

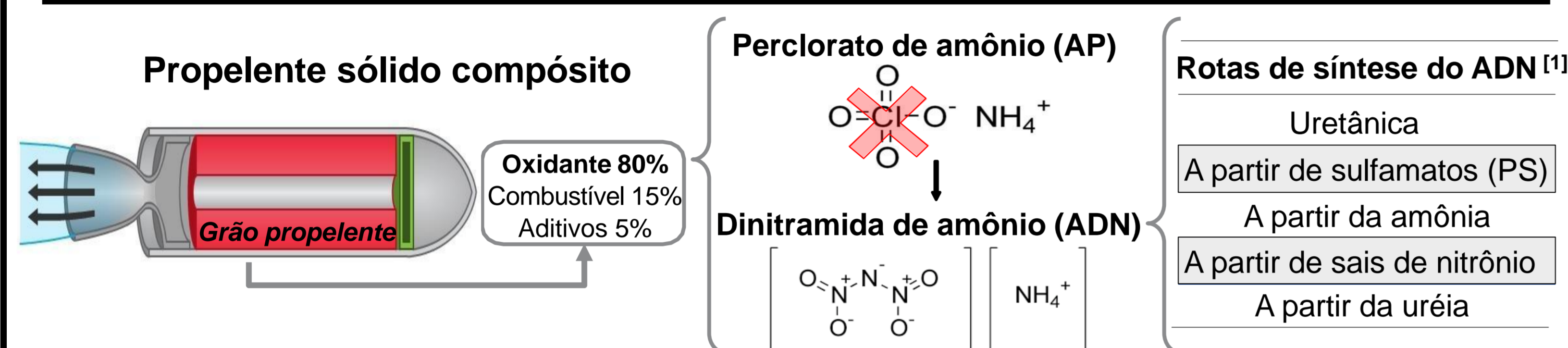
ESTUDO DE INTERMEDIÁRIOS NA SÍNTESE DO OXIDANTE DINITRAMIDA DE AMÔNIO

Josiane Ribeiro Campos Silva¹, Lucas Barros Oliveira¹, Jessica de Oliveira Silva¹, Letícia M. S. V. de Queiroz¹, Kamila Pereira Cardoso¹, Marcio Yuji Nagamachi², Luiz Fernando de Araujo Ferrão¹

¹Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, SP, Brasil; ²Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), São José dos Campos, SP, Brasil

Resumo — A indústria aeroespacial busca novos materiais que ofereçam maior desempenho e menor impacto ambiental. Neste sentido, o dinitramida de amônio (ADN) é um substituto promissor do perclorato de amônio (AP). Apesar de ser conhecido desde a década de 1980, a síntese do ADN ainda enfrenta desafios como alto custo, baixo rendimento e alta periculosidade. Dada a sua importância estratégica no setor da propulsão e defesa, existem estudos em curso na procura de rotas alternativas e mais vantajosas para a síntese do ADN com o objetivo de garantir a autossuficiência e o domínio tecnológico do país na produção desse material. Neste contexto, o presente trabalho visa explorar a síntese de ADN através da otimização de intermediários, especialmente sulfamato de potássio (PS) e sais de nitrônio. Foi possível sintetizar e caracterizar com sucesso os intermediários com rendimento e pureza consideráveis, atendendo aos critérios necessários para as etapas subsequentes. Além disso, utilizamos cálculos de química quântica molecular para obter os espectros vibracionais esperados para as espécies estudadas, que mostraram uma boa correlação com a caracterização experimental.

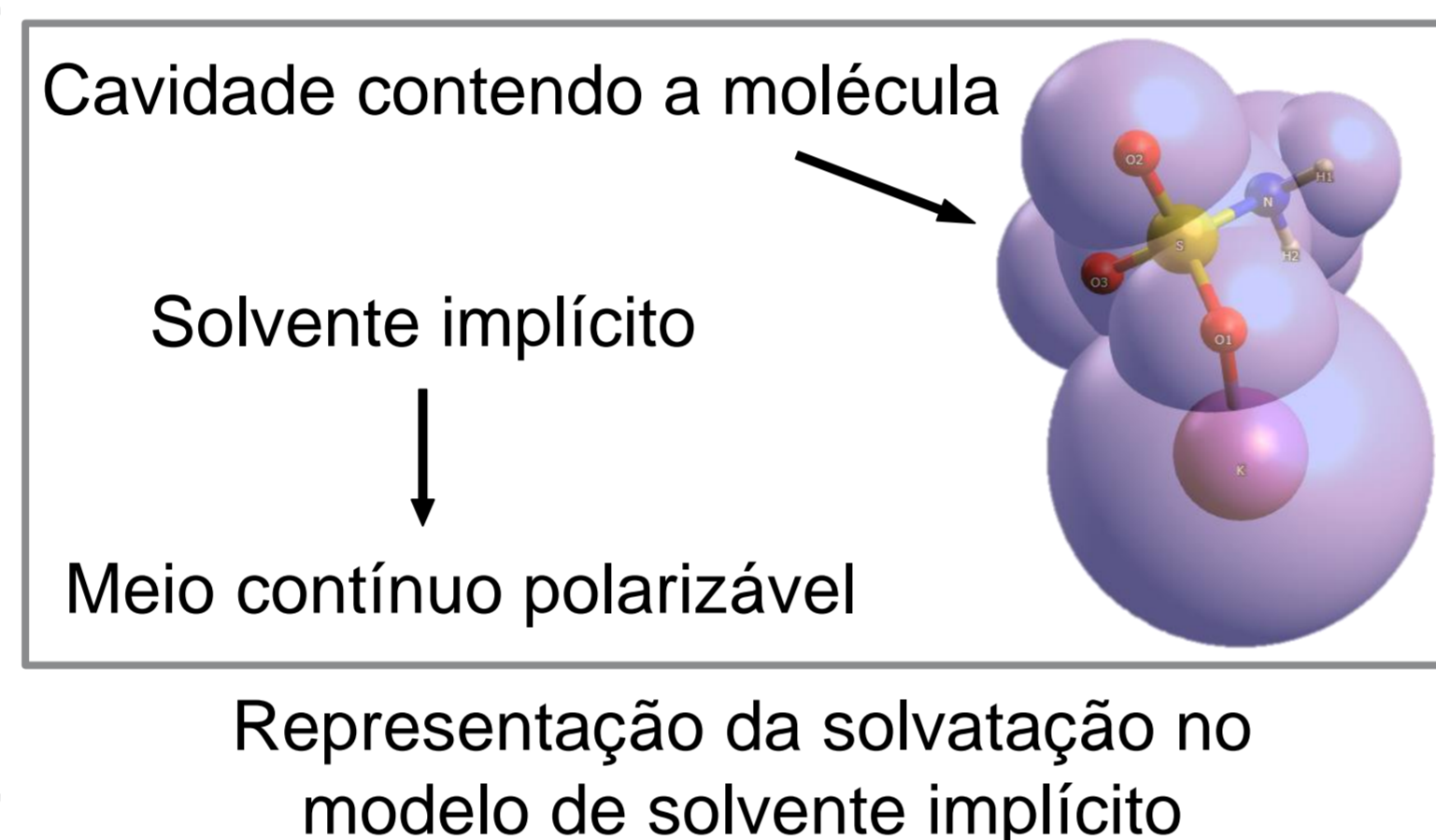
INTRODUÇÃO



METODOLOGIA

Detalhes computacionais

- Pacote computacional Gaussian G09
- DFT na aproximação M06-2X
- Conjunto de base def2-SVP
- Efeito do solvente implícito
- Campo de reação auto consistente
- Frequências vibracionais (harmônicas)



Detalhes experimentais

Intermediário 1

Sulfamato de potássio (PS)^[2]

- 1) Neutralização de ácido sulfâmico com hidróxido de potássio obtendo PS e água

$$\text{H}_3\text{NSO}_3(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{K}[\text{H}_2\text{NSO}_3](\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$$
- 2) Adição de solvente para precipitação do PS

$$\text{H}_2\text{KNSO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{Solvente } X(\text{aq}) \leftrightarrow \text{K}[\text{H}_2\text{NSO}_3](\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{Solvente } X(\text{aq})$$

Intermediário 2

Sulfato de nitrônio^[3]

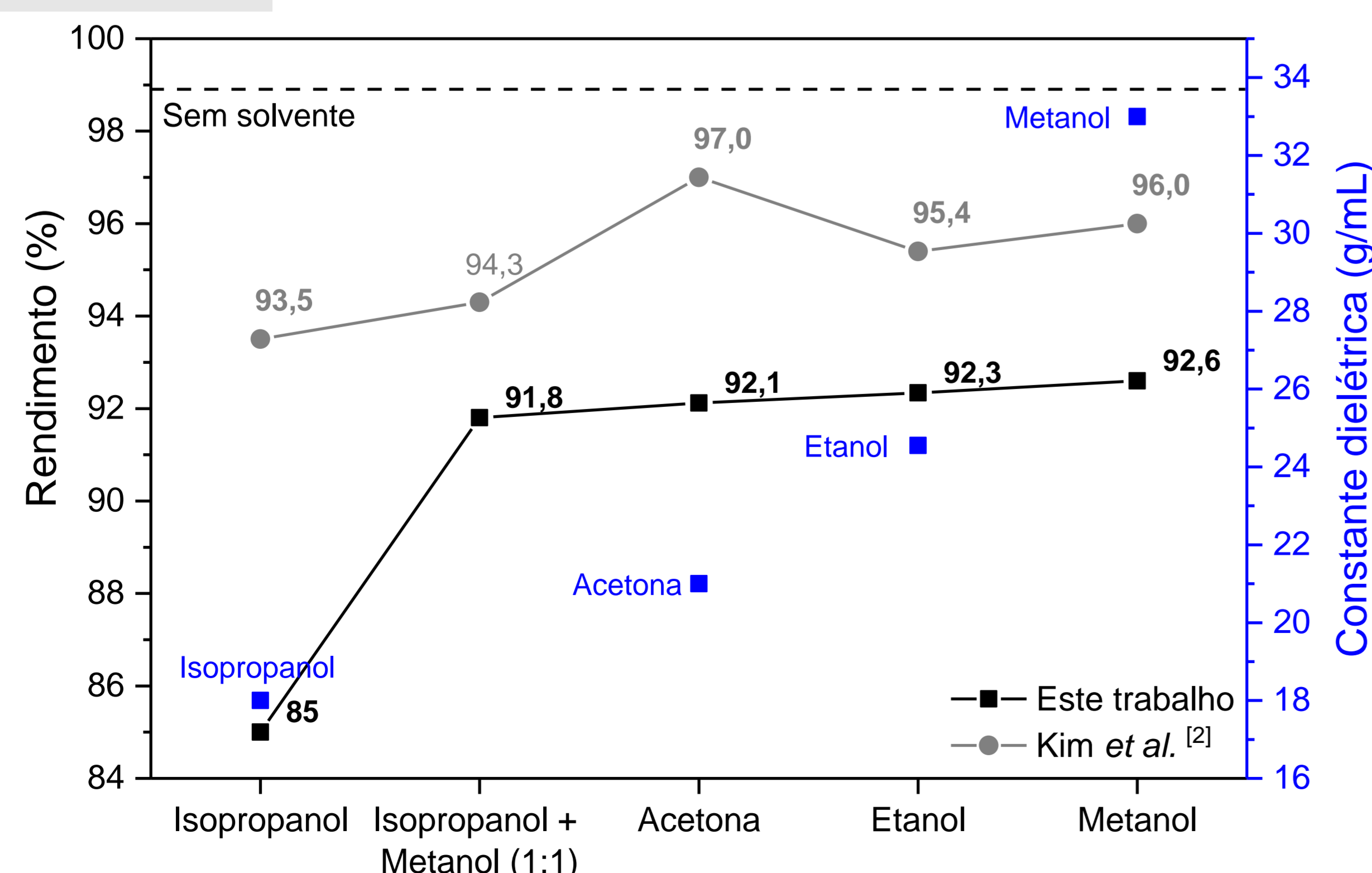
- 1) Anidrido trifluoroacético (TFAA) e ácido nítrico produzindo intermediário trifluoroacetato de nitrônio (TFAN)

$$\text{HNO}_3 + (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O} \rightarrow \text{CF}_3\text{COONO}_2 + \text{CF}_3\text{COOH}$$
- 2) Obtenção de sulfato de nitrônio a partir do intermediário trifluoroacetato de nitrônio (TFAN) e H_2SO_4

$$\text{CF}_3\text{COONO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_2^+\text{HSO}_4^- + \text{CF}_3\text{COOH}$$

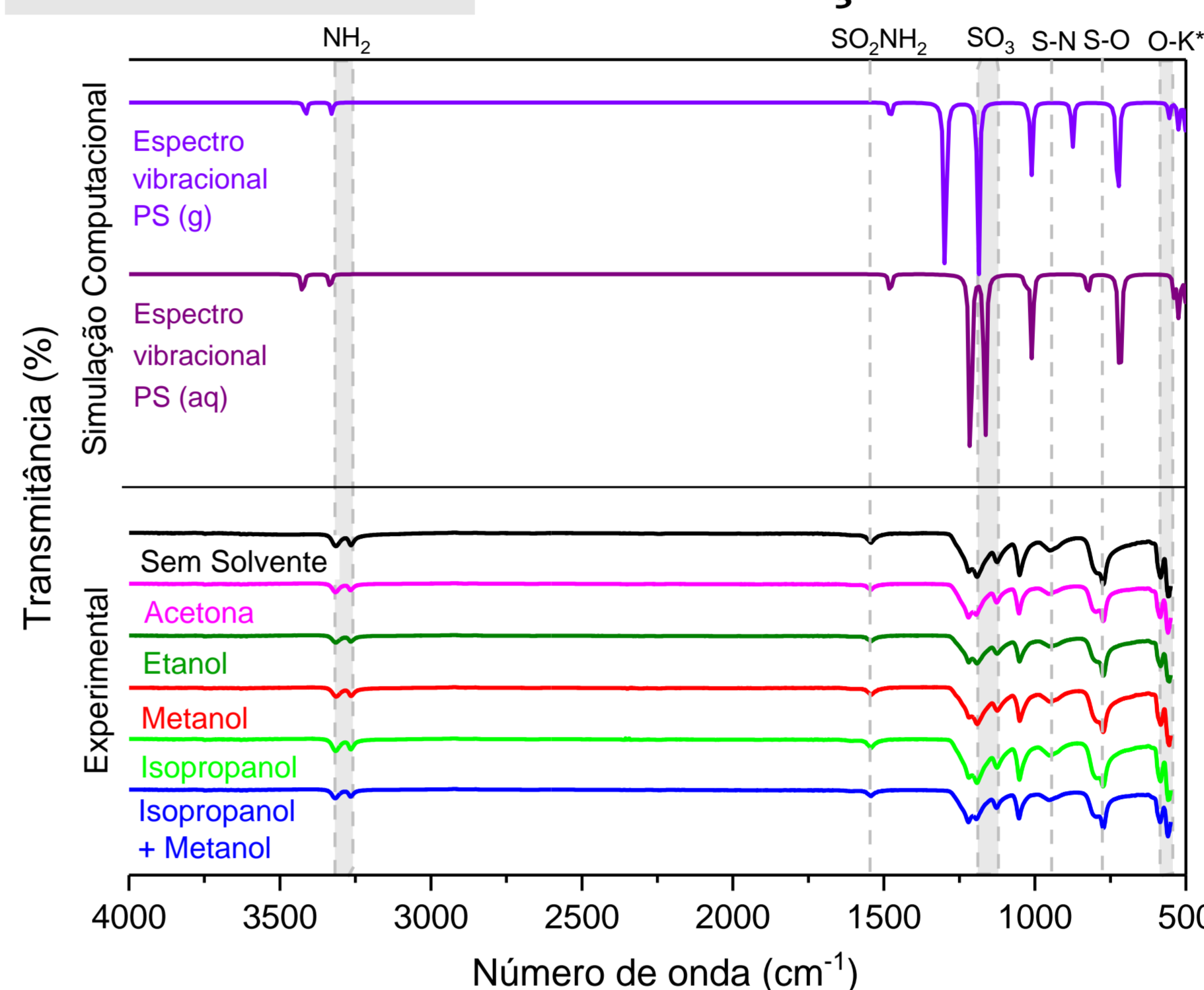
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Intermediário 1 Síntese



Rendimento de PS para diferentes solventes obtidos neste trabalho (preto).
Rendimento de PS para diferentes solventes obtidos em Kim *et al.*^[2] (cinza).
Em azul, os valores da constante dielétrica para cada um dos solventes utilizados.

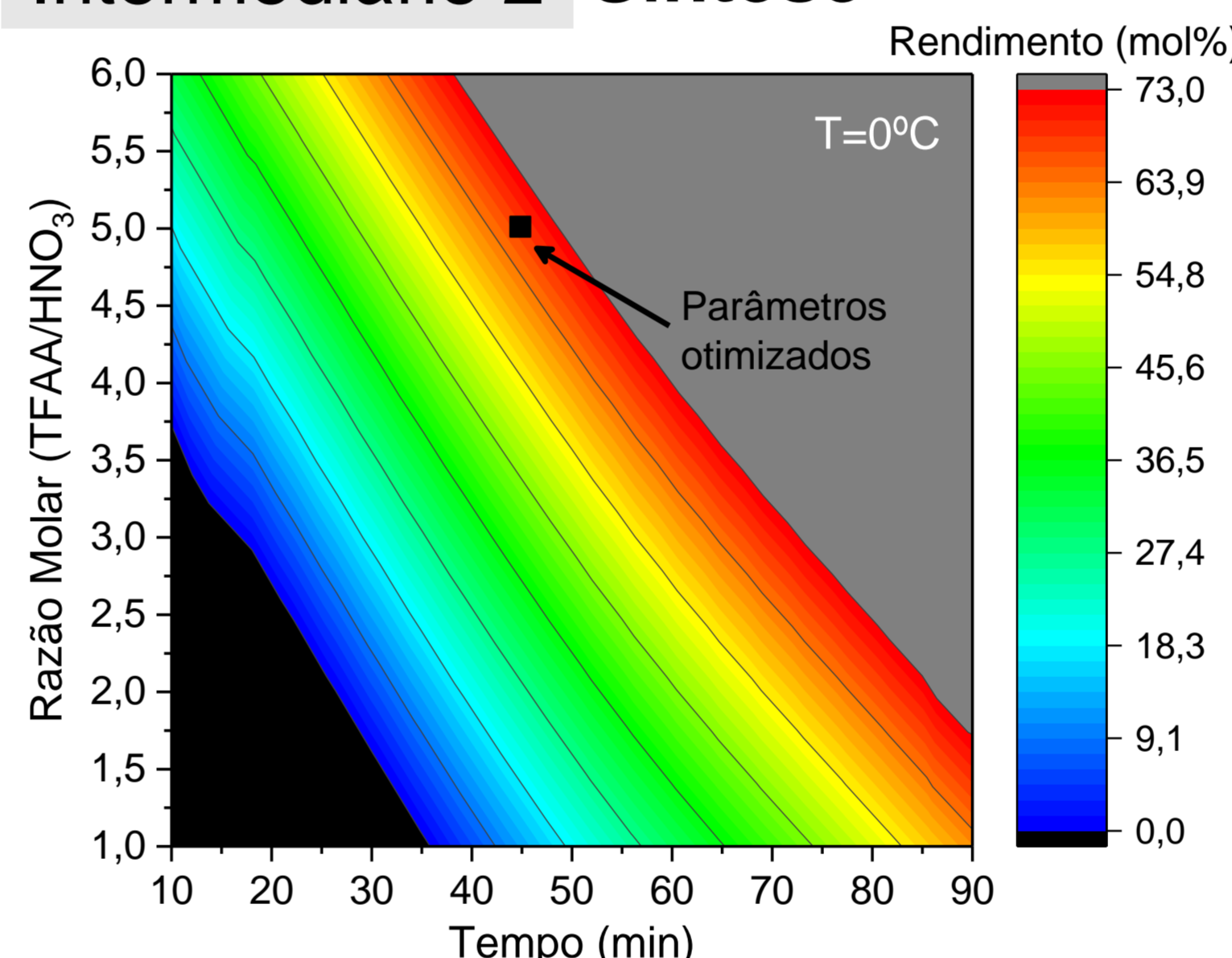
Intermediário 1 Caracterização



- Computacional - Espectros vibracionais de amostras de PS em fase gasosa (g) e com solvente implícito (aq).
- Experimental - Espectros FT-IR de sulfamato de potássio (PS) obtidos com diferentes solventes.
- Regiões de interesse estão identificadas em cinza.

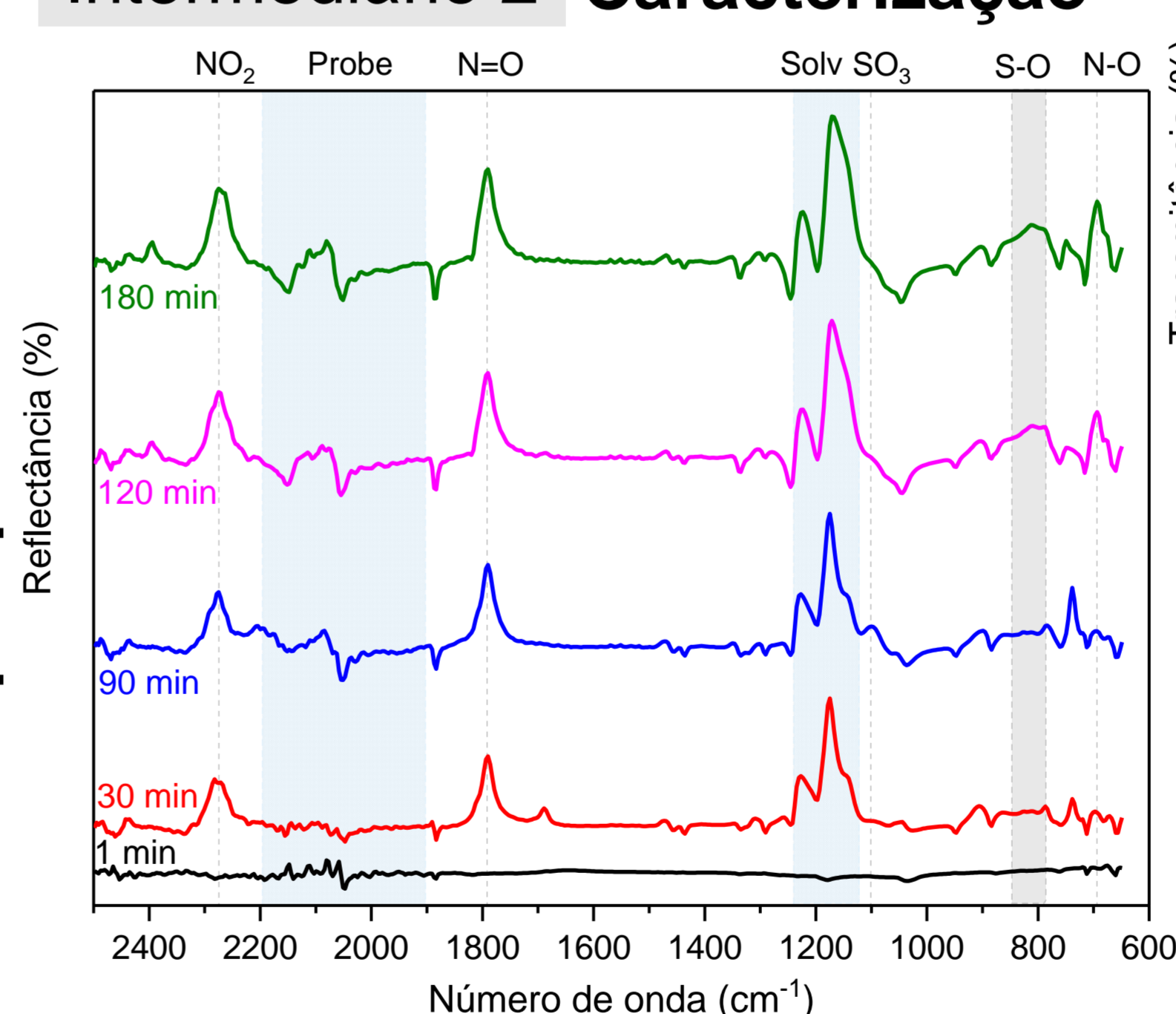
As bandas vibracionais calculadas apresentam números de onda 5-10% maiores do que aqueles observados experimentalmente pois não consideram correções de anarmonicidade. No entanto, os resultados computacionais auxiliam na interpretação das bandas observadas.

Intermediário 2 Síntese

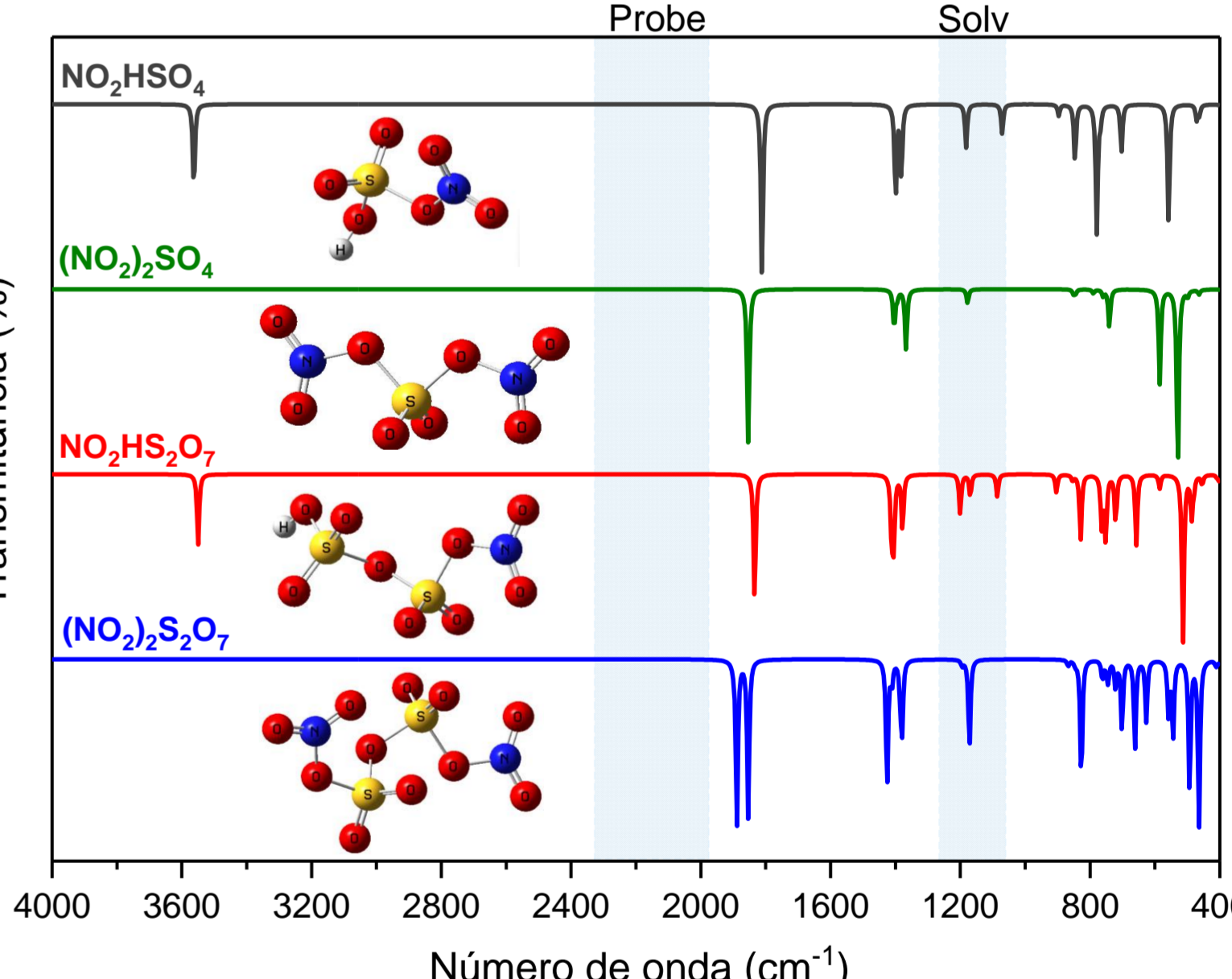


- Experimental - Obtenção de parâmetros otimizados por meio da análise do rendimento de TFAN (% em mol) das 17 amostras sintetizadas conforme o planejamento experimental variando:
- Razão molar TFAA/HNO₃ (1,0 a 6,0)
 - Temperatura (-10°C a 10°C)
 - Tempo de reação (10 a 90 min)

Intermediário 2 Caracterização



- Experimental - Evolução da reação do sulfato de nitrônio com o tempo (análise *in situ*)



- Computacional - Espectros vibracionais dos possíveis sais resultantes da síntese sob solvente implícito (diclorometano).
- Caracterizar o sal de nitrônio obtido conclusivamente é desafiador. No entanto, os resultados computacionais auxiliam na interpretação dos resultados observados.

CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que ambos os intermediários foram obtidos com sucesso e caracterizados com rendimentos e pureza consideráveis, atendendo assim aos requisitos para sua utilização em etapas subsequentes de síntese de ADN. Ambos os intermediários foram caracterizados, e cálculos de química quântica molecular foram empregados para avaliar suas propriedades moleculares.

REFERÊNCIAS

- [1] NAGAMACHI, Márcio Y. et al. ADN-The new oxidizer around the corner for an environmentally friendly smokeless propellant. *Journal of Aerospace Technology and Management*, São José dos Campos, v. 1, n. 2, p. 153-160, 2009.
- [2] KIM, Wooram et al. Structural effect of potassium sulfamate on synthesis of ammonium dinitramide. *Journal of Energetic Materials*, Philadelphia, v. 35, n. 1, p. 44-52, 2017.
- [3] ZELENOV, Victor P. et al. Reactions of nitronium sulfates: Hunting for dinitro sulfate. *Journal of Raman Spectroscopy*, London, v. 50, n. 11, p. 1753-1762, 2019.