

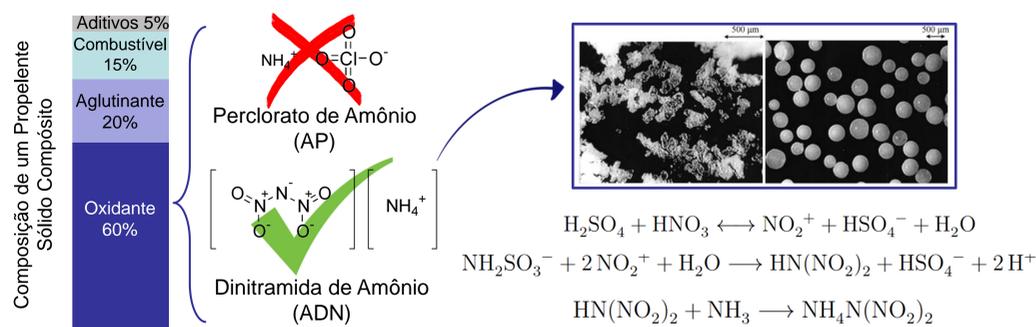
INSIGHTS SOBRE O MECANISMO DE SÍNTESE DO DINITRAMIDA DE AMÔNIO (ADN) VIA CÁLCULOS DFT

Letícia Marques de Souza Vetrano de Queiroz, Josiane Ribeiro Campos Silva, Luiz Fernando de Araujo Ferrão
Departamento de Química (CTE-Q), Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), 12228-900, São José dos Campos, SP, Brasil.

ferrao@ita.br

Resumo — O Perclorato de amônio (AP) é atualmente o agente oxidante o mais utilizado em propelentes sólidos compostos de motores foguetes. Apesar de sua eficiência, apresenta cloro em sua composição, tornando-o prejudicial ao meio ambiente. A fim de se desenvolver propelentes com formulações verdes, surge o Dinitramida de Amônio (ADN): agente oxidante altamente energético, capaz de gerar maior impulso específico em comparação ao AP e livre de halogênios. Visto que as desvantagens apresentadas por esse oxidante podem ser contornadas por técnicas de processamento, um ponto central para o desenvolvimento e aplicação do ADN é o estudo de rotas de síntese seguras e eficientes. Nesse sentido, este trabalho estuda por meio da química quântica molecular possíveis caminhos reacionais para síntese do ADN, em fase gasosa e em meio aquoso implícito. A teoria do funcional da densidade (DFT) foi aplicada para determinar as propriedades termodinâmicas de todos os estados estacionários na superfície de energia potencial (SEP) relacionada às etapas elementares da reação de síntese por meio da nitração do sulfamato. Cinco caminhos reacionais diferentes foram descritos em fase gasosa e três em meio aquoso. Dois desses caminhos (C e D) aparentam ser preferenciais, produzindo dinitramida mais facilmente e favorecendo a formação de ácido dinitramídico (HDN), que posteriormente reagirá com amônia produzindo ADN.

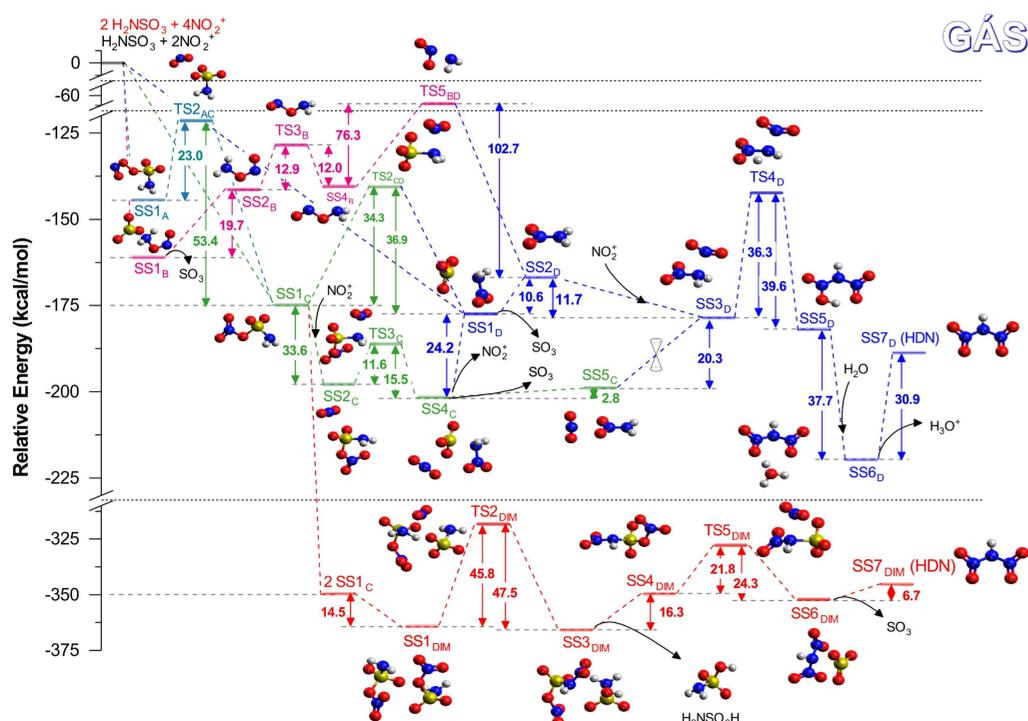
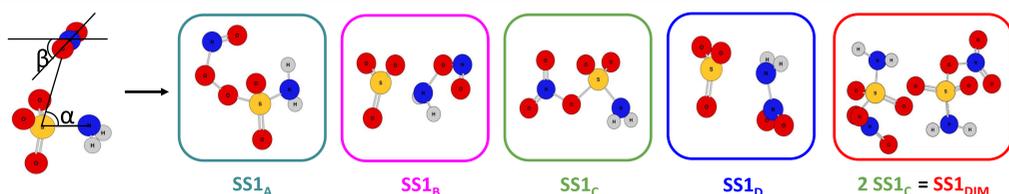
INTRODUÇÃO [1,2]



DETALHES COMPUTACIONAIS [3]

- M06-2X/def2-SVP
- IRC e escaneamento da SEP para análise de interconexão entre SS;
- Efeito do Solvente Implícito – Polarizable Continuum Model (PCM)
- Programas: Gaussian 09 e Molpro 15

RESULTADOS E DISCUSSÕES



CONCLUSÕES

O trabalho propôs um mecanismo completo para a síntese do ADN através da minimização da SEP partindo da nitração do sulfamato. Observou-se a possibilidade do desenvolvimento de rotas de síntese em meio gasoso e também aquoso sem uso de ácido, como é realizado atualmente, evidenciado pela não implementação do efeito do meio ácido e pelo uso de NH_3 ao invés de NH_4^+ para formação de ADN. Como etapas futuras, pretende-se analisar efeitos podem ser importantes em algumas etapas do mecanismo, tais como: o efeito de solvente explícito, contra-íons e transferências de carga.

Scan rígido da SEP dos caminhos de dissociação do ADN – fase gasosa

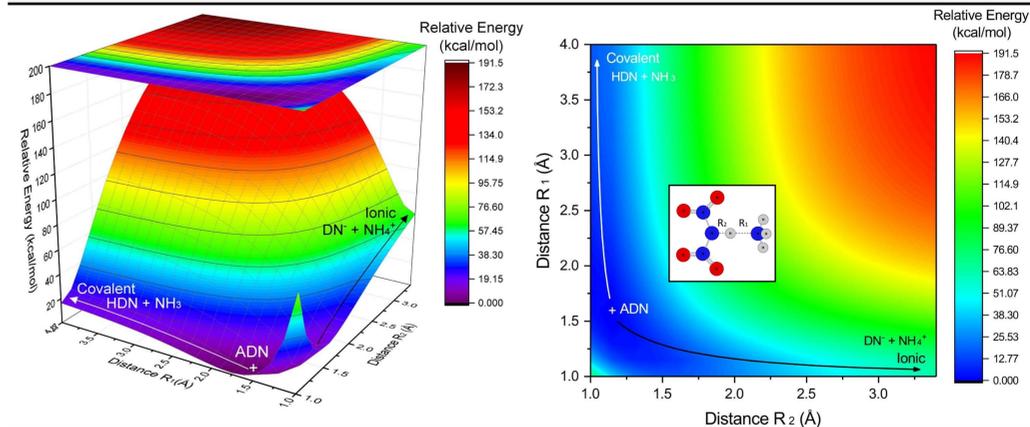
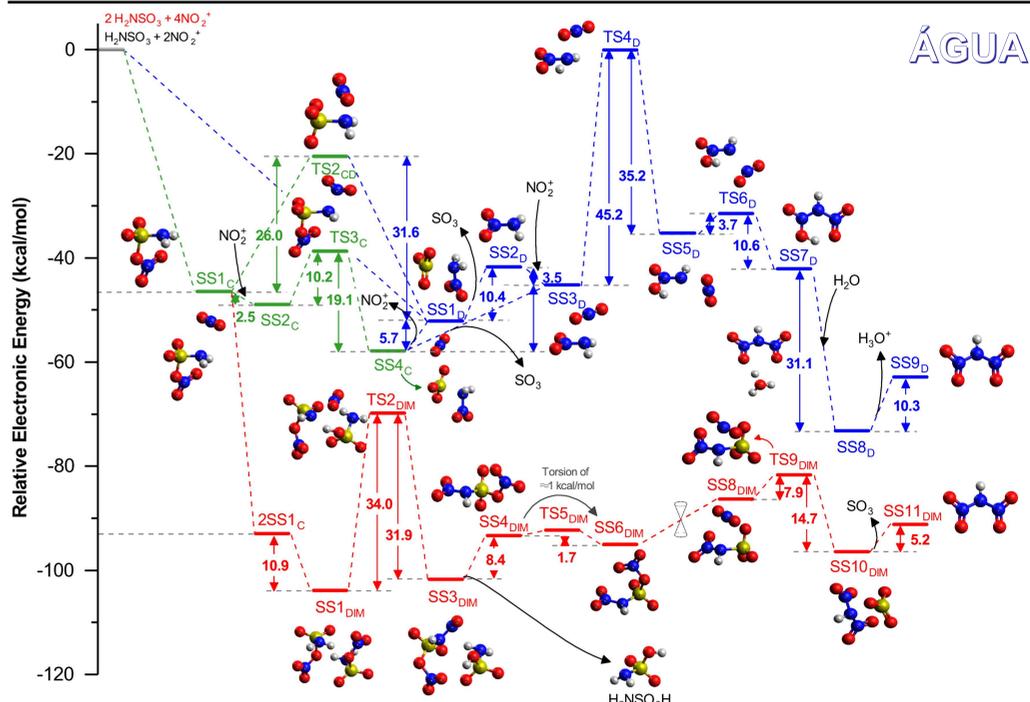
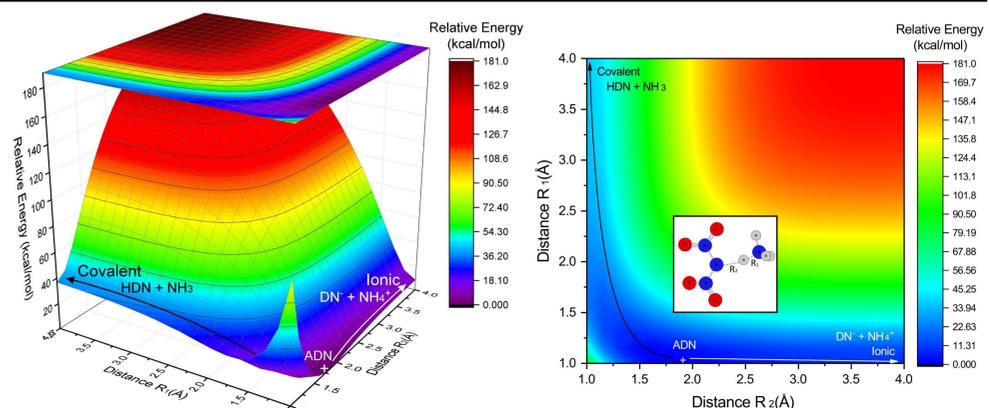


Diagrama de energia eletrônica – com solvente implícito (M06-2X/def2-SVP/PCM)



Scan rígido da SEP dos caminhos de dissociação do ADN – meio aquoso



REFERÊNCIAS

- CHEN, Fu-yao et al. "A review on the high energy oxidizer ammonium dinitramide: Its synthesis, thermal decomposition, hygroscopicity, and application in energetic materials". DT, vol. 19, p. 163–195, Jan. 2023
- NAGAMACHI, Márcio Y. et al. "ADN - The new oxidizer around the corner for an environmentally friendly smokeless propellant." JATM, vol. 1, p. 153–160, 2009.
- ZHAO, Yan; TRUHLAR, Donald G. "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals." Theor Chem Acc, Springer Science and Business Media LLC, v. 120, p. 215–241, July 2007.