas ($\alpha \rightarrow \delta$ HMX e $\beta \rightarrow \delta$ HMX).

Quanto à granulometria, Imamura (2002) verificou que a redução dos cristais resulta em aumento da temperatura de transição de fase cristalina. Contudo, partículas mais grosseiras resultam em picos múltiplos de transição pouco repetitivos.

Por conseguinte, pôde-se verificar que as transições polimórficas do HMX podem ser induzidas através de cristalização ou ação da pressão e temperatura sobre seus cristais já formados. Contudo, a escolha do polimorfo β

é a mais corrente diante da possibilidade de obtenção de maior quantidade de explosivo por volume. A distribuição granulométrica ampla dos cristais também possibilita maior empacotamento deles em ogivas.

Hexanitrohexaazaisowurtzitano

O 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetraciclo [5.5.00^{5,9}3¹¹]-dodecano, conhecido como CL-20, é um importante constituinte de formulações propelentes e sistemas de defesa. Sua performance também depende da estrutura polimórfica selecionada.

O CL-20 é utilizado como carga energética ou componente propulsor nos sistemas de armas, podendo ampliar a penetração em antiblindagem, bem como aumentar a velocidade e eficiência de voo de mísseis e torpedos.

O polimorfismo do CL-20 consiste na existência de diversos cristais como o α , β , ϵ e γ . O polimorfo ϵ é conhecido na técnica e apresenta uma performance energética e massa específica elevadas, além de baixa sensibilidade comparativamente aos outros polimorfos, o que justifica sua procura e emprego em sistemas de armas e propulsores.

Como também é comum para o octogênio, o polimorfo do CL-20 obtido diretamente por vários processos de síntese é o α , e a massa específica do cristal é consideravelmente inferior à do polimorfo ϵ . Consequentemente, o CL-20 obtido na forma α é submetido a processo de recristalização para aumentar a proporção do polimorfo ϵ .

No modo clássico para cristalização do ϵ -CL-20 é utilizando um não solvente – clorofórmio – para precipitar o material a partir de solução em acetato de etila, sendo que o clorofórmio como não solvente permite boa reprodutibilidade. Não obstante, o uso do clorofórmio tem como inconveniente a existência de múltiplas formas cristalinas, como aglomerados, dentre a estrutura cristalina ϵ .

Scott et al. (2005) propuseram um processo de cristalização para a obtenção do polimorfo ϵ do CL-20, que consiste na combinação do CL-20 com ao menos um solvente orgânico e um não solvente, na qual o solvente orgânico pode ser o acetato de etila e o não solvente, o formiato ou acetato de benzila. Um co-não solvente pode também ser usado, sendo indicados o óleo naftalênico ou parafínico. Cristais do polimorfo ϵ podem ainda ser adicionados à solução saturada de cristalização, agindo como “sementes”. O solvente orgânico é evaporado da solução saturada por vácuo ou expulso por insuflação de gás anidro sobre a solução de cristalização.

Além dos polimorfos do CL-20 citados, existe ainda em alta pressão a estrutura ζ , que é uma fase reversível obtida a partir da fase γ . Quanto à estabilidade dos polimorfos CL-20, quando isolados apresentam estabilidade decrescente na ordem $\epsilon > \gamma > \alpha > \beta$, sendo o polimorfo ζ instável sob condições normais (Kholod et al., 2007).

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLIMORFOS

Diversas técnicas analíticas são empregadas na caracterização e estudo das transições de fase cristalina. Entre as várias técnicas utilizadas, será dada ênfase à análise térmica, DSC e termogravimetria (TG), espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e a difração de raios X.

A difração de raios X é um dos métodos mais conhecidos e empregados para a caracterização de materiais, sendo rotineiramente utilizada na identificação de fases cristalinas. Na indústria farmacêutica, grande quantidade de fármacos policristalinos são simultaneamente identificados e quantificados.

Ferreira et al. (2009) verificaram que o emprego de fontes de luz síncrotron para experimentos de difração de raios X por policristais (DRXP) aumenta de modo significativo a quantidade de informações estruturais obtidas, quando comparadas a fontes convencionais, em face da alta intensidade e colimação dos feixes de raios X, além da resolução angular instrumental.

Ainda na área farmacêutica, Damas et al. (2009) identificaram novas formas polimórficas do fluconazol ($C_{13}H_{12}F_2N_6O$) e da nimesulida ($C_{13}H_{12}N_2O_5S$), respectivamente um fungicida e um fármaco com propriedades analgésicas, anti-inflamatórias e antipiréticas, por meio da difração de raios X. Segundo o estudo realizado, as estruturas reportadas na base de dados *Cambridge Structure Database* não justificaram todos os picos dos difratogramas observados nos fármacos.

Imamura (2002) estudou o octogênio por difração de raios X, visto que cristais únicos do β -HMX apresentavam comportamento térmico distinto do observado em aglomerados cristalinos, *clusters*, do polimorfo com mesma faixa de distribuição granulométrica. Imamura observou que a posição dos picos de reflexão não sofre alteração entre cristais e aglomerados. No entanto, a intensidade desses picos nos aglomerados é irregular, sendo ora mais ora menos intensos do que os picos obtidos dos cristais.

Estudos da transição $\alpha \rightarrow \delta$ HMX (Silva et al., 2004) foram conduzidos por DSC para determinação da energia de

ativação da transição, sendo relatada entre 487 e 495 kJ/mol. Também a transição $\beta \rightarrow \delta$ HMX foi estudada por Weese, Maienschein e Perrino (2003), e a energia de ativação a ela associada foi calculada em, aproximadamente, 500 kJ/mol. Esses trabalhos revelaram valores para a energia de ativação das transições $\alpha \rightarrow \delta$ HMX e $\beta \rightarrow \delta$ HMX muito acima do até então descrito na literatura (204 kJ/mol) e atribuíram as possíveis causas aos mecanismos complexos de nucleação e/ou possibilidade da transição não serem uma simples reação de primeira ordem.

A transição $\beta \rightarrow \delta$ HMX foi revelada por DSC em razões de aquecimento de 10 e 0,5°C/min, segundo Weese e Burnham (2005). No entanto, a reconversão $\delta \rightarrow \beta$ HMX não foi observada no resfriamento da mesma amostra. Numa segunda rampa de aquecimento, Weese e Burnham também não observaram a ocorrência da transição $\beta \rightarrow \delta$ HMX na amostra. Após sucessivos aquecimentos de uma mesma amostra, em que intervalos crescentes de tempo foram feitos, observaram que a reconversão $\delta \rightarrow \beta$ HMX ocorre de modo mais lento.

A FT-IR também foi apresentada no estudo conduzido por Silva et al. (2004). Essa técnica foi empregada para confirmar a forma polimórfica do HMX estudado, uma vez que, segundo Mattos (2001), a identificação do polimorfo α -HMX é feita facilmente pela ausência da banda de absorção em 1145 cm^{-1} . Kholod et al. (2007) descreveram que a identificação dos polimorfos do CL-20 também poderia ser conduzida com FT-IR ou Raman.

Foltz et al. (1994) estudaram transições de fase cristalina em polimorfos α , β , γ e ϵ do CL-20 em função da temperatura, descrevendo os resultados do estudo do equilíbrio de soluções em alta temperatura em ligação com FT-IR, permitindo a identificação da transição polimórfica. O estudo do crescimento de cristal e solvatação foi conduzido em amostras de CL-20 imersas em bis(2-flúor-2,2-dinitroetil)formol (FEFO) aquecido, sendo que o aumento da temperatura entre 35 e 80°C resulta na dissolução dos polimorfos na sequência β , α , γ e ϵ . O estudo revelou que solventes com grupos hidroxila (i.e., alcoóis, água) estabilizam preferencialmente a fase polimórfica α , retardando sua conversão para a fase mais estável ϵ . Todavia, a ordem de solubilidade dos polimorfos não estava em concordância com a ordem de estabilidade de α -hidrato $> \epsilon > \alpha$ -seco $> \beta > \gamma$.

Nedelko et al. (2000) investigaram a decomposição térmica do CL-20 por meio de TG. As reações procedem com autoaceleração e podem ser descritas por uma lei cinética de primeira ordem com autocatálise. Verificou-se que a cinética de decomposição depende do estado polimórfico inicial, logo que a decomposição térmica aumenta na série $\alpha < \gamma < \epsilon$. Em experimentos conduzidos com diferentes

amostras de α -CL-20, Nedelko et al. observaram ainda diferentes razões de decomposição, verificando que, para um mesmo polimorfo, a decomposição depende do tamanho e distribuição granulométrica dos cristais.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como observado na breve revisão apresentada, não são exíguas as diferenças quando as propriedades ou mesmo a resposta a um mesmo estímulo externo são avaliadas em polimorfos. Para a indústria de material de defesa, as qualidades de um polimorfo podem ser consideradas de suma importância na performance balística por ele provida, bem como na segurança e condições de manuseio requeridas para emprego e estocagem do produto.

A transição de fase cristalina durante períodos de estocagem é um risco iminente em alguns compostos energéticos, sendo que o polimorfo resultante pode não ser o mais estável quando observado relativamente à possibilidade de iniciação por impacto ou atrito. Não obstante, a necessidade de quantidades maiores de materiais energéticos, para uso no carregamento de ogivas e composições propelentes, impede que muitos deles sejam produzidos em escala reduzida para pronto uso, devendo ainda ser considerada a possibilidade de a transição cristalina ocorrer em materiais energéticos já compreendidos em formulações, por exemplo, em combinação com polímeros (*Plastic-bonded Explosive* – PBX).

A solubilidade em diferentes solventes ou influenciada pelo pH do meio, intrínseca ao polimorfo, deve ser cuidadosamente considerada, principalmente quando o polimorfo estudado tem uso farmacológico, uma vez que sua absorção e eficiência nos organismos vivos dependem também da concentração do produto.

REFERÊNCIAS

Aguiar, M.R.M.P., Gemal, A.L. e Gil, R.A.S.S., 1999, “Caracterização de polimorfismo em fármacos por ressonância magnética nuclear no estado sólido”, *Química Nova*, Vol. 22, Nº 4, pp. 553-564.

Cady, H.H., Smith, L.C., 1961, “Studies on the polymorphs of HMX”, LAMS 2652, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, NM, USA.

Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari e A., 1991, “Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications”, *Catalysis Today*, Vol. 11, pp. 173-301.

Cliff, M., Tepper, F. e Lisetsky, V., 2001, “Ageing characteristics of Alex* nanosized aluminium”,

Proceedings of the 37th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Salt Lake City, USA.

Damas, G.B. et al., 2009, “Estudo de novas formas polimórficas de fármacos por difração de raios X”, Proceedings of the 19th Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia, Belo Horizonte, MG, Brazil.

Department of the Army, 1990, “TM 9-1300-214. Military Explosives”, Headquarters, Department of the Army, Washington, D.C., USA.

Ferreira, F.F. et al., 2009, “Caracterização de fármacos policristalinos com o uso da difração de raios X”, Proceedings of the 19th Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia, Belo Horizonte, MG, Brazil.

Foltz, M.F. et al., 1994, “The thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane, Part I”, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 19, Nº 1, pp. 19-25.

Hawley, G.G., 1987, “Condensed chemical dictionary”, 11st ed., Van Nostrand Reinhold, New York, USA, 1288 p.

Imamura, Y.Y., 2002, “Avaliação do efeito da granulometria sobre a transição cristalina de β -HMX por calorimetria exploratória diferencial e microscopia eletrônica de varredura”, Thesis, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brazil, 141f.

Kholod, Y. et al., 2007, “An analysis of stable forms of CL-20: a DFT study of conformational transitions, infrared and Raman spectra”, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 843, Nº 1-3, pp. 14-25.

Leslie, J.P.M., 1964, “Procédé pour la préparation d’azoture de plomb convenant pur être utilisé comme explosif d’allumage primaire dans des détonateurs”, Institut National de la Propriété Industrielle FR1367761.

Mathieu, J., Stucki, H., 2004, “Military high explosives”, *Chimia*, Vol. 58, Nº 6, pp. 383-389.

Mattos, E.C., 2001, “Síntese de HMX e avaliação da aplicabilidade de técnicas FTIR na sua caracterização e quantificação”, Thesis, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brazil, 120f.

Muravyev, N. et al., 2010, “Influence of particle size and mixing technology on combustion of HMX/Al compositions”, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 35, Nº 3, pp. 226-232.

- Nedelko, V. V., et al., 2000, "Comparative Investigation of thermal decomposition of various modifications of hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20)", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 25, N° 5, pp. 255-259.
- Robbins, R., Boswell, B.C., 1973, "Direct production of beta-HMX", U.S. Patents 3,770,721.
- Rocco, J.A.F.F. et al., 2010, "Evaluation of nanoparticles in the performance of energetic materials", *Journal of Aerospace Technology and Management*, Vol. 2, N° 1, pp. 47-52. doi 10.5028/jatm.2010.02014752
- Scott, H. et al., 2005, "Cristallisation a haute temperature du 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0^{3,9}0^{3,11}]-dodecane", Institut National de la Propriété Industrielle FR2858620.
- Silva, G., 2004, "Avaliação da energia de ativação e sensibilidade de materiais altamente energéticos", Thesis, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brazil, 96f.
- Silva, G. et al., 2004, "Aplicação da Calorimetria Exploratória Diferencial no estudo da cinética de transição alfa - delta HMX", *Química Nova*, Vol. 27, N° 6, pp. 889-891. doi: 10.1590/S0100-40422004000600009
- Tang, C.J. et al., 1999, "A study of the gas-phase chemical structure during CO₂ laser assisted combustion of HMX", *Combustion and Flame*, Vol. 117, N° 1-2, pp. 170-188.
- Urbanski, T., 1984, "Chemistry and tecnologia of explosives", Vol. 4, Pergamon Press, New York, 678 p.
- Vernon, A.P. et al., 2008, "On-demand lead azide production", U.S. Patent 7,407,638.
- Voigt Jr, W.H., Strauss, B., 1992, "Process of reducing shock sensitivity of explosive nitramine compounds by crystal modification", U.S. Patent 5,099,008.
- Weese, R.K., Burnham, A.K., 2005, "Coefficient of thermal expansion of the beta and delta polymorphs of HMX", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 30, N° 5, pp. 344-350.
- Weese, R.K., Maienschein, J.L. e Perrino, C.T., 2003, "Kinetics of the β - δ solid-solid phase transition of HMX, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine", *Thermochemica Acta*, Vol. 401, N° 1, pp. 1-7.

