

Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física Atômica e Molecular.

**Josiane Ribeiro Campos Silva**

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS  
PARA A PRODUÇÃO DO OXIDANTE DINITRAMIDA DE  
AMÔNIO APLICADO À PROPULSÃO QUÍMICA”**

**Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:**

  
Prof. Dr. Luiz Fernando de Araújo Ferrão  
Orientador

  
Dra. Kamila Pereira Cardoso  
Coorientadora

Prof<sup>a</sup>. Emília Villani  
Pró-Reitora de Pós-Graduação

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP – Brasil  
2021

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

**Divisão de Informação e Documentação**

Silva, Josiane Ribeiro Campos

Síntese e caracterização de intermediários para a produção do oxidante dinitramida de amônio aplicado à propulsão química / Josiane Ribeiro Campos Silva.

São José dos Campos, 2021.

103f.

Dissertação de mestrado – Curso de Física, Área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2021. Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Araújo Ferrão

1. Síntese 2. Intermediários. 3. Dinitramida de Amônio. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Síntese e caracterização de intermediários para a produção do oxidante dinitramida de amônio aplicado à propulsão química

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SILVA, Josiane Ribeiro Campos. **Síntese e caracterização de intermediários para a produção do oxidante dinitramida de amônio aplicado à propulsão química**. 2021. 103 f. Total de folhas. Dissertação de mestrado em Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2021.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Josiane Ribeiro Campos Silva

TÍTULO DO TRABALHO: Síntese e caracterização de intermediários para a produção do oxidante dinitramida de amônio aplicado à propulsão química.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2021

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).



Josiane Ribeiro Campos Silva

Rua Charles Diamond, 110 Bloco 3 Apartamento 192 – Jardim Copacabana

CEP: 12221-150, São José dos Campos - SP

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS  
PARA A PRODUÇÃO DO OXIDANTE DINITRAMIDA DE  
AMÔNIO APLICADO À PROPULSÃO QUÍMICA**

**Josiane Ribeiro Campos Silva**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	André Jorge Carvalho Chaves	Presidente	-	ITA
Prof. Dr.	Luiz Fernando de Araújo Ferrão	Orientador	-	ITA
Dra.	Kamila Pereira Cardoso	Coorientadora	-	ITA
Prof. Dr.	Francisco Bolivar Correto Machado	Membro interno	-	ITA
Dra.	Camila Maria Lapa	Membro interno	-	IAE
Dr.	Maurício Ferrapontoff Lemos	Membro externo	-	IPqM

**ITA**

Dedico este trabalho a minha mãe que acreditou em mim e me apoiou de todas as maneiras possíveis.

## Agradecimentos

Agradeço a minha mãe, pelo amor incondicional, por me incentivar a continuar nesta caminhada e sempre me encorajar a alcançar meus objetivos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Fernando de Araújo Ferrão pelos ensinamentos, dedicação, paciência, profissionalismo e atenção em todos os momentos da execução deste trabalho.

À minha coorientadora Dra. Kamila Pereira Cardoso pelos ensinamentos, por me acompanhar e orientar desde a iniciação científica, por me instruir nos aspectos profissionais.

Aos técnicos: André, Milton, Ademir, Adriana, Margarete, Tenório, João (AMR), pelo suporte. Meus sinceros agradecimentos.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais Energéticos do IAE (Lia, Jessica Silva, Brenda, Paula, Jessica Gomes e Lucas) pela companhia durante esses anos. Em especial a Lia, que esteve comigo desde a iniciação científica, e a Jessica Silva que trabalhou comigo em cada etapa.

Ao Laboratório de Plasmas e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica por proporcionar as análises no equipamento Difratômetro de raios-X.

Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica pela aprovação do tema dessa dissertação, pela infraestrutura, conhecimento e apoio fornecido.

Ao Instituto de Aeronáutica e Espaço por disponibilizar sua infraestrutura e seus recursos.

E finalmente a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro.

*"Lute, se esforce, vença e continue lutando.  
Assim como as lutas não tem fim,  
a vitória pode ser sem limites."*

(Antoine Lavoisier)

## Resumo

O dinitramida de amônio (ADN) é um material oxidante que surge como um potencial substituto para o perclorato de amônio, largamente utilizado em propelentes sólidos. Ao contrário deste último, ele não possui cloro na formulação, o que reduz a formação de vapores ácidos e a liberação de compostos clorados, prejudiciais tanto à saúde quanto ao meio ambiente. Tendo em vista o grande potencial deste oxidante no setor de propulsão e defesa, torna-se vital estudar a síntese e otimização do ADN, visando assegurar a autossuficiência e o domínio tecnológico do País na produção e processamento deste material estratégico. Em específico, buscando uma rota de síntese segura, de baixo custo e de rendimento elevado. Neste contexto, a presente dissertação teve como objetivo explorar a síntese do ADN por meio da otimização de intermediários, em especial o sulfamato de potássio (PS) e o dinitramida de potássio (KDN). Foram avaliadas a influência de alguns parâmetros físico-químicos, como por exemplo: influência do solvente utilizado, temperatura de processamento, tempo de síntese, rotação do agitador, proporção molar dos ácidos e concentração de ácido nítrico. Foi possível otimizar a síntese do sulfamato de potássio avaliando o efeito de diferentes solventes, caracterizando o material produzido por espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análises térmicas por termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura, assim como cálculos de energia livre de solvatação por meio de química quântica molecular. Os resultados obtidos para o intermediário sulfamato de potássio indicam um rendimento comparável com o disponível na literatura para esse processo, que será utilizado em etapa futura para produção do KDN, cujo resultados se encontram em etapa preliminar.

## Abstract

Ammonium dinitramide (ADN) is a potential candidate as oxidizer to substitute the ammonium perchlorate, which is widely used in solid propellants. Unlike the latter, it has no chlorine in its composition, reducing the formation of acid vapors and the release of chlorinated compounds, which are harmful to both human health and the environment. Given the potential of this oxidizer in the propulsion and defense areas, it is vital to study the synthesis and optimization of ADN, aiming to ensure the country's self-sufficiency and technological dominance in the production and processing of this strategic material. In particular, searching for a safe, low-cost, and high-yield synthesis route. In this context, this dissertation aimed to explore ADN synthesis through the optimization of some key intermediates, in especial potassium sulfamate (PS) and potassium dinitramide (KDN). The influence of some physicochemical parameters was evaluated, such as: influence of the solvent used, processing temperature, duration of the synthesis, agitator rotation speed, acids molar ratio, and nitric acid concentration. It was possible to optimize the synthesis of potassium sulfamate by evaluating the effect of different solvents, characterizing the material produced by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, thermal analysis by thermogravimetry and differential scanning calorimetry, as well as solvation free energy calculations by means of molecular quantum chemistry. The results obtained for the potassium sulfamate indicate a yield comparable to those available in the literature for this process and will be used in a future step for the production of KDN, whose results are in a preliminary stage.

## Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema simplificado de um motor-foguete (elaborado pela autora).....	19
Figura 2 – Estrutura química do ADN [12]......	23
Figura 3 – Comparativo entre as estruturas químicas da amônia e do ácido dinitramídico [12]. .....	24
Figura 4 – Consequência do efeito indutivo na molécula de ácido dinitramídico [12]......	24
Figura 5 – Estruturas de ressonância da molécula do ânion dinitramida [12]......	24
Figura 6 – Etapas para a síntese do ADN (elaborado pela autora).....	29
Figura 7– Esquema simplificado da reação de neutralização (elaborado pela autora).....	29
Figura 8 – Esquema simplificado da reação de precipitação (elaborado pela autora). ....	30
Figura 9 – Esquema simplificado da reação de nitração (elaborado pela autora). ....	31
Figura 10 – Análise da proporção molar de ácidos sulfúrico (98%) e nítrico (65%) necessária para a maior liberação de íons nitrônio ( $\text{NO}_2^+$ ) a partir do diagrama ternário $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ a 293 K adaptado de Edwards <i>et al.</i> (1994), onde as linhas sólidas indicam dissociação de $\text{HNO}_3$ em $\text{NO}_2^+$ ; A, 100%; B, 80%; C, 60%; D, 40%; E, 20%; F, 10%; G, 5%; H 0% e os círculos representam a fração molar da mistura sulfonítrica [56]. O íon nitrônio não é formado na região em vermelho. ....	34
Figura 11 - Análise da proporção molar de ácidos sulfúrico (98%) e nítrico (97%) necessária para a maior liberação de íons nitrônio ( $\text{NO}_2^+$ ) a partir do diagrama ternário $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ a 293 K adaptado de Edwards <i>et al.</i> (1994), onde as linhas sólidas indicam dissociação de $\text{HNO}_3$ em $\text{NO}_2^+$ ; A, 100%; B, 80%; C, 60%; D, 40%; E, 20%; F, 10%; G, 5%; H 0% e os círculos representam a fração molar da mistura sulfonítrica [56]. O íon nitrônio não é formado na região à esquerda da linha vermelha.....	36

Figura 12 – Esquema simplificado da decomposição do sulfamato de potássio em $\text{KHSO}_4$ , $\text{H}_2\text{O}$ e $\text{N}_2\text{O}$ (elaborado pela autora). .....	38
Figura 13 – Esquema simplificado da decomposição do ácido dinitramídico (elaborado pela autora).....	39
Figura 14 – Esquema simplificado da reação de hidrólise do sulfamato de potássio (elaborado pela autora). .....	40
Figura 15 – Esquema simplificado da dissociação do produto da nitração (elaborado pela autora).....	41
Figura 16 – Esquema simplificado da reação de neutralização e obtenção da dinitramida de potássio. ....	41
Figura 17 – Esquema simplificado da reação de síntese da dinitramida de amônio (elaborado pela autora). .....	42
Figura 18 – Fluxograma do passo a passo do processo de síntese do sulfamato de potássio conforme descrito por Wooram e colaboradores.....	43
Figura 19 – Esquema de montagem experimental para a síntese do sulfamato de potássio (elaborado pela autora). .....	44
Figura 20 – Esquema de montagem experimental para a filtração (elaborado pela autora). ...	45
Figura 21 - Esquema de montagem experimental para a secagem da amostra (elaborado pela autora).....	45
Figura 22 – Fluxograma com as técnicas de caracterização da etapa 1 do trabalho (elaborado pela autora). .....	46
Figura 23 - Representação da solvatação no modelo de solvente implícito, no qual uma molécula, neste caso sulfamato de potássio, se encontra em uma cavidade e é envolvida por um meio contínuo polarizável, que depende das características do solvente utilizado. ....	47

Figura 24 – Análise dos cálculos de solvatação do sulfamato de potássio com solvente implícito. .....	51
Figura 25 – Exemplo de geometria para o cálculo do efeito do solvente explícito para análise do (A) Sulfamato de potássio com etanol (no canto superior esquerdo) e (B) Sulfamato de potássio com acetona (no canto inferior esquerdo). ....	52
Figura 26 – Exemplo de geometria otimizada para cálculo do efeito solvente explícito em que a molécula de etanol foi colocada em diferentes posições da molécula de sulfamato de potássio: (A) Próxima ao grupo SO <sub>3</sub> ; (B) Próxima ao K, (C) Próxima ao grupo NH <sub>2</sub> . ....	52
Figura 27 - Análise dos cálculos da variação do ( $\Delta G$ ) <i>solvexplic</i> conforme a Equação 13. ....	53
Figura 28 – Espectros vibracionais do sulfamato de potássio obtidos mediante cálculos computacionais por DFT: (A) Sulfamato de potássio com solvente implícito (água); (B) Sulfamato de potássio gasoso sem solvente implícito. ....	54
Figura 29 – Relação entre rendimento e constante dielétrica. ....	57
Figura 30 – Espectros vibracionais das amostras de sulfamato de potássio. ....	57
Figura 31 – Espectros vibracionais das amostras de sulfamato de potássio após um ano de armazenamento. ....	59
Figura 32 – Análise DSC das amostras de sulfamato de potássio. ....	60
Figura 33 - Análise DSC das amostras de sulfamato de potássio após um ano de armazenamento. ....	61
Figura 34 – Análise TGA das amostras de sulfamato de potássio. ....	62
Figura 35 - Análise TGA das amostras de sulfamato de potássio após um ano de armazenamento. ....	64
Figura 36 - Análise DTG das amostras de sulfamato de potássio após um ano de armazenamento .....	65
Figura 37 - Análise DRX das amostras de sulfamato de potássio. ....	67

Figura 38 – Imagem MEV com aumento de 100X para a amostra de sulfamato de potássio sem solvente.....	68
Figura 39 - Imagem MEV com aumento de 100X para a amostra de sulfamato de potássio feita com metanol. ....	68
Figura 40 - Imagem MEV com aumento de 100X para a amostra de sulfamato de potássio feita com etanol. ....	69
Figura 41 - Imagem MEV com aumento de 100X para a amostra de sulfamato de potássio feita com acetona. ....	69
Figura 42 - Imagem MEV com aumento de 100X para a amostra de sulfamato de potássio feita com isopropanol + metanol. ....	70
Figura 43 - Imagem MEV com aumento de 100X para a amostra de sulfamato de potássio feita com isopropanol. ....	70
Figura 44 – Imagem de microscopia óptica com aumento de 20X para amostra do (A) Sulfamato de potássio com acetona recém-sintetizado; (B) Sulfamato de potássio com acetona moído; (C) Sulfamato de potássio sem solvente sintetizado e (D) Sulfamato de potássio sem solvente moído. ....	71
Figura 45 – Modelo geral de um processo ou sistema [73].....	79
Figura 46 – Fluxograma da reação de nitração.....	82
Figura 47 – Fluxograma da reação de neutralização. ....	82
Figura 48 - Esquema de montagem experimental para a nitração do sulfamato de potássio. ..	83
Figura 49 - Fluxograma com as técnicas de caracterização da etapa 2 do trabalho. ....	84
Figura 50 - Espectros vibracionais das amostras de: A) Ácido sulfúrico 98%; B) Mistura de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> proporção 10:1; C) Mistura de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> proporção 5:1; D) Mistura de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> proporção 4:1; E) Mistura de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> proporção 3:1; F) Mistura de	

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> proporção 2:1; G) Mistura de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> proporção 1:1 E H) Ácido nítrico 65%.....	85
Figura 51 – Foto da mistura sulfonítrica congelada dentro do balão volumétrico.....	86

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do composto dinitramida de amônio.....	25
Tabela 2 – Comparativo entre as rotas de síntese do ADN.....	26
Tabela 3 – Comparativo entre as temperaturas de nitração do sulfamato de potássio.....	31
Tabela 4 – Dados para análise da concentração molar dos ácidos sulfúrico e nítrico a partir dos reagentes disponíveis no laboratório (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -98%/HNO <sub>3</sub> -65%), em diferentes proporções volumétricas.....	33
Tabela 5 - Dados para análise da concentração molar dos ácidos sulfúrico e nítrico a partir dos reagentes disponíveis no laboratório (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -98%/HNO <sub>3</sub> -97%), em diferentes proporções volumétricas.....	35
Tabela 6 – Comparação das porcentagens molares da mistura sulfonítrica utilizadas nas referências.....	37
Tabela 7 – Rendimento do sulfamato de potássio para diferentes solventes.....	55
Tabela 8 – Rendimento e propriedades dos solventes.....	56
Tabela 9 – Resumo do perfil de decomposição do sulfamato de potássio, adaptado de Kumar <i>et al.</i> (2020) [58].....	62
Tabela 10 – Análise da perda de massa a partir das massas molares dos compostos.....	63
Tabela 11 – Resumo do comportamento térmico das amostras de sulfamato de potássio.....	66
Tabela 12 – Matriz do planejamento experimental.....	80
Tabela 13 – Descrição dos ensaios.....	81
Tabela 14 – Resultados das entalpias e energias livres (kcal/mol) da molécula de sulfamato de potássio obtidas com a metodologia M06-2X/Def2-TZVP e incluindo diferentes solventes implícitos.....	93
Tabela 15 - Resultados dos cálculos computacionais para solvente explícito.....	94

Tabela 16 – Frequências vibracionais resultantes e suas respectivas intensidades para o sulfamato de potássio gasoso e sulfamato de potássio com solvete implícito (água). .....	95
--	----

## Lista de Equações

Equação 1 – Equação de combustão completa entre ADN e o butadieno.....	21
Equação 2 – Equação de combustão completa entre AP e o butadieno. ....	21
Equação 3 – Dissociação da molécula de ADN. ....	25
Equação 4 – Reação de neutralização entre ácido sulfâmico e hidróxido de potássio.....	29
Equação 5 – Reação de precipitação do sulfamato de potássio.....	29
Equação 6 - Reação de nitração do sulfamato de potássio. ....	30
Equação 7 – Reação de decomposição do sulfamato de potássio. ....	38
Equação 8 – Reação de decomposição do produto, ácido dinitramídico, logo após a nitração. .....	38
Equação 9 – Reação de hidrólise do sulfamato de potássio em meio ácido.....	38
Equação 10 – Dissociação do produto da nitração. ....	40
Equação 11 – Reação de neutralização e obtenção do intermediário KDN. ....	40
Equação 12 - Reação de síntese do ADN. ....	42
Equação 13 – Variação de energia livre de Gibbs devido à inserção da molécula de solvente. .....	52

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>1.1</b>	<b>Propelentes</b> .....	<b>19</b>
<b>1.2</b>	<b>Propelentes sólidos compósitos</b> .....	<b>20</b>
<b>1.3</b>	<b>Monopropelentes</b> .....	<b>22</b>
<b>1.4</b>	<b>Dinitramida de amônio (ADN)</b> .....	<b>23</b>
<b>1.5</b>	<b>Síntese</b> .....	<b>26</b>
<b>1.6</b>	<b>Química Computacional</b> .....	<b>27</b>
<b>1.7</b>	<b>Objetivo e organização do trabalho</b> .....	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>29</b>
<b>2.1</b>	<b>Síntese do sulfamato de potássio</b> .....	<b>29</b>
<b>2.2</b>	<b>Nitração do sulfamato de potássio</b> .....	<b>30</b>
<b>2.3</b>	<b>Reação de neutralização e obtenção da dinitramida de potássio (KDN)</b> .....	<b>40</b>
<b>2.4</b>	<b>Reação de síntese da dinitramida de amônio (ADN)</b> .....	<b>41</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODO</b> .....	<b>43</b>
<b>3.1</b>	<b>Etapa 1 - Síntese Sulfamato de potássio</b> .....	<b>43</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Materiais</b> .....	<b>43</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Procedimento experimental</b> .....	<b>43</b>
<b>3.2</b>	<b>Etapa 2 - Síntese do KDN a partir do Sulfamato de Potássio</b> .....	<b>46</b>
<b>3.3</b>	<b>Métodos de Caracterização</b> .....	<b>47</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Detalhes Computacionais</b> .....	<b>47</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)</b> .....	<b>48</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Análise Termogravimétrica (TGA)</b> .....	<b>48</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	<b>48</b>
<b>3.3.5</b>	<b>Difratômetro de raios-X (DRX)</b> .....	<b>49</b>
<b>3.3.6</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	<b>49</b>
<b>3.3.7</b>	<b>Microscopia ótica</b> .....	<b>49</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>50</b>
<b>4.1</b>	<b>Resultados teóricos</b> .....	<b>50</b>
<b>4.2</b>	<b>Resultados experimentais</b> .....	<b>55</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>72</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>73</b>

<b>APÊNDICE A - ETAPA 2 - SÍNTESE DO KDN A PARTIR DO SULFAMATO DE POTÁSSIO .....</b>	<b>79</b>
<b>APÊNDICE B - GEOMETRIAS MOLECULARES OTIMIZADAS COM M06-2X/DEF2-TZVP .....</b>	<b>87</b>
<b>APÊNDICE C – RESULTADOS DOS CÁLCULOS REALIZADOS PARA ANÁLISE DO EFEITO SOLVENTE IMPLÍCITO E EXPLÍCITO .....</b>	<b>93</b>
<b>APÊNDICE D – TRABALHOS PUBLICADOS .....</b>	<b>103</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Propelentes

Os motores-foguetes utilizados em veículos espaciais exigem propelentes adequados com alta capacidade energética e capazes de oferecer alto impulso específico. Um motor-foguete à propulsão sólida é constituído essencialmente por um tubo metálico cilíndrico, denominado envelope motor, preenchido com o grão propelente, além do ignitor e da tubeira, como ilustrado na Figura 1 [1].

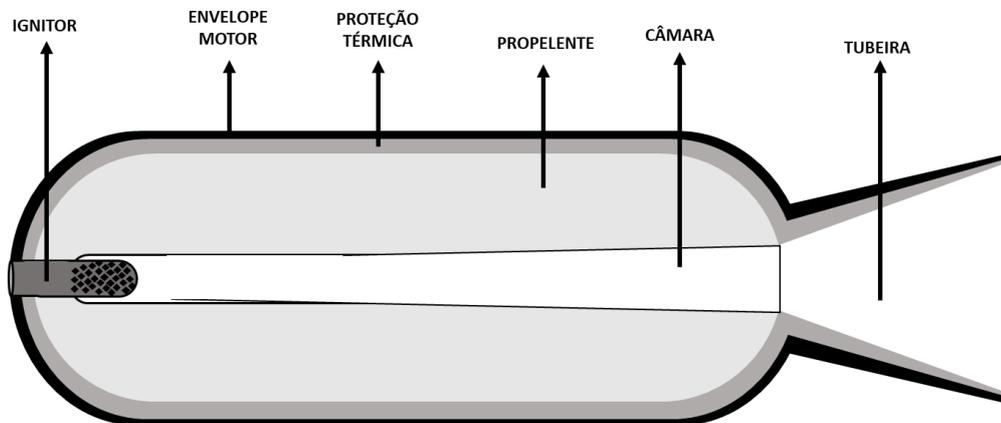


Figura 1 - Esquema simplificado de um motor-foguete (elaborado pela autora).

O grão propelente trata-se de uma massa viscosa, composta basicamente por materiais particulados e uma matriz polimérica que tem a função de aglutinar a carga sólida. Essa massa por sua vez é vertida e moldada dentro do envelope motor. Após o processo de “cura” da matriz polimérica, a massa toma formato sólido e por isso ganha o nome de grão propelente.

Existem vários tipos de propelentes que podem ser amplamente classificados com base em suas aplicações, por exemplo como propelentes de armas ou propulsores de foguetes e mísseis. Um grão propelente pode ser definido como uma substância capaz de efetuar a propulsão de um corpo sólido, composto primariamente de um combustível e/ou oxidante que queima de maneira lenta e controlada, emitindo um grande volume de gases quentes que são utilizados para impulsionar o projétil. Sendo assim, sua principal função é impulsionar ou transmitir movimento a um projétil, foguete ou míssil através da queima sem explodir ou detonar [1].

Com base em seu estado físico, podem ser: líquidos, sólidos ou híbridos. Para exploração espacial e aplicações militares, propulsores sólidos e líquidos são os mais utilizados. Entretanto, do ponto de vista da confiabilidade, simplicidade e prontidão operacional após longo período de armazenamento, os propulsores sólidos são preferidos aos líquidos, tendo em vista a alta periculosidade de armazenamento de combustíveis líquidos [1]. Neste trabalho, o foco será na propulsão sólida.

## 1.2 Propelentes sólidos compósitos

Os propelentes sólidos geralmente usados para foguetes e mísseis são classificados em propelentes homogêneos ou heterogêneos (composto).

Os propelentes utilizados nos motores-foguetes modernos empregados em veículos espaciais, são propelentes sólidos do tipo compósito, que pode ser definido como uma mistura heterogênea de compostos químicos que durante sua queima gera gases e energia capazes de propelir artefatos [2-4].

O propelente sólido compósito é formado basicamente por três componentes: um polímero orgânico rico em carbono e hidrogênio e com a função de aglutinante ou *binder*, um sal inorgânico oxidante rico em átomos de oxigênio e um agente redutor combustível altamente energético, normalmente um metal [2,4].

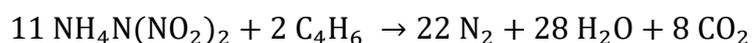
O sal oxidante é um baixo explosivo que produz moléculas de oxigênio e energia durante a sua degradação e autoqueima. Esse sal é o principal componente nesse tipo de propelente, visto que na combustão dos propelentes busca-se atingir alta eficiência de decomposição, com desempenho mais próximo da queima completa do conjunto oxidante e combustível. Para tal, é necessária a utilização de uma carga mássica elevada do oxidante na formulação, visto que a razão mássica entre oxidante e combustível em uma reação química balanceada é alta.

A maioria dos propelentes sólidos compósitos faz uso do perclorato de amônio (AP) como oxidante devido ao seu elevado impulso específico, fácil ignição, sustentabilidade de queima e alta estabilidade. Porém, oxidantes clorados têm a desvantagem de gerar grandes quantidades de ácido clorídrico (HCl) como subproduto de queima, o qual é prejudicial tanto à saúde quanto ao meio ambiente. Além disso, o produto resultante da combustão (mistura de HCl e vapor de água) se condensa mais facilmente que o vapor de água pura gerando um rastro de fumaça, o que, num contexto militar, facilita sua identificação visual e limita sua aplicação em mísseis táticos ou estratégicos. Apesar da sua utilização oferecer riscos ambientais por conta da liberação de ácido clorídrico como subproduto da combustão, o perclorato de amônio ainda

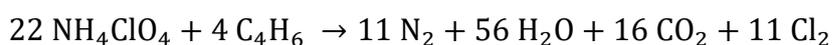
é o principal material oxidante empregado na propulsão sólida devido ao seu desempenho elevado [5-8].

Diante disso, existe um interesse muito grande do setor de defesa na busca por oxidantes não clorados que apresentem desempenho propulsivo equiparável ao perclorato de amônio (AP) e que sejam menos agressivos ao meio ambiente [1-2, 9]. Nesse sentido, surgiu uma nova classe de materiais conhecidos como “*Green Energetic Materials (GEMs)*”, que se refere a qualquer material energético que não ocasione prejuízos diretos ao meio ambiente [10-11]. Ainda nessa perspectiva, o dinitramida de amônio (ADN), um sal de cor ligeiramente amarelada, formado por um cátion amônio e um ânion dinitramida, se apresenta como uma excelente alternativa ao AP como oxidante, pois não libera derivados de cloro no decorrer da queima além de não gerar rastro e de exibir desempenho levemente superior ao do AP [11-13].

Seja, por exemplo, a equação de combustão completa (Equação 1) entre o ADN e o butadieno (representando o combustível) comparada à equação de combustão completa (Equação 2) entre o AP e o butadieno (representando o mesmo combustível) é possível perceber que a proporção em massa de ambos os oxidantes é a mesma (cerca de 84% em massa – de acordo com a proporção molar da equação completa) porém no caso do ADN não há a liberação de compostos clorados.



Equação 1 – Equação de combustão completa entre ADN e o butadieno.



Equação 2 – Equação de combustão completa entre AP e o butadieno.

Atualmente, o ADN é o oxidante com maior potencial para substituir o AP em propelentes sólidos, mesmo apresentando algumas desvantagens como a alta higroscopicidade e incompatibilidade química com outros componentes que podem ser utilizados no grão propelente [14-15].

Por possuir alta solubilidade em água e a numerosos líquidos combustíveis, como por exemplo os álcoois, este composto é considerado um oxidante promissor para ser aplicado em formulações de propulsores líquidos, a qual foi patenteada por Grönland *et al.* (2006) [15-18].

Este conjunto de características o torna um substituto à altura em missões que demandem o lançamento de grandes cargas úteis [1-2, 5, 19]. Aspectos como contexto histórico, descoberta e características do ADN serão discutidos com mais detalhes no item 1.4.

### 1.3 Monopropelentes

A maioria dos propulsores líquidos comuns são bipropulsores ou bipropelentes, ou seja, consistem em dois componentes: um combustível líquido e um oxidante líquido, que são armazenados em tanques separados e injetados em uma câmara de combustão onde entram em contato um com o outro e queimam. Por outro lado, os monopropelentes são líquidos que sofrem reações exotérmicas de decomposição controladas ou combustão na ausência de oxigênio externo. Eles têm energia comparativamente baixa e baixo impulso específico ( $I_{sp}$ ) e são utilizados primeiramente em motores de altitude [1].

Como exemplo de monopropelentes líquidos, pode-se citar o peróxido de hidrogênio, nitrato de metila, óxido de etileno e hidrazina; sendo esta última o monopropelente mais utilizado [1].

A hidrazina e o peróxido de hidrogênio são reconhecidos como propulsores líquidos há décadas. Nos últimos anos, no entanto, houve um interesse considerável na Europa e nos EUA em encontrar um possível substituto. O motivo é a natureza altamente tóxica da hidrazina, exigindo medidas de segurança caras durante o manuseio e testes. Já o peróxido de hidrogênio apresenta um impulso específico baixo, apesar de ser muito mais seguro que a hidrazina. Espera-se, portanto, que um monopropelente não tóxico ou verde ofereça uma economia de custos substancial. Uma das alternativas mais promissoras à hidrazina são os líquidos iônicos energéticos baseados em um sal oxidante dissolvido em uma mistura combustível / água. Um candidato neste contexto são propulsores baseados em ADN, atraentes devido à sua toxicidade relativamente baixa e  $I_{sp}$  relativamente similar [17-18, 19-21]. Segundo Wingborg *et al.* (2005) o impulso específico dos de propelentes líquidos compostos por ADN/água/combustível é aproximadamente 10% maior do que da hidrazina [12,17-18, 22-23].

Misturas de propulsores à base de ADN podem ser formuladas de modo que não sejam produzidos vapores tóxicos, cancerígenos ou inflamáveis. Com isso é possível dizer que o ADN pode ser aplicado tanto em propelentes sólidos, que é o foco deste trabalho, como também em propelentes líquidos [17-18, 20-21].

## 1.4 Dinitramida de amônio (ADN)

O composto dinitramida de amônio (ADN, do inglês *Ammonium Dinitramide*) é um sal inorgânico capaz de fornecer alta energia, foi primeiramente sintetizado em 1971 no Instituto Zelinsky de Química Orgânica em Moscou, URSS. A partir de então, o desenvolvimento deste material possibilitou que os soviéticos produzissem toneladas de ADN para foguetes e mísseis durante a década de 80. No entanto, com o fim da Guerra Fria a planta soviética foi destruída e a produção interrompida. Desde então, outros países têm feito estudos para o desenvolvimento desse oxidante como tentativa de substituição do AP em propulsores sólidos e da hidrazina em monopropelentes líquidos [1, 22-24], buscando garantir a autossuficiência de seus países na produção dessa substância.

O ADN possui a característica de atingir a sua degradação e promover a geração de gases a partir de dois mecanismos distintos, com velocidades distintas: a deflagração e a detonação. O nível de energia e as condições de pressão e temperatura determinam qual é o método de degradação assumido pelo material. Ele se decompõe sob calor e libera apenas nitrogênio, oxigênio e água como subprodutos da combustão, tal propriedade além de ser vantajosa sob o ponto de vista ambiental também é de interesse militar, já que é mais difícil detectar a fumaça livre de halogênio [25].

O ADN é formado por um ânion de dinitramida e um cátion de amônio, conforme a Figura 2. A seguir as estruturas do cátion e do ânion do composto são discutidas com mais detalhes [26].

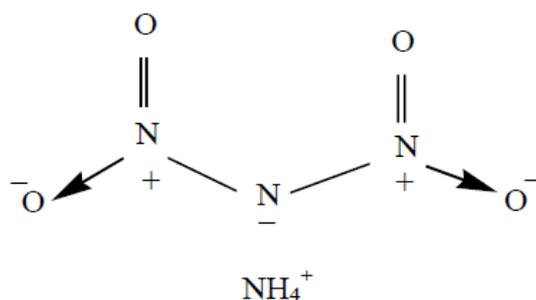


Figura 2 – Estrutura química do ADN [12].

O ácido dinitramídico tem uma estrutura próxima à amônia, com dois grupos NO<sub>2</sub> ao invés dos dois hidrogênios da molécula de amônia, o que se refere a um ácido muito forte (pK<sub>A</sub>= -5,62), instável e incolor em condições ambientes. É explosivo quando puro, no entanto

pode ser manuseado com segurança quando dissolvido em água ou em outro solvente. A Figura 3 faz um comparativo entre as estruturas da amônia e do ácido dinitramídico [27].

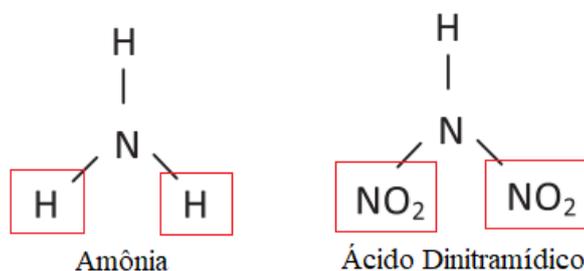


Figura 3 – Comparativo entre as estruturas químicas da amônia e do ácido dinitramídico [12].

Os dois grupos  $\text{NO}_2$  exercem forte efeito indutivo no nitrogênio central, o que faz com que o hidrogênio restante se destaque como cátion hidrônio, como ilustra a Figura 4 [27].

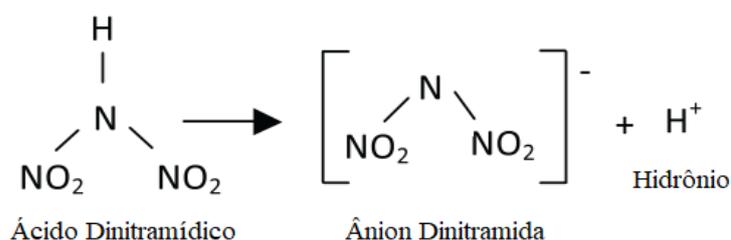


Figura 4 – Consequência do efeito indutivo na molécula de ácido dinitramídico [12].

O ânion dinitramida é mais estável do que a forma ácida, tal estabilidade se deve à existência das três estruturas de ressonância mostradas na Figura 5 [27-28].

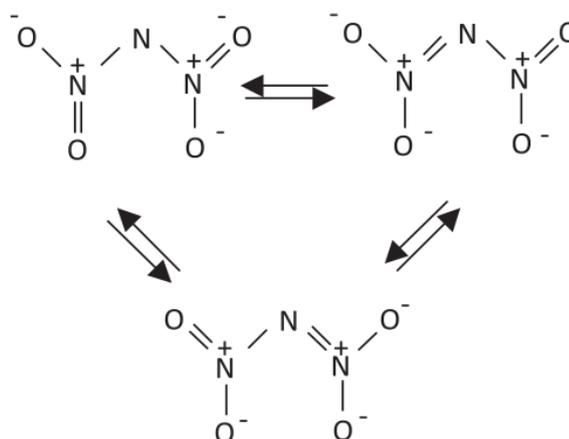
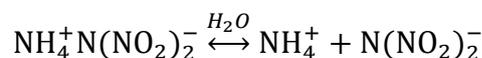


Figura 5 – Estruturas de ressonância da molécula do ânion dinitramida [12].

O ADN é um sal altamente solúvel em água à temperatura ambiente e levemente solúvel em temperaturas de até -40° C, conforme Equação 3 [12].



Equação 3 – Dissociação da molécula de ADN.

A

Tabela 1 apresenta algumas propriedades físico-químicas do composto dinitramida de amônio.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do composto dinitramida de amônio

<b>Propriedades [6, 27, 29]</b>	
<b>Morfologia do cristal</b>	Agulhas
<b>Cor do cristal</b>	Branco/amarelo
<b>Higroscopicidade</b>	Alta
<b>Densidade</b>	1,80 – 1,84 g/cm <sup>3</sup>
<b>Temperatura de fusão</b>	92 – 95 °C
<b>Temperatura de decomposição</b>	127 °C
<b>Temperatura de degradação</b>	142 °C
<b>Sensibilidade ao impacto</b>	3 – 5 N.m
<b>Entalpia de formação</b>	-150,6 kJ/mol
<b>Sensibilidade à fricção</b>	64 – 72 N
<b>Umidade relativa crítica</b>	55%

Pesquisas envolvendo novos oxidantes energéticos, como o ADN, abriram novos caminhos e desafios para a comunidade de pesquisa de materiais energéticos. A aplicação do ADN no lugar do AP pode aumentar a energia da formulação do propelente e sua taxa de queima. De acordo com os relatos da literatura, essa característica faria com que o ônibus espacial pudesse elevar em aproximadamente 8% a mais de massa em órbita apenas trocando AP por ADN [30].

## 1.5 Síntese

Com relação a síntese do ADN, esta pode ser realizada por mais de 20 rotas conhecidas, e a produção dessa substância em larga escala e com segurança ainda é um certo desafio, sendo que as nações que dominam tal tecnologia ficam na frente do desenvolvimento tecnológico mundial. A Tabela 2 traz um comparativo entre as rotas mais comuns, relacionando a periculosidade, custo, rendimento e parâmetros físico-químicos da síntese [12, 31-32].

Tabela 2 – Comparativo entre as rotas de síntese do ADN.

Síntese	Uretânica [27, 33]	A partir de sulfamatos [33-34]	A partir da amônia [35-37]	A partir de sais de nitrônio [38-40]	A partir da uréia [37, 41-42]
<b>Material de Partida</b>	Uretano	Sulfamato	Amônia	Sais de Nitrônio	Ureia
<b>Custo</b>	Alto	Baixo	Alto	Alto	Baixo
<b>Periculosidade</b>	Alta	Moderada	Alta	Baixa	Alta
<b>Temperatura de Nitração</b>	-	~ -40°C	~ -80°C	~ -40	-
<b>Número de etapas</b>	-	2	1	2	2
<b>Tempo global de reação</b>	-	~ 3700 min	~ 200min	~ 180 min	-
<b>Rendimento</b>	~ 60%	~ 75%	~ 16%	~ 90%	~ 64%

A partir da Tabela 2 é possível perceber que a escolha da rota de síntese deve buscar um equilíbrio entre baixo custo, baixa periculosidade e alto rendimento.

Neste trabalho, será abordada a síntese a partir do sulfamato de potássio, em que a nitração do sulfamato pode ser realizada sem solventes orgânicos, porém deve ocorrer em um meio altamente ácido, o que pode ocasionar a decomposição da dinitramida quando não são escolhidos os parâmetros ideais [43].

## 1.6 Química Computacional

A química é considerada uma ciência experimental, porém, com o desenvolvimento da química teórica tornou-se possível a análise e a interpretação de dados que muitas vezes não são possíveis de serem obtidos experimentalmente. Nas últimas décadas, a combinação entre ciência e tecnologia tem promovido grandes mudanças que possibilitaram a aceleração do desenvolvimento de ambas. Com o acesso aos computadores, foi possível investigar as propriedades de modelos teóricos mais completos, realizando cálculos mais acurados para modelos aceitos. A maturidade do campo da química computacional foi reconhecida em 1998 com o prêmio Nobel concedido a John Pople e Walter Kohn em 1998, destacando a importância desses avanços na química, devido suas contribuições para o desenvolvimento de técnicas computacionais para a compreensão de estruturas moleculares e de reatividade [44–46].

A utilização de simulações computacionais é uma maneira de aperfeiçoar o entendimento sobre fenômenos químicos tanto ao nível macroscópico quanto microscópico. Empregar práticas computacionais de química permite observar propriedades e processos difíceis ou até mesmo impossíveis de serem simulados em laboratório [44-45]. Neste trabalho, a química quântica computacional será aplicada como uma forma de análise complementar, para avaliar a interação do produto com o solvente e os modos vibracionais de moléculas.

## 1.7 Objetivo e organização do trabalho

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo a otimização da síntese de intermediários para a produção do oxidante dinitramida de amônio (ADN) aplicado a propulsão química de motores foguete, buscando sempre o maior rendimento e menor periculosidade. Com foco em primeiro lugar na revisão bibliográfica da síntese do ADN a partir do sulfamato de potássio e em segundo lugar na caracterização do intermediário sulfamato de potássio. Para tal, estudou-se a influência de alguns parâmetros físico-químicos, como por exemplo: influência do solvente utilizado na produção de sulfamato de potássio, temperatura de processamento, tempo de síntese, rotação, proporção molar e concentração de ácido nítrico.

Para obter o produto final (ADN) relacionado a este projeto é necessário sintetizar dois intermediários: o sulfamato de potássio e a dinitramida de potássio. Ambos possuem várias etapas e possibilidades de produção e por conta disso, foram estudados separadamente. Neste contexto, o desafio é encontrar um equilíbrio ideal em termos de rendimento, consumo energético, complexidade da montagem experimental, custo dos reagentes e nível de periculosidade para realização da síntese. Complementando os estudos experimentais, também

foram realizados cálculos computacionais de química quântica molecular para avaliar algumas propriedades moleculares dos intermediários.

A dissertação foi organizada da seguinte forma: o primeiro capítulo refere-se à contextualização, motivação e os objetivos gerais do trabalho. O segundo capítulo reúne as principais metodologias e estudos que serviram como base no desenvolvimento deste projeto. No terceiro capítulo são apresentados os materiais e montagens experimentais utilizados no trabalho além das especificações e caracterizações físico-químicas do produto obtido em cada etapa de síntese. No quarto capítulo são mostrados os principais resultados relacionados aos objetivos propostos no trabalho, com foco na etapa I (síntese do sulfamato de potássio), correspondente à síntese e caracterização do sulfamato de potássio. O quinto capítulo reúne as principais conclusões obtidas neste estudo, seguido das possibilidades para trabalhos futuros e, por fim, a lista de referências bibliográficas. O anexo A contém os resultados preliminares da etapa II (síntese da dinitramida de potássio), correspondente à síntese e caracterização da dinitramida de potássio (KDN). Os anexos B e C referem-se a detalhes do estudo computacional do sulfamato de potássio. Por fim, o anexo D contém os trabalhos desenvolvidos e publicados no período do mestrado.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

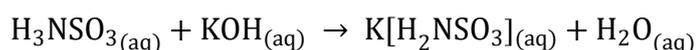
Este projeto apresentará a rota de síntese e otimização do oxidante ADN sintetizado a partir do sulfamato de potássio, cada etapa do processo foi estudada detalhadamente e a Figura 6 exemplifica cada uma delas.



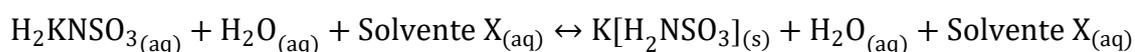
Figura 6 – Etapas para a síntese do ADN (elaborado pela autora).

### 2.1 Síntese do sulfamato de potássio

O sulfamato de potássio foi obtido a partir da neutralização do ácido sulfâmico pelo hidróxido de potássio, a partir da reação (Equação 4 e Equação 5) de síntese realizada. O ácido sulfâmico ( $\text{H}_3\text{NSO}_3$ ), que libera no meio íons  $\text{H}^+$ , adicionado à base de hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ), que libera ânions  $\text{OH}^-$ , forma o sal de sulfamato de potássio e água. Os cátions do ácido se unem aos ânions da base e com isso formam-se as moléculas de água, já o sal é formado pela união do ânion do ácido com o cátion da base como ilustrado pela Figura 7 [47-48].



Equação 4 – Reação de neutralização entre ácido sulfâmico e hidróxido de potássio.



Equação 5 – Reação de precipitação do sulfamato de potássio.

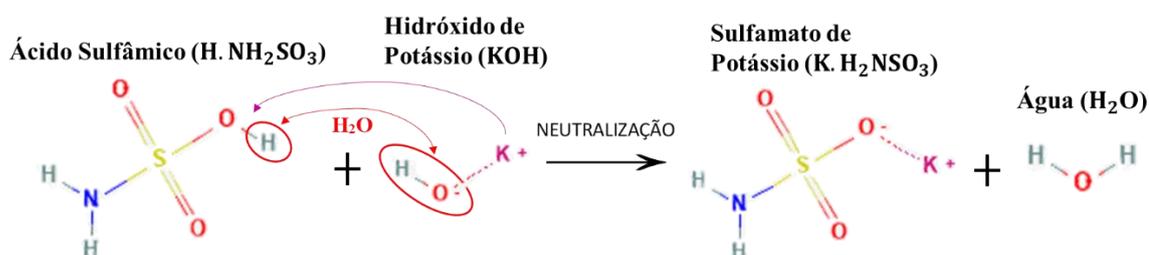


Figura 7– Esquema simplificado da reação de neutralização (elaborado pela autora).

Após a neutralização, ou seja, depois de adicionar a solução hidróxido de potássio na solução de ácido sulfâmico até que o meio atinja o pH igual a 7,0, um solvente X (acetona ou metanol ou etanol ou isopropanol ou metanol + isopropanol 1:1 ou água) foi adicionado para que ocorresse a precipitação do sulfamato de potássio como ilustrado na Figura 8. Antes da adição desse solvente, os íons do sal são atraídos pelas moléculas de água, solubilizando o sal na água.

Quando o solvente X foi adicionado, o sal começa a precipitar no fundo do recipiente. Isso ocorre pois o solvente forma ligações de hidrogênio com a água (que é uma ligação mais forte do que as forças dipolo-dipolo entre a água e o sal). Dessa maneira, as moléculas de água que antes estavam interagindo com o sal passam a interagir com as moléculas do solvente X levando a precipitação do sal [47-48].

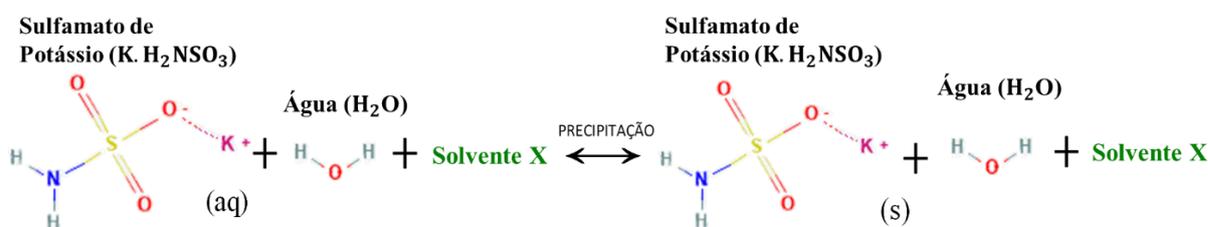
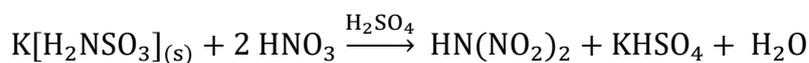


Figura 8 – Esquema simplificado da reação de precipitação (elaborado pela autora).

## 2.2 Nitração do sulfamato de potássio

A reação de nitração (Equação 6) é uma reação orgânica de substituição em que um ou mais átomos de hidrogênio do composto é substituído por um grupo nitro do ácido nítrico conforme ilustrado pela Figura 9 [48-49].



Equação 6 - Reação de nitração do sulfamato de potássio.

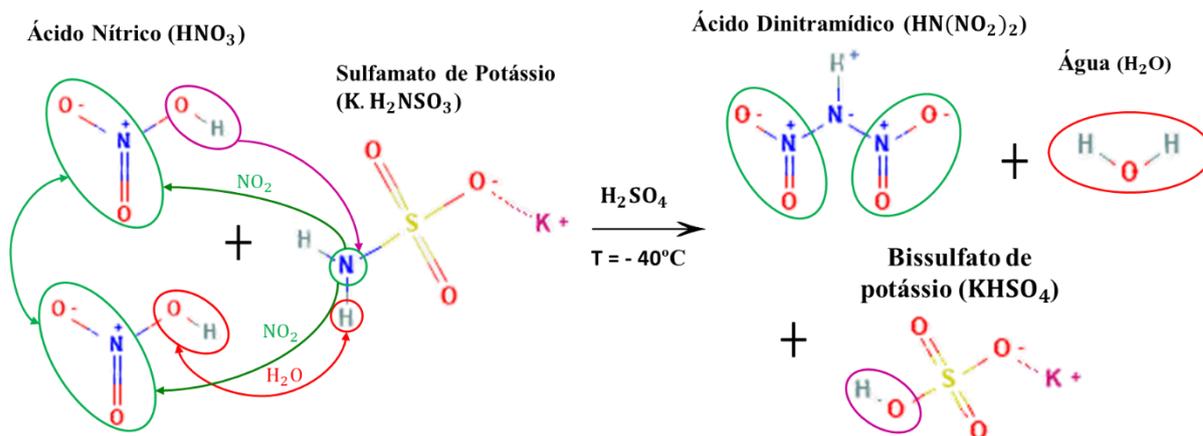


Figura 9 – Esquema simplificado da reação de nitração (elaborado pela autora).

O rendimento da nitração pode variar dependendo das matérias-primas aplicadas, a temperatura da reação e o agente nitrante utilizado [50-53].

### Efeito da temperatura

De acordo com a literatura, a nitração do sulfamato de potássio deve ser conduzida em temperaturas mais baixas do que  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  pois o ácido dinitramídico (HDN), que é o intermediário do produto gerado é muito instável mesmo a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e se decompõe facilmente em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) em temperaturas mais altas [51].

Golofit *et al.* (2013) realizou ensaios (com tempo total de 40 minutos) para determinar a temperatura ideal da nitração, resumidos na Tabela 3, observando que durante o processo ocorrem duas reações exotérmicas competitivas, a reação de nitração do sulfamato de potássio e a decomposição do produto formado [54].

Tabela 3 – Comparativo entre as temperaturas de nitração do sulfamato de potássio.

Temperatura de nitração	Decomposição do produto	Maior rendimento
$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	Sim	Após conclusão da adição do reagente
$-30\text{ }^{\circ}\text{C}$	Sim	Após 15 min de condicionamento
$-40\text{ }^{\circ}\text{C}$	Não	Após 25 min de condicionamento
$-50\text{ }^{\circ}\text{C}$	Sim*	Após 35 min de condicionamento

Sob condições de nitração abaixo do ideal, ocorreu a decomposição exotérmica e formação de gás [54]. Segundo Golofit *et al.* (2013), ao utilizar a temperatura de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a reação de nitração ocorreu rapidamente, porém o produto também passou por rápida decomposição; a

-30 °C, ocorreu a decomposição definitiva do produto; a -40°C nenhuma decomposição do produto foi verificada, já na temperatura de -50°C o produto formado é estável, no entanto o rendimento observado é muito menor devido à alta viscosidade da mistura de reação (que prejudica a troca de calor entre a parte externa e interna do próprio meio reacional), o que causou o superaquecimento no local da mistura de reação e uma decomposição acelerada do produto [54].

A partir dos dados discutidos acima fica evidente que o controle sobre a temperatura de reação e o procedimento de reação deve ser mantido para realizar o nitração com segurança e bom rendimento. Além disso, é possível dizer que a temperatura ideal para realizar a reação de nitração do sulfamato de potássio deve estar entre -30 °C e -50 °C [51, 54].

### **Efeito do agente nitrante**

Para diversos processos industriais de nitração, o primeiro passo na sequência de nitração é a reação entre as moléculas a serem nitradas (neste caso a molécula de sulfamato de potássio) e um íon nitrônio ( $\text{NO}_2^+$ ). Misturas concentradas de ácidos nítrico e sulfúrico (nomeada mistura sulfonítrica) são amplamente empregadas, pois, para produzir íons nitrônio é necessário promover a ionização do ácido nítrico e neste caso o ácido sulfúrico é o ácido forte geralmente utilizado [55-57].

Visto que o rendimento da reação de nitração está diretamente relacionado à quantidade de íons nitrônio no meio, é necessário caracterizar melhor o comportamento do sistema para prever a concentração de equilíbrio dos ácidos não dissociados e das espécies iônicas decorrentes de sua dissociação. Ou seja, em um meio reacional contendo  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e água, conforme a Equação 6, é necessário garantir que a quantidade de íons nitrônio liberados neste meio seja suficiente para reação de nitração ocorra efetivamente e para isso é necessário analisar a concentração molar da mistura [55-57].

Edwards *et al.* (1994) demonstrou, por meio de um estudo espectroscópico Raman, que quando a concentração molar de água está acima de 50% não há detecção de íons nitrônio no sistema ternário  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  a 293 K. Sendo assim, foi feita uma análise, conforme a Tabela 4, para determinar qual a proporção entre ácidos (utilizando os reagentes disponíveis no laboratório, ou seja, ácido sulfúrico 98% e ácido nítrico 65%) seria eficaz para realizar a reação de nitração proposta. Tal análise foi comparada com o diagrama ternário de Edwards *et al.* (1994), conforme a Figura 10 [56].

Tabela 4 – Dados para análise da concentração molar dos ácidos sulfúrico e nítrico a partir dos reagentes disponíveis no laboratório ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ -98%/ $\text{HNO}_3$ -65%), em diferentes proporções volumétricas.

<b>Análise da mistura sulfonítrica - Proporção 1:1</b>				
<b>Componentes</b>	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (98%)	$\text{HNO}_3$ (65%)	$\text{H}_2\text{O}$	Total
<b>Volume (mL)</b>	15	15	-	30
<b>Fração molar (%)</b>	29,33	23,37	47,31	100,00
<b>Análise da mistura sulfonítrica - Proporção 2:1</b>				
<b>Componentes</b>	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (98%)	$\text{HNO}_3$ (65%)	$\text{H}_2\text{O}$	Total
<b>Volume (mL)</b>	20	10	-	30
<b>Fração molar (%)</b>	44,24	17,62	38,14	100,00
<b>Análise da mistura sulfonítrica - Proporção 3:1</b>				
<b>Componentes</b>	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (98%)	$\text{HNO}_3$ (65%)	$\text{H}_2\text{O}$	Total
<b>Volume (mL)</b>	22,5	7,5	-	30
<b>Fração molar (%)</b>	53,27	14,15	32,59	100,00
<b>Análise da mistura sulfonítrica - Proporção 4:1</b>				
<b>Componentes</b>	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (98%)	$\text{HNO}_3$ (65%)	$\text{H}_2\text{O}$	Total
<b>Volume (mL)</b>	24	6	-	30
<b>Fração molar (%)</b>	59,32	11,81	28,87	100,00
<b>Análise da mistura sulfonítrica - Proporção 5:1</b>				
<b>Componentes</b>	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (98%)	$\text{HNO}_3$ (65%)	$\text{H}_2\text{O}$	Total
<b>Volume (mL)</b>	25	5	-	30
<b>Fração molar (%)</b>	63,66	10,14	26,20	100,00
<b>Análise da mistura sulfonítrica - Proporção 10:1</b>				
<b>Componentes</b>	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (98%)	$\text{HNO}_3$ (65%)	$\text{H}_2\text{O}$	Total
<b>Volume (mL)</b>	27,27	2,73	-	30
<b>Fração molar (%)</b>	74,57	5,94	19,49	100,00

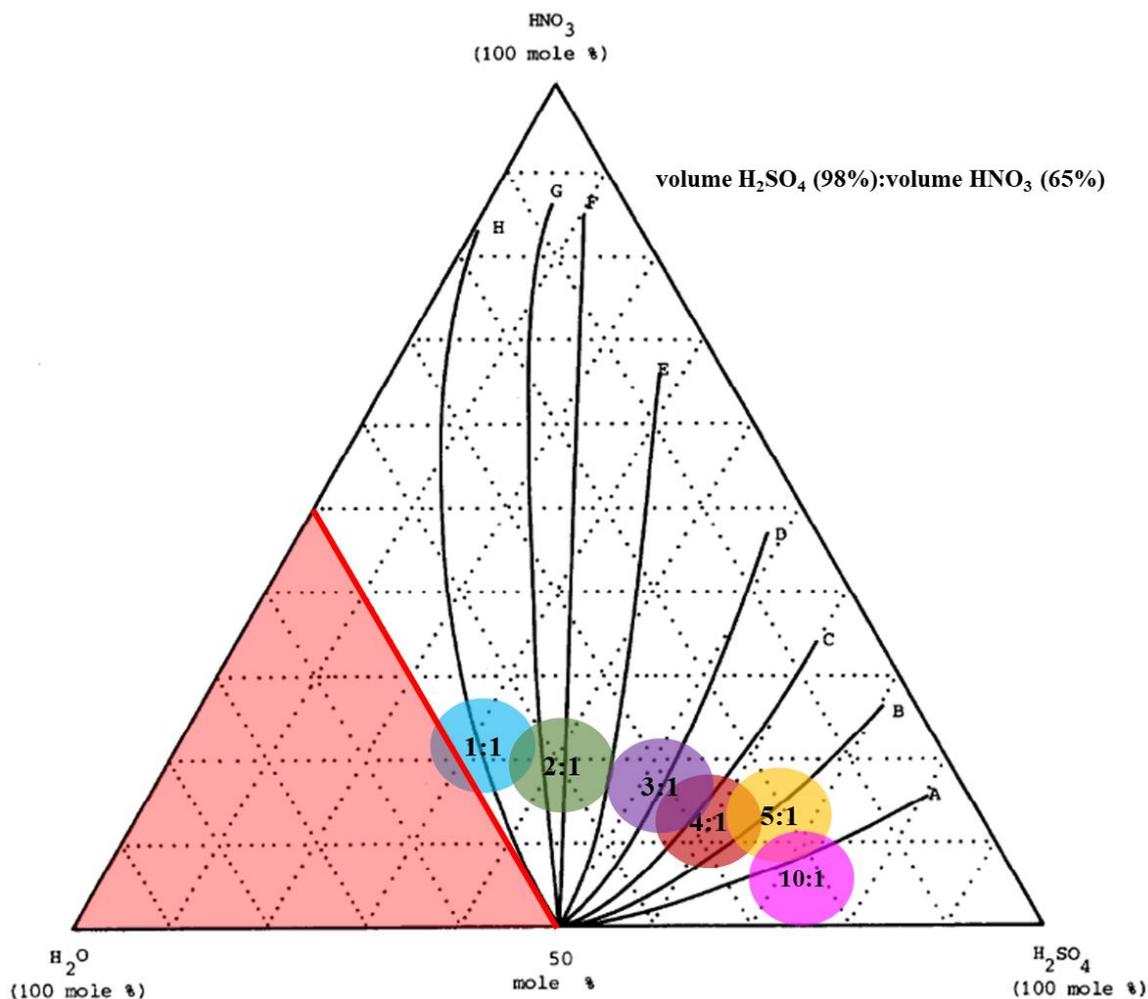


Figura 10 – Análise da proporção molar de ácidos sulfúrico (98%) e nítrico (65%) necessária para a maior liberação de íons nitrônio ( $\text{NO}_2^+$ ) a partir do diagrama ternário  $\text{HNO}_3$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  a 293 K adaptado de Edwards *et al.* (1994), onde as linhas sólidas indicam dissociação de  $\text{HNO}_3$  em  $\text{NO}_2^+$ ; A, 100%; B, 80%; C, 60%; D, 40%; E, 20%; F, 10%; G, 5%; H 0% e os círculos representam a fração molar da mistura sulfonítrica [56]. O íon nitrônio não é formado na região em vermelho.

Conforme ilustra a Figura 10, a rigor, quanto maior a proporção de ácido sulfúrico e/ou menor a proporção de água no meio mais íons nitrônio serão dissociados. Tal parâmetro é de suma importância para as etapas seguintes do projeto e servirá como base para os procedimentos experimentais descritos posteriormente. Para avaliar a viabilidade de realizar a nitração com ácido nítrico concentrado ao invés do ácido nítrico fumegante, como a maioria das referências indica, foi feita uma análise descrita na Tabela 5 para avaliar qual seria a proporção entre ácidos

se fosse utilizado o ácido nítrico fumegante. Em seguida essa análise foi novamente comparada com o diagrama ternário de Edwards *et al.* (1994), conforme a Figura 11 [56].

Tabela 5 - Dados para análise da concentração molar dos ácidos sulfúrico e nítrico a partir dos reagentes disponíveis no laboratório (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-98%/HNO<sub>3</sub>-97%), em diferentes proporções volumétricas.

<b>Análise da mistura sulfonítrica - Proporção 1:1</b>				
<b>Componentes</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98%)	HNO <sub>3</sub> (97%)	H <sub>2</sub> O	Total
<b>Volume (mL)</b>	15	15	-	30
<b>Fração molar (%)</b>	39,66	50,47	9,87	100,00
<b>Análise da mistura sulfonítrica - Proporção 2:1</b>				
<b>Componentes</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98%)	HNO <sub>3</sub> (97%)	H <sub>2</sub> O	Total
<b>Volume (mL)</b>	20	10	-	30
<b>Fração molar (%)</b>	55,05	35,03	9,91	100,00
<b>Análise da mistura sulfonítrica - Proporção 3:1</b>				
<b>Componentes</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98%)	HNO <sub>3</sub> (97%)	H <sub>2</sub> O	Total
<b>Volume (mL)</b>	22,5	7,5	-	30
<b>Fração molar (%)</b>	63,24	26,83	9,94	100,00
<b>Análise da mistura sulfonítrica - Proporção 4:1</b>				
<b>Componentes</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98%)	HNO <sub>3</sub> (97%)	H <sub>2</sub> O	Total
<b>Volume (mL)</b>	24	6	-	30
<b>Fração molar (%)</b>	68,31	21,74	9,95	100,00
<b>Análise da mistura sulfonítrica - Proporção 5:1</b>				
<b>Componentes</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98%)	HNO <sub>3</sub> (97%)	H <sub>2</sub> O	Total
<b>Volume (mL)</b>	25	5	-	30
<b>Fração molar (%)</b>	71,77	18,27	9,96	100,00
<b>Análise da mistura sulfonítrica - Proporção 10:1</b>				
<b>Componentes</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98%)	HNO <sub>3</sub> (97%)	H <sub>2</sub> O	Total
<b>Volume (mL)</b>	27,27	2,73	-	30
<b>Fração molar (%)</b>	79,85	10,17	9,98	100,00

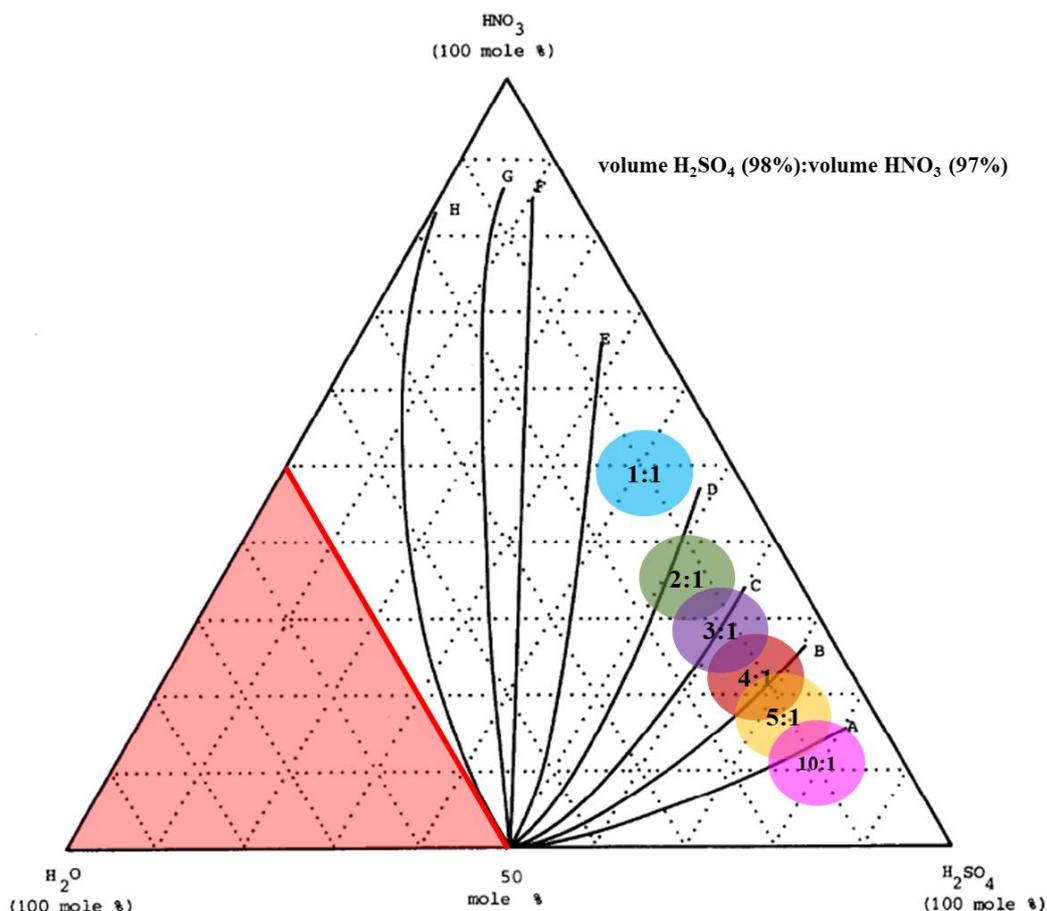


Figura 11 - Análise da proporção molar de ácidos sulfúrico (98%) e nítrico (97%) necessária para a maior liberação de íons nitrônio ( $\text{NO}_2^+$ ) a partir do diagrama ternário  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  a 293 K adaptado de Edwards *et al.* (1994), onde as linhas sólidas indicam dissociação de  $\text{HNO}_3$  em  $\text{NO}_2^+$ ; A, 100%; B, 80%; C, 60%; D, 40%; E, 20%; F, 10%; G, 5%; H 0% e os círculos representam a fração molar da mistura sulfonítrica [56]. O íon nitrônio não é formado na região à esquerda da linha vermelha.

Como ilustra a Figura 11, reforça-se o que foi dito anteriormente, quanto maior a proporção de ácido sulfúrico e/ou menor a proporção de água no meio mais íons nitrônio são dissociados. Comparando as Figura 10 e Figura 11 é possível observar uma semelhança entre as proporções molares e a dissociação de  $\text{HNO}_3$  em  $\text{NO}_2^+$  independente de qual tipo de ácido nítrico for utilizado, o que reforça a ideia de que teoricamente é possível realizar a nitratação utilizando o ácido nítrico concentrado.

Desta forma, foram comparadas as proporções molares de quatro autores diferentes, e em seguida essas proporções foram convertidas para utilização dos reagentes disponíveis em laboratório. Ou seja, a partir dos dados encontrados na literatura, analisou-se qual seria a região

com mesma proporção molar (com concentração diferente daquela utilizada no artigo) conforme a Tabela 6 [53-54, 58].

Tabela 6 – Comparação das porcentagens molares da mistura sulfonítrica utilizadas nas referências.

<b>Autor</b>	<b>Porcentagem molar de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (%)</b>	<b>Porcentagem molar de HNO<sub>3</sub> (%)</b>	<b>Porcentagem molar de H<sub>2</sub>O (%)</b>
Kim et al.(2016) [53]	73,51	6,35	20,14
Kumar et al.(2020) [58]	13,41	29,50	57,09
Golofit et al.(2013) [54]	59,68	11,67	28,64
Sugie et al. (2015) HNO <sub>3</sub> fumegante [51]	20,31	66,65	13,04
Sugie et al. (2015) HNO <sub>3</sub> concentrado [51]	13,28	25,61	61,12

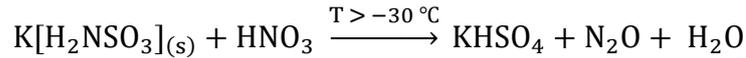
A partir dos dados da Tabela 6 é possível perceber que não seria possível seguir a mesma proporção molar de Kumar *et al.* (2020) com os reagentes disponíveis em laboratório (com HNO<sub>3</sub> concentrado) visto que a porcentagem molar de água presente na mistura sulfonítrica é superior a 50%, o que inviabiliza a detecção de íons nitrônio no sistema [56].

Comparando todos os dados analisados foi possível desenvolver um estudo em que os íons nitrônio presentes na mistura sulfonítrica fossem, teoricamente, suficientes para realizar a nitração do sulfamato de potássio. Tal análise é primordial para o trabalho, tendo em vista a limitação dos reagentes disponíveis em laboratório assim como o perigo envolvido nesta rota de síntese.

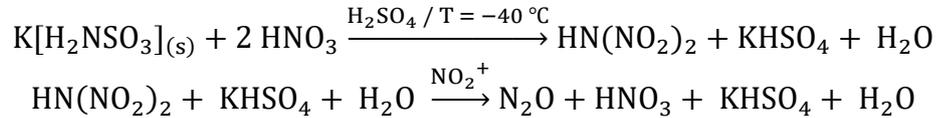
### **Mecanismos de reação**

Considerando que o processo de nitração do sulfamato de potássio envolve reações complexas, com vários mecanismos de reação possíveis, neste tópico serão abordados prováveis caminhos reacionais. Não vamos abordar detalhes minuciosos do mecanismo de reação, apenas possíveis caminhos reacionais que devem ocorrer.

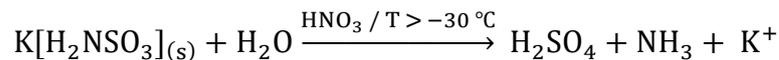
Segundo Sugie *et al.* (2015) o sulfamato de potássio pode sofrer diferentes tipos de decomposição em meio ácido conforme as Equação 7, Equação 8 e Equação 9 [51].



Equação 7 – Reação de decomposição do sulfamato de potássio.



Equação 8 – Reação de decomposição do produto, ácido dinitramídico, logo após a nitração.



Equação 9 – Reação de hidrólise do sulfamato de potássio em meio ácido.

Na Equação 7 o sulfamato de potássio sofre decomposição direta em bissulfato de potássio ( $\text{KHSO}_4$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  e óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), na presença de  $\text{HNO}_3$  (Figura 12). Já na Equação 8 o sulfamato de potássio se decompõe em  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{HNO}_3$  após formar HDN (Figura 13). De acordo com Sugie *et al.* (2015) esses dois mecanismos de decomposição ocorrem simultaneamente, porém a densidade do  $\text{HNO}_3$  afeta a contribuição de cada mecanismo para o processo de decomposição. Utilizando  $\text{HNO}_3$  de alta densidade ( $\rho = 1,52 \text{ g/mL}$  – ácido nítrico fumegante), a decomposição após nitração (Equação 8) é mais provável de ocorrer, enquanto o uso de  $\text{HNO}_3$  de baixa densidade ( $\rho = 1,42 \text{ g/mL}$  – ácido nítrico concentrado) dificulta que o ácido dinitramídico seja formado [51].

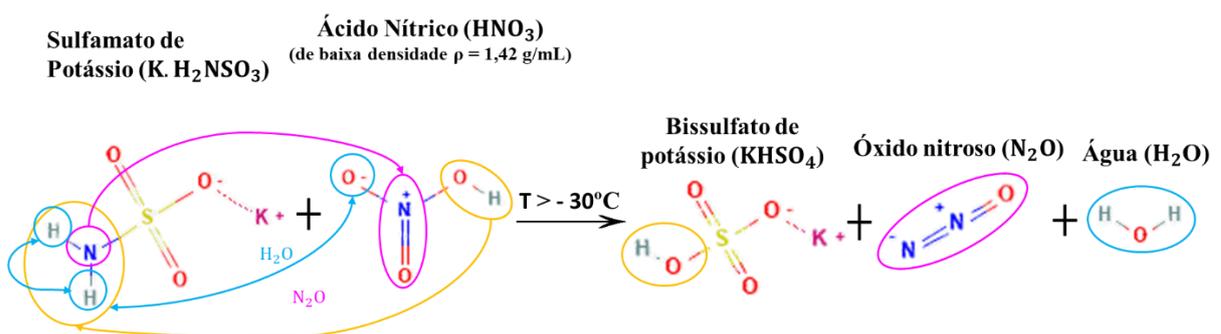


Figura 12 – Esquema simplificado da decomposição do sulfamato de potássio em  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2\text{O}$  (elaborado pela autora).

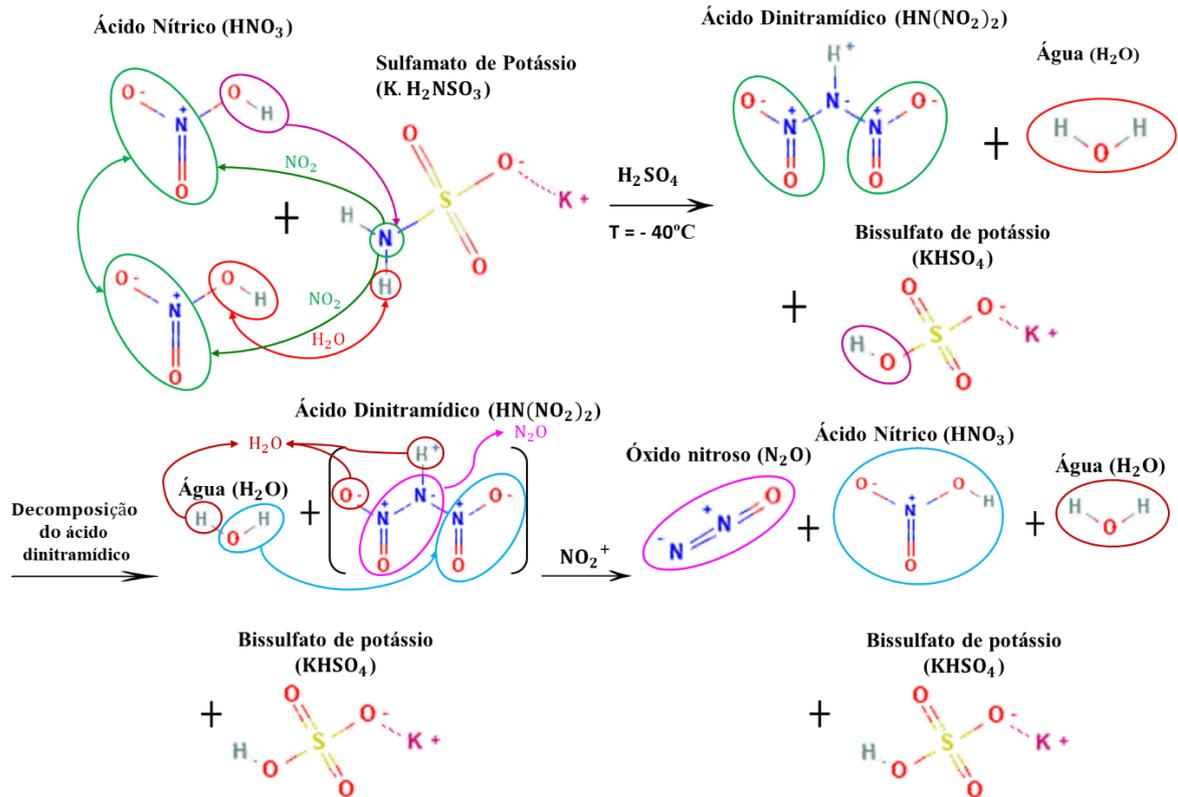


Figura 13 – Esquema simplificado da decomposição do ácido dinitramídico (elaborado pela autora).

Além da decomposição durante o processo de nitração discutido acima, vale ressaltar que também pode ocorrer simultaneamente, a hidrólise do sulfamato de potássio conforme ilustrado na Equação 9. Tal processo pode ocorrer lentamente na presença de um ácido, inclusive sob as condições associadas a reação de nitração (Figura 14). A presença de íons de hidrogênio é necessária para a hidrólise do íon sulfamato e tendo em vista que soluções com menor densidade de  $\text{HNO}_3$  tem maior concentração de  $\text{H}_2\text{O}$  e, portanto, o calor de hidratação produzido pela combinação deste  $\text{H}_2\text{O}$  com o meio ácido é maior. Além disso, a alta temperatura pode favorecer o processo de hidrólise pois promove a decomposição do sulfamato de potássio em  $\text{HNO}_3$  [48, 59].

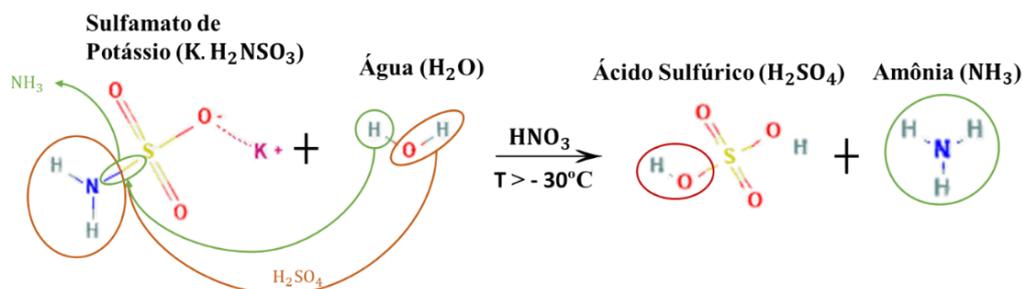


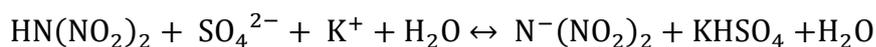
Figura 14 – Esquema simplificado da reação de hidrólise do sulfamato de potássio (elaborado pela autora).

Dessa maneira, com relação ao agente nitrante da reação, é necessária uma baixa concentração molar de água caso contrário ocorre a inibição tanto a nitração do sulfamato quanto sua decomposição pelo  $\text{HNO}_3$ , devido à inibição da geração de  $\text{NO}_2^+$ , e o aumento da hidrólise do sulfamato de potássio [48].

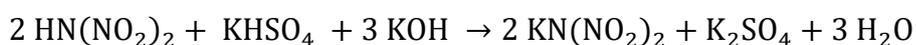
Com base nesse conjunto de informações é possível estipular uma condição ideal para a reação de nitração, analisando o que foi discutido acima pode-se dizer que é possível fazer a nitração do sulfamato de potássio utilizando uma mistura sulfonítrica com ácido nítrico concentrado, na proporção molar 2:1 ou 4:1 (conforme Figura 10) em uma temperatura ideal entre  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  e  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.3 Reação de neutralização e obtenção da dinitramida de potássio (KDN)

Dando continuidade ao processo, após a nitração foi realizada a neutralização (Equação 10 e Equação 11) com hidróxido de potássio até que a solução se tornasse ligeiramente básica ( $\text{pH} = 8$ ), com a finalidade de deslocar o equilíbrio para a formação dos produtos, conforme as Figura 15 e Figura 16 [53-54, 58].



Equação 10 – Dissociação do produto da nitração.



Equação 11 – Reação de neutralização e obtenção do intermediário KDN.

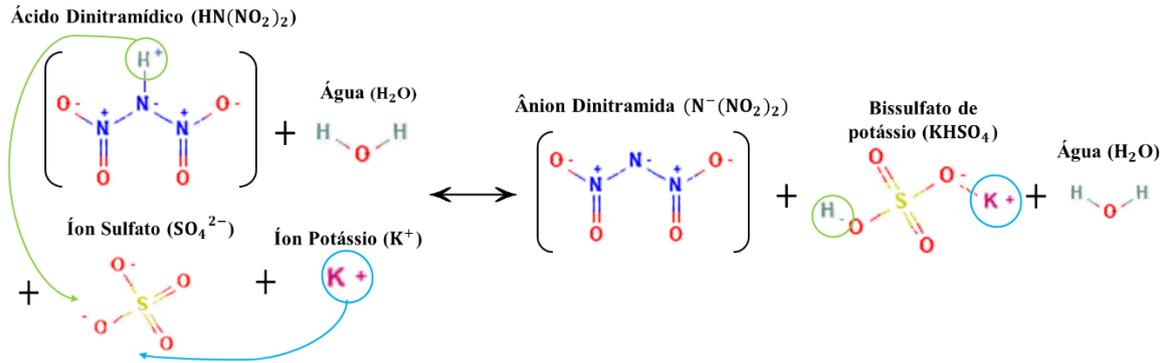


Figura 15 – Esquema simplificado da dissociação do produto da nitração (elaborado pela autora).

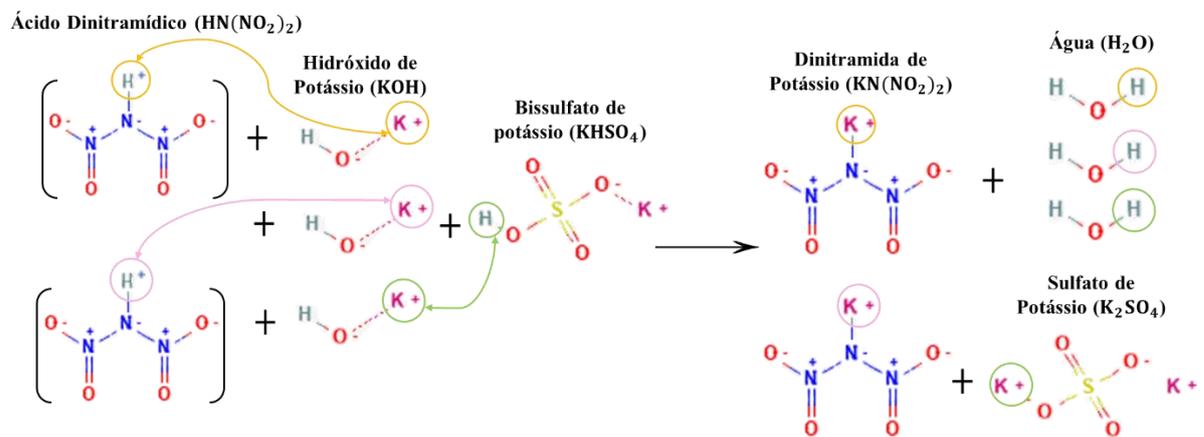


Figura 16 – Esquema simplificado da reação de neutralização e obtenção da dinitramida de potássio.

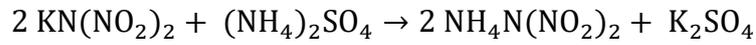
O ácido dinitramídico ( $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ ), que libera no meio cátions  $\text{H}^+$ , adicionado à base de hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ), que libera ânions  $\text{OH}^-$ , forma o sal de dinitramida de potássio e água. Os cátions do ácido se unem aos ânions da base e com isso formam-se as moléculas de água, já o sal é formado pela união do ânion do ácido com o cátion da base como ilustrado pela Figura 16 [46-47, 58].

Após a reação foram realizados processos de filtração, lavagem e secagem para se obter isoladamente a dinitramida de potássio ( $\text{KDN}$ ) utilizada posteriormente na síntese do produto final ( $\text{ADN}$ ) [58].

## 2.4 Reação de síntese da dinitramida de amônio ( $\text{ADN}$ )

Finalmente, para obter o  $\text{ADN}$  é realizado um processo de substituição de cátions onde

o potássio é substituído pelo grupo amônio. Por meio da reação (Equação 12) entre a dinitramida de potássio e sulfato de amônio é obtida a dinitramida de amônio e sulfato de potássio, conforme a Figura 17 [53-54].



Equação 12 - Reação de síntese do ADN.

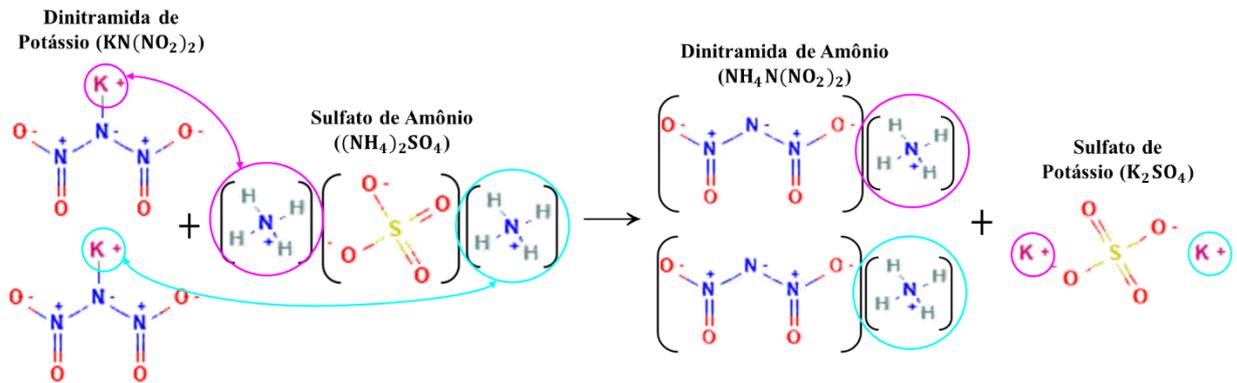


Figura 17 – Esquema simplificado da reação de síntese da dinitramida de amônio (elaborado pela autora).

Como ilustrado pela Figura 17, a reação de síntese da dinitramida de amônio refere-se a uma reação de dupla troca, ou metátese, em que duas substâncias compostas (dinitramida de potássio e sulfato de amônio) reagem originando outras duas substâncias compostas (dinitramida de amônio e sulfato de potássio) [46-47].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os materiais, os detalhes operacionais e montagens experimentais das principais técnicas usadas no presente trabalho. As informações sobre os materiais empregados são apresentadas nas seções referentes às técnicas nos quais estes foram utilizados. Tendo em vista que para obter o ADN é necessário sintetizar dois intermediários, o sulfamato de potássio e a dinitramida de potássio, o trabalho foi dividido em duas etapas: 1) síntese do sulfamato de potássio e 2) síntese do KDN.

#### 3.1 Etapa 1 - Síntese do Sulfamato de potássio

##### 3.1.1 Materiais

Para a síntese do sulfamato de potássio foram utilizados os seguintes reagentes: ácido sulfâmico (SYNTH, lote 27596), hidróxido de potássio (Vetec, lote 0906208; Cinética Química, lote 0799), água destilada, acetona (Neon, lote 43868), etanol (Neon, lote 49291), metanol (Vetec, lote 0706982), isopropanol (Neon, lote 46270). Já os equipamentos utilizados foram: agitador mecânico (Fisatom, modelo 721), medidor de pH de bolso (AKSO, modelo AK90), bomba para vácuo (Edwards, modelo E-Lab 2), estufa (Fanem, modelo 315 SE), rotavapor (Buchi, modelo R-124) e resfriador para destilação (Buchi modelo F114).

##### 3.1.2 Procedimento experimental

A metodologia de síntese seguiu o processo descrito por Wooram e colaboradores (2017), a partir da neutralização do ácido sulfâmico com hidróxido de potássio conforme Figura 18 [53].

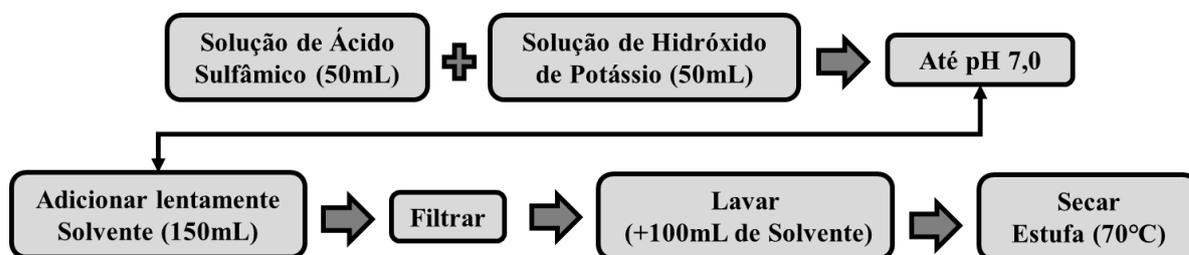


Figura 18 – Fluxograma do passo a passo do processo de síntese do sulfamato de potássio conforme descrito por Wooram e colaboradores.

Primeiramente, 35g de ácido sulfâmico foi suspenso em 50mL de água destilada em um béquer à temperatura ambiente e em seguida o agitador mecânico foi ligado a uma velocidade de rotação relativamente baixa, conforme o esquema da Figura 19. Em seguida, uma solução de hidróxido de potássio, que foi preparada através da dissolução de 24g de hidróxido de potássio em 50mL de água, foi vagarosamente adicionada até que a solução atingisse o pH 7,0.

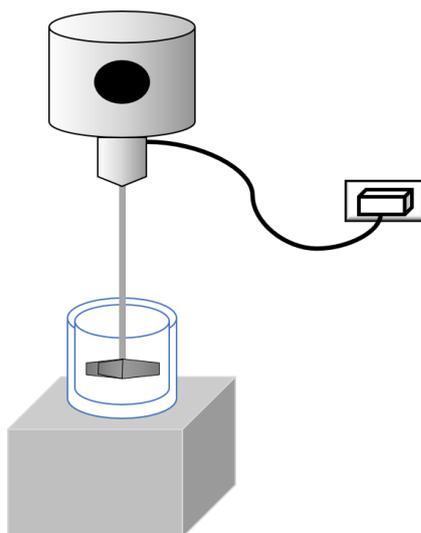


Figura 19 – Esquema de montagem experimental para a síntese do sulfamato de potássio (elaborado pela autora).

A fim de que houvesse a precipitação do sal de sulfamato de potássio formado, 150mL de acetona foi lentamente adicionada à solução. O sal precipitado foi então filtrado a vácuo usando um papel filtro, conforme Figura 20 e em seguida lavado com 100mL de acetona e por fim seco na estufa a 70°C por 24 horas.

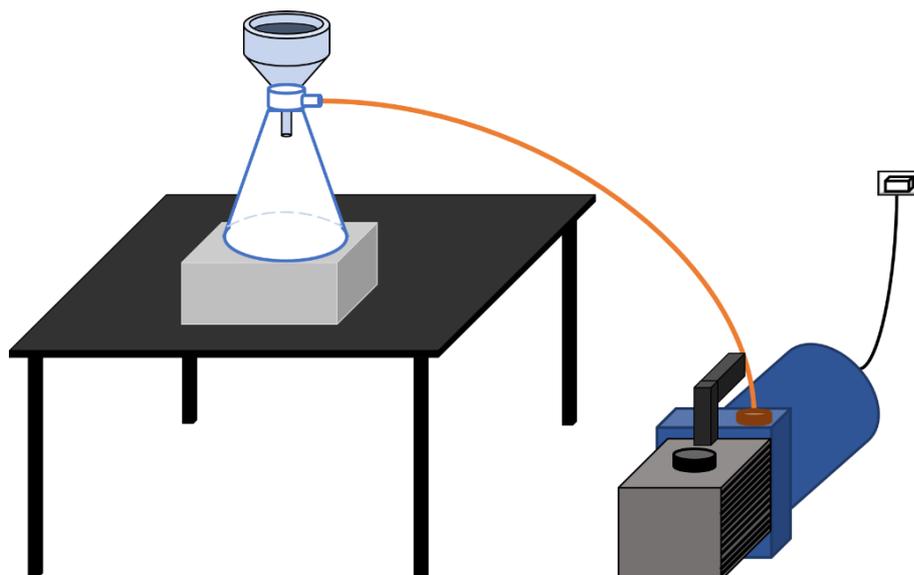


Figura 20 – Esquema de montagem experimental para a filtração (elaborado pela autora).

Partindo do mesmo processo de preparo, outros solventes foram testados para a precipitação e lavagem do sulfamato de potássio sendo eles: etanol, metanol, isopropanol, e uma mistura de isopropanol + metanol (1:1).

Além destes, também foi obtido uma amostra de sulfamato de potássio sem a adição de solvente, ou seja, ao invés de precipitar o sal, a água foi retirada do meio com o auxílio de um rota- evaporador conforme a Figura 21.

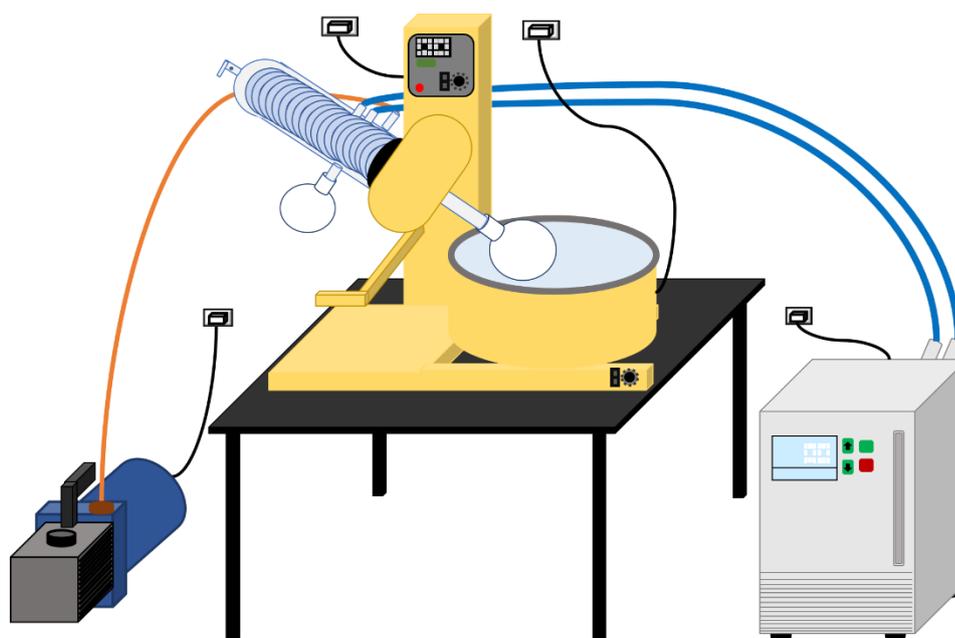


Figura 21 - Esquema de montagem experimental para a secagem da amostra (elaborado pela autora).

A Figura 22 ilustra, por meio de fluxograma, as técnicas de caracterização utilizadas na etapa 1 referente a síntese do sulfamato de potássio, seja quantitativa ou qualitativa.

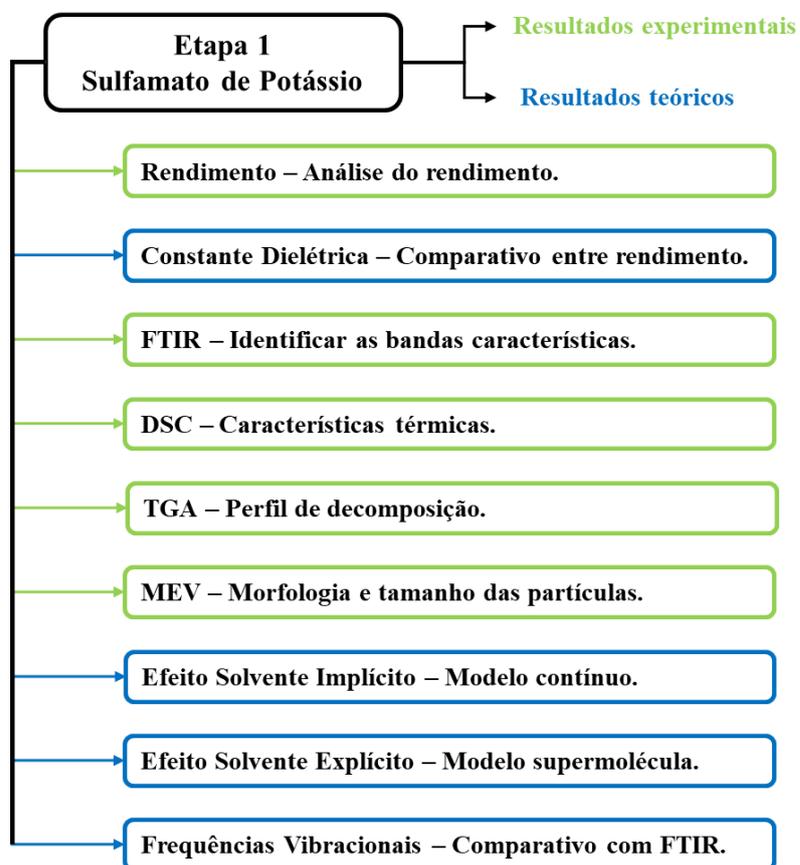


Figura 22 – Fluxograma com as técnicas de caracterização da etapa 1 do trabalho (elaborado pela autora).

### 3.2 Etapa 2 - Síntese do KDN a partir do Sulfamato de Potássio

O presente trabalho teve foco na etapa I, referente à síntese e caracterização do sulfamato de potássio. As informações referentes aos materiais e métodos bem como os resultados preliminares da etapa 2 se encontram no anexo A.

### 3.3 Métodos de Caracterização

#### 3.3.1 Detalhes Computacionais

Para calcular a interação entre o substrato (sulfamato de potássio) e os solventes utilizados na síntese foram realizados cálculos computacionais em que foram avaliados os valores das propriedades termodinâmicas previstas, como a entalpia e a energia livre de Gibbs. Efeitos do solvente implícito e explícito foram investigados. Todos os cálculos foram realizados com o pacote computacional Gaussian G09 [60]. Os modelos de sulfamato de potássio, água, metanol, etanol, acetona e isopropanol foram calculados dentro da aproximação M062X [61] e com o conjunto de base Def2-SVP [62-63]. Para calcular o efeito solvente nestas moléculas foi utilizado o campo de reação autoconsistente (SCRF, do inglês *self-consistent reaction field*) [64-66], colocando a molécula de soluto (sulfamato de potássio) em uma cavidade envolta por um campo de reação do solvente, descrito pelo modelo do contínuo polarizável, como mostrado na Figura 23.

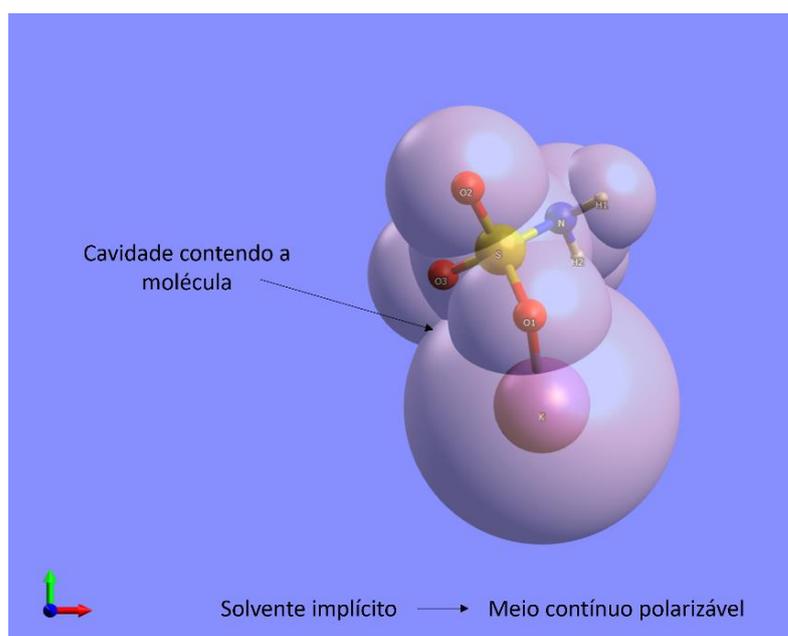


Figura 23 - Representação da solvatação no modelo de solvente implícito, no qual uma molécula, neste caso sulfamato de potássio, se encontra em uma cavidade e é envolvida por um meio contínuo polarizável, que depende das características do solvente utilizado.

As frequências vibracionais do sulfamato de potássio foram determinadas pelo cálculo das derivadas segundas da energia em função das coordenadas nucleares, na posição de mínimo de energia do sistema, obtendo as constantes de força, frequências vibracionais resultantes e as

intensidades. A entalpia a zero Kelvin ( $H_0$ ) é dada pela soma da energia eletrônica e a energia do ponto zero, esta última determinada pela soma das energias de todos os modos vibracionais conforme a aproximação do oscilador harmônico. A entalpia a uma dada temperatura ( $H^0$ ) inclui as correções térmicas da energia do sistema, considerando a aproximação do gás ideal. A energia livre de Gibbs ( $G$ ), dada pela equação  $G = H^0 - TS$  (onde  $T$  a temperatura em Kelvin e  $S$  é a entropia molar), prevê a espontaneidade de uma reação química. A entropia molar também é calculada usando a aproximação do gás ideal para as funções de partição de translação, e as funções de partição eletrônicas incluem apenas o estado fundamental, congelando o acesso aos estados excitados, assumindo que a energia de excitação é muito superior a energia térmica disponível.

### **3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)**

Para avaliar a composição química dos materiais de partida e das amostras sintetizadas foram realizadas análises espectrométricas de FT-IR. As análises foram realizadas em um espectrômetro FT-IR PerkinElmer Spectrum One, na região do infravermelho médio (MIR), sendo realizadas 20 varreduras para cada amostra. Dois métodos de obtenção de espectros (transmissão e reflexão) foram aplicados, dependendo do objetivo específico do estudo. Para as amostras analisadas por transmissão a faixa espectral foi de 4000 a 550  $\text{cm}^{-1}$ . Todas as amostras foram analisadas como recebidas, exceto as que utilizaram técnica de transmissão que foram preparadas na forma de pastilha com KBr. Além disso, durante a síntese do ADN foi utilizada a técnica UATR por meio da sonda *in situ* em um espectrômetro da Mettler Toledo, com intuito de caracterizar ou identificar os reagentes assim como os produtos formados respectivamente.

### **3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)**

A degradação das amostras foi avaliada por análise termogravimétrica em um equipamento TA Instrument, modelo SDT Q600 em atmosfera de nitrogênio, e os ensaios foram conduzidos em cadinhos de platina abertos.

### **3.3.4 Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

A temperatura de fusão, degradação e a cinética de decomposição das amostras foram avaliadas por DSC em um equipamento Shimadzu DSC-60 em atmosfera de nitrogênio, fluxo de 100mL/min, com taxa de aquecimento de 10°C/min, os ensaios foram conduzidos em cadinhos de alumínio com furo na tampa.

### **3.3.5 Difratoômetro de raios-X (DRX)**

Para determinar a estrutura atômica e molecular dos cristais foi utilizada a difratometria de raios-x por meio do difratômetro de raios-X Empyrean modelo PANalytical, integrado com o software de aquisição de dados DATA ACQUISITION, com tamanho do passo  $0,0263^\circ$  e velocidade de varredura de  $0,0006^\circ/\text{s}$ .

### **3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Para observar a morfologia e o tamanho das partículas foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura modelo LEO 435 VPi – ZEISS, integrado com o sistema INCA (EDS) 3015196.

### **3.3.7 Microscopia ótica**

Para avaliar a morfologia e determinar a distribuição do tamanho das partículas foi utilizado um microscópio ótico Carl Zeiss Microimaging GMBLT modelo Discovery V12, série 3918001229, AxioVision 3015196.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram organizados da seguinte forma: no tópico 4.1 serão analisados os resultados dos cálculos computacionais referentes ao sulfamato de potássio, em seguida no tópico 4.2 serão discutidos os resultados experimentais da síntese do sulfamato de potássio como rendimento e as análises realizadas, comparando com dados teóricos e da literatura. No Apêndice A são discutidos os resultados experimentais preliminares da síntese do KDN e do ADN.

### 4.1 Resultados teóricos

Por meio da química computacional é possível avaliar os efeitos de um solvente nas propriedades moleculares, visto que as características de uma molécula podem mudar consideravelmente ao passar do estado isolado (gás no vácuo) para uma solução. Tais mudanças ocorrem principalmente devido a interações intermoleculares e ocasionam mudanças na estrutura eletrônica do sistema, e conseqüentemente, na termodinâmica e cinética envolvendo este. É necessário ressaltar que uma análise teórica completa de um sistema contendo o soluto e solvente está fora do alcance da discussão abordado na presente dissertação e envolveria métodos multicamadas (QM/MM), onde um conjunto de moléculas do solvente perto do soluto é descrita quanticamente (QM) e um elevado número de moléculas mais distante do soluto é descrito por métodos de mecânica molecular (MM). Os cálculos discutidos a seguir referem-se ao modelo contínuo (solvente implícito) e modelo de supermolécula (solvente explícito), cada uma dessas abordagens possui suas limitações, e cada tipo de problema abordado leva a escolha de um modelo ou outro [64-67].

Para avaliar a solvatação do sulfamato de potássio em água, metanol, etanol, acetona e isopropanol foram realizados cálculos computacionais utilizando o SCRF, ou seja, os cálculos foram executados na presença de um solvente, colocando o soluto imerso em um campo de reação do solvente.

Primeiramente foi realizado um estudo apenas com o efeito solvente implícito, ou seja, somente com o soluto envolto por um campo de reação de cada solvente. No Apêndice B são mostradas as coordenadas cartesianas de todas as espécies nos seus respectivos mínimos de energia na superfície de potencial eletrônico, enquanto o Apêndice C coleta a entalpia em 0 K e energia livre de Gibbs molar de cada espécie (a 298 K). As entalpias e energias livre de solvatação são mostradas na Figura 24.

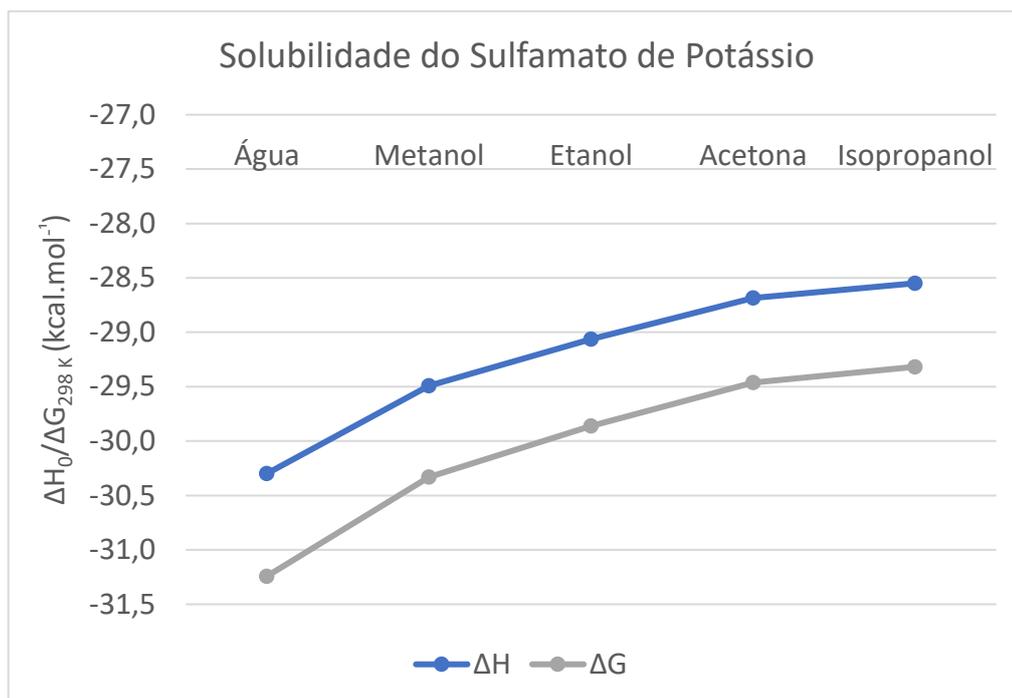


Figura 24 – Análise dos cálculos de solvatação do sulfamato de potássio com solvente implícito.

Sabendo que quanto menor o valor de  $\Delta G_{298K}$  mais espontâneo será o processo, é possível estabelecer uma relação em que quanto menor o valor de  $\Delta G_{298K}$  de solvatação maior será a solubilidade do soluto em determinado solvente. Sendo assim, analisando os resultados ilustrados pela Figura 24, é plausível dizer que a água possui maior interação com soluto e o isopropanol a menor [68].

Em seguida, uma molécula de solvente foi explicitamente incluída no sistema molecular geometria, como exemplo da Figura 25, para analisar o efeito dessas moléculas na solvatação do sulfamato de potássio. Para realizar o cálculo, uma molécula de solvente foi adicionada em diferentes posições iniciais da molécula de sulfamato de potássio, pensando em diferentes mínimos de energia devido a interação entre o solvente com o potássio, o grupo  $NH_2$  ou  $SO_3$ , resultando em diferentes geometrias otimizadas, conforme o exemplo da Figura 26.

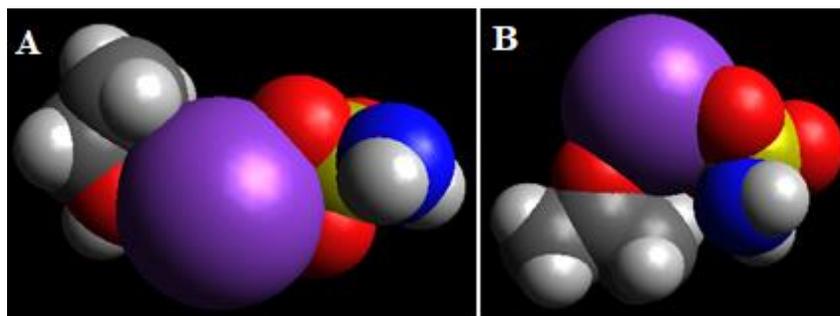


Figura 25 – Exemplo de geometria para o cálculo do efeito do solvente explícito para análise do (A) Sulfamato de potássio com etanol (no canto superior esquerdo) e (B) Sulfamato de potássio com acetona (no canto inferior esquerdo).

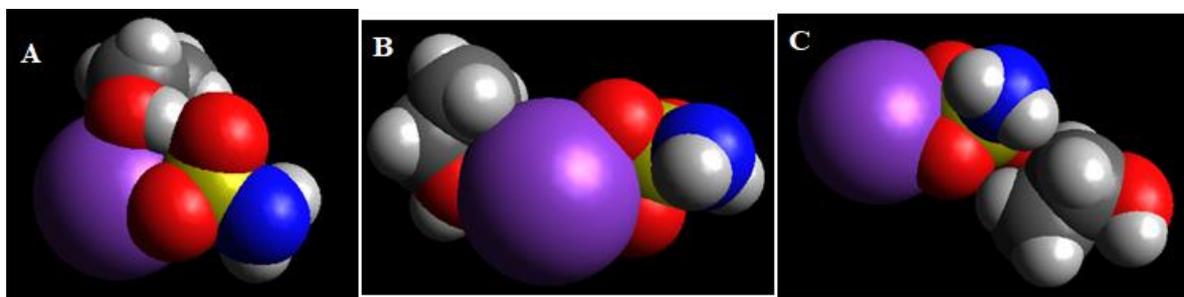


Figura 26 – Exemplo de geometria otimizada para cálculo do efeito solvente explícito em que a molécula de etanol foi colocada em diferentes posições da molécula de sulfamato de potássio: (A) Próxima ao grupo  $\text{SO}_3$ ; (B) Próxima ao K, (C) Próxima ao grupo  $\text{NH}_2$ .

A partir dos resultados desses cálculos que estão descritos detalhadamente no Apêndice C foi elaborada a Figura 27, que mostra a variação de energia livre de Gibbs devido à inserção da molécula de solvente nas posições mencionadas, conforme a Equação 13.

$$\Delta(\Delta G)_{\text{solv}}^{\text{explicit}} = G_{\text{solv}}^{\text{implicit}}(\text{solv. KNH}_2\text{SO}_3) - G_{\text{solv}}^{\text{implicit}}(\text{solv}) - G_{\text{solv}}^{\text{implicit}}(\text{KNH}_2\text{SO}_3)$$

Equação 13 – Variação de energia livre de Gibbs devido à inserção da molécula de solvente.

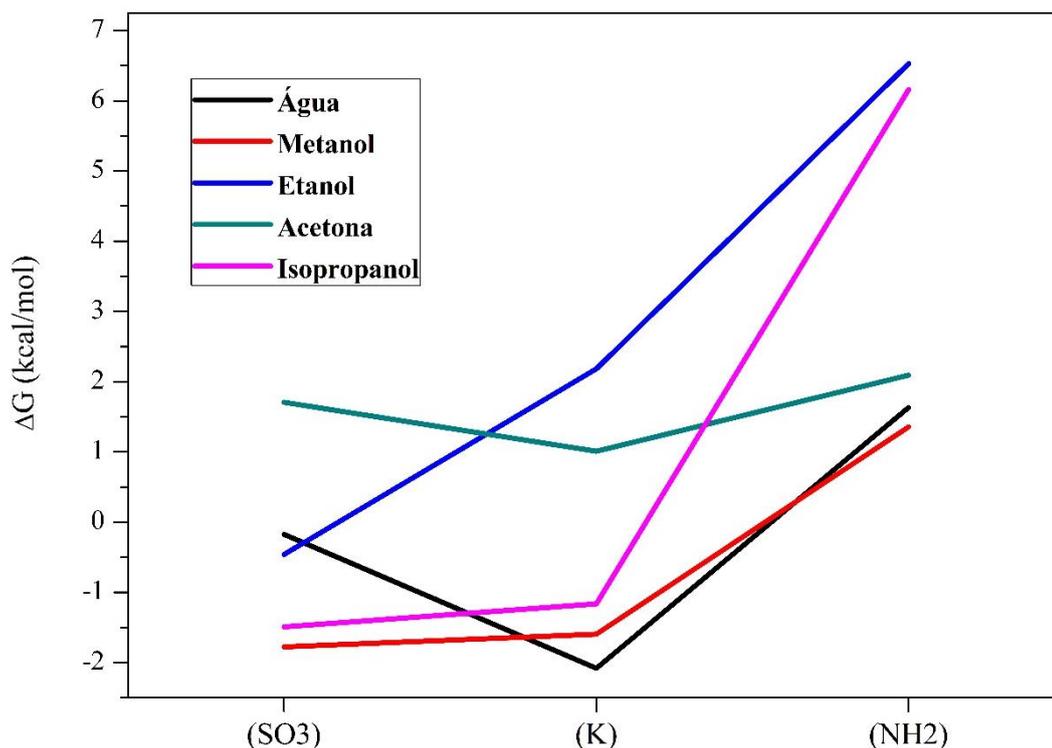


Figura 27 - Análise dos cálculos da variação do  $(\Delta G)_{solv}^{explicit}$  conforme a Equação 13.

Analisando os resultados ilustrados pela Figura 27 é possível observar um comportamento semelhante de acordo com a função orgânica presente no solvente. Por exemplo, os solventes etanol, metanol e isopropanol apresentam a função álcool e tiveram como resultado uma menor energia livre quando posicionados mais próximos do grupo SO<sub>3</sub>, do que do K e do grupo NH<sub>2</sub> respectivamente. Porém a água e a acetona apresentaram uma menor energia livre quando posicionadas mais próximas do K, do que do grupo SO<sub>3</sub> e do grupo NH<sub>2</sub> respectivamente. De maneira geral há uma preferência entre o K e o grupo SO<sub>3</sub> e uma certa repulsão ao grupo NH<sub>2</sub>.

Comparando com o cálculo implícito, da Figura 24, é possível observar que os valores de  $\Delta(\Delta G)_{solv}^{explicit}$  são bem menores (em módulo) independentemente da posição em que a molécula de solvente foi colocada, quando comparados ao  $(\Delta G)_{solv}^{implicit}$ . Ao colocar explicitamente uma molécula de solvente (supermolécula) na geometria são obtidas informações úteis sobre as fortes interações intermoleculares, porém interações eletrostáticas (de longo alcance) já não são levadas em consideração quando se utiliza somente esse efeito, exatamente o oposto do que ocorre com o modelo contínuo. Ou seja, a partir de cada modelo é possível avaliar um parâmetro específico e por fim as informações se complementam [67]. Como utilizamos os modelos combinados, pudemos verificar que os efeitos das moléculas explícitas são relativamente pequenos quando comparados aos efeitos do solvente implícito.

Certamente cálculos incluindo um número maior de moléculas explícitas devem ser realizados para refinar a determinação desses efeitos. No entanto, os cálculos a seguir envolvendo o espectro vibracional do sulfamato de potássio foram realizados apenas com o sistema no estado gasoso e usando o efeito solvente implícito.

O cálculo das frequências vibracionais resultantes e suas respectivas intensidades (descritos no Anexo C) permitem uma futura comparação entre a análise experimental de FTIR, conforme Figura 28.

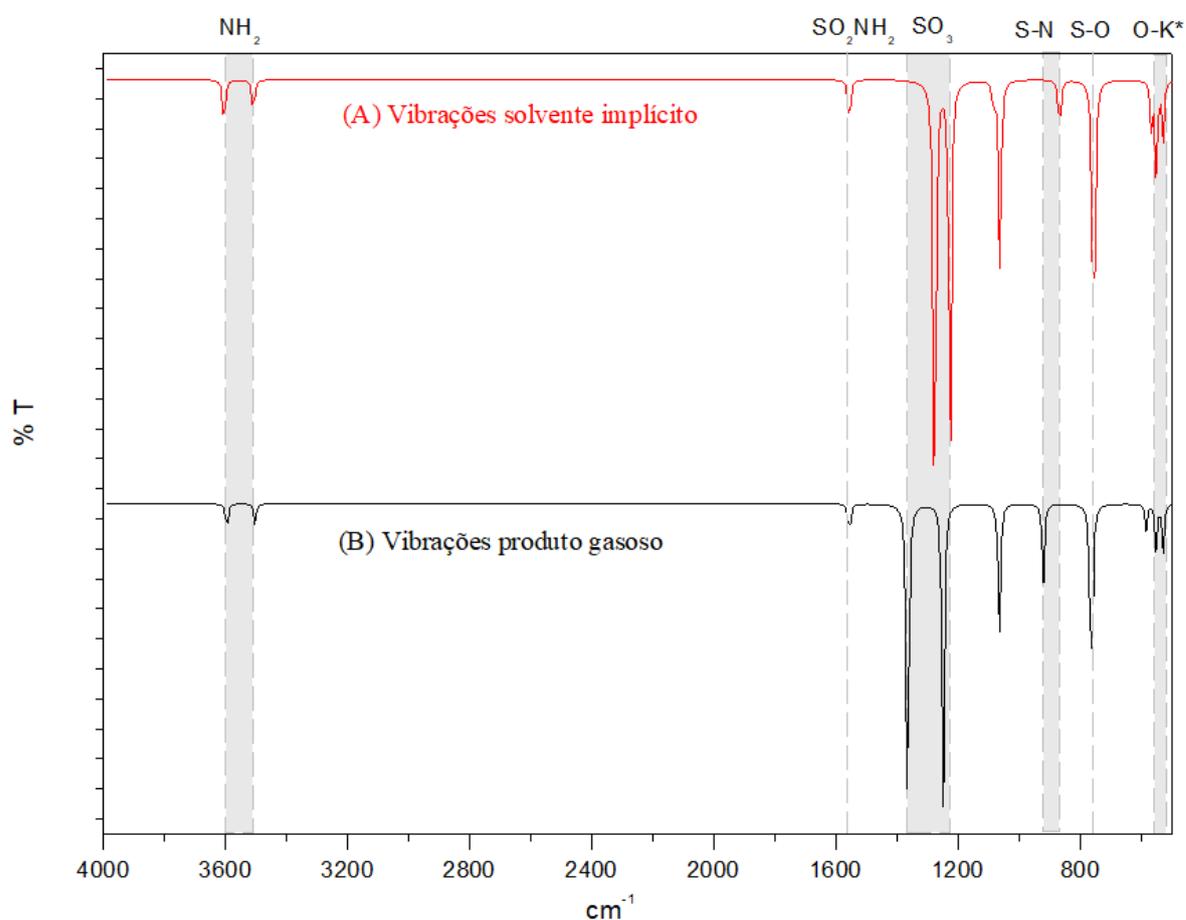


Figura 28 – Espectros vibracionais do sulfamato de potássio obtidos mediante cálculos computacionais por DFT: (A) Sulfamato de potássio com solvente implícito (água); (B) Sulfamato de potássio gasoso sem solvente implícito.

Quando comparamos os dois resultados teóricos, é observado um deslocamento nas bandas de absorção em  $1220\text{ cm}^{-1}$  e  $1120\text{ cm}^{-1}$  na região de estiramento assimétrico do grupo  $\text{SO}_3$  e em  $960\text{ cm}^{-1}$  na região de estiramento da ligação S-N. Quando o efeito solvente implícito é adicionado ao cálculo a frequência nessas duas regiões diminui, com deslocamento para a direita. Tal resultado reforça o que foi dito anteriormente, que cada uma dessas abordagens

possui suas limitações, e cada tipo de problema abordado leva a escolha de um modelo ou outro tendo em vista que as características de uma molécula podem mudar consideravelmente ao passar do estado isolado para uma solução [67].

Essas caracterizações teóricas também serão utilizadas na etapa experimental posterior para auxiliar no estudo da nitração do sulfamato de potássio e obtenção do intermediário KDN, possibilitando indicar ou propor substâncias envolvidas no mecanismo reacional.

## 4.2 Resultados experimentais

A primeira etapa da síntese do sulfamato de potássio tinha como objetivo avaliar a influência do solvente no rendimento do produto, conforme pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7 – Rendimento do sulfamato de potássio para diferentes solventes.

<b>Solvente X</b>	<b>Rendimento</b>
Acetona	92,1%
Etanol	92,3%
Metanol	92,6%
Isopropanol	85,0%
Isopropanol (50%) + Metanol (50%)	91,8%
Sem Solvente	98,7%

Conforme a Tabela 7 é possível observar que todas as amostras obtiveram rendimento significativo e coerente com os descritos por Wooram e colaboradores (2017), tendo em vista os desafios e perdas intrínsecas do processamento. Como, por exemplo, a transferência da amostra de um recipiente para outro ou as perdas durante a etapa de lavagem e filtração. No entanto, é possível observar que o solvente que apresentou um menor rendimento de sulfamato de potássio foi o isopropanol. Com esse solvente, especificamente, foi possível perceber como a reação de precipitação do sulfamato é reversível já que após a filtração e lavagem mais produto foi obtido no fundo do recipiente [53]. Esse procedimento foi repetido cinco vezes para se alcançar o rendimento de 85% mostrado na Tabela 7.

Já a amostra obtida por precipitação a vácuo, ou seja, sem a adição de solvente, o rendimento obtido foi de 98,7%. Tal resultado seria o melhor em termos de rendimento pois além de obter maior quantidade de produto há uma economia com solvente. No entanto, um maior gasto de energia foi despendido para favorecer a precipitação e secagem do sulfamato de

potássio, conforme Figura 21. Por fim, ao final do processo de secagem, foi difícil retirar o produto do balão volumétrico pois ele adere à superfície do balão.

Sendo assim, apesar do ótimo rendimento, a secagem da amostra por vácuo, não é recomendada devido às dificuldades durante o processamento. Ainda assim, o procedimento de secagem ofereceu um limite superior esperado no rendimento da reação (98,7%), desconsiderando perdas devido ao processo de remoção do sal. Portanto foi possível observar uma semelhança entre a solubilidade do soluto com o rendimento encontrado no procedimento experimental, a água possui maior solubilidade e maior rendimento enquanto o isopropanol possui menor solubilidade e menor rendimento (Tabela 7).

A diferença no rendimento usando ou não esses solventes podem ser atribuídos às propriedades dos mesmos, como constante dielétrica e momento de dipolo por exemplo, conforme Tabela 8.

Tabela 8 – Rendimento e propriedades dos solventes.

<b>Solvente X</b>	<b>Rendimento</b>	<b>Constante dielétrica (g/mL)</b>	<b>Momento de Dipolo (D)</b>
Acetona	92,1%	21	2,88
Etanol	92,3%	24,55	1,68
Metanol	92,6%	33	1,70
Isopropanol	85,0%	18	1,66
Isopropanol (50%) + Metanol (50%)	91,8%	-	-
Água (sem solvente)	98,7%	80	1,85

A constante dielétrica refere-se à capacidade de um material de blindar a força de repulsão entre as partículas. Na Figura 29 é possível observar que existe uma relação entre a rendimento e a constante dielétrica dos solventes. O solvente com maior rendimento foi o metanol e este possui uma constante dielétrica maior dentre os solventes que foram utilizados. Já o solvente com o qual se obteve o menor rendimento foi o isopropanol, cuja constante dielétrica é a menor dentre os solventes que foram utilizados. Com isso é possível perceber que quanto maior sua constante dielétrica maior a interação do solvente com a água e com isso maior o rendimento [49].

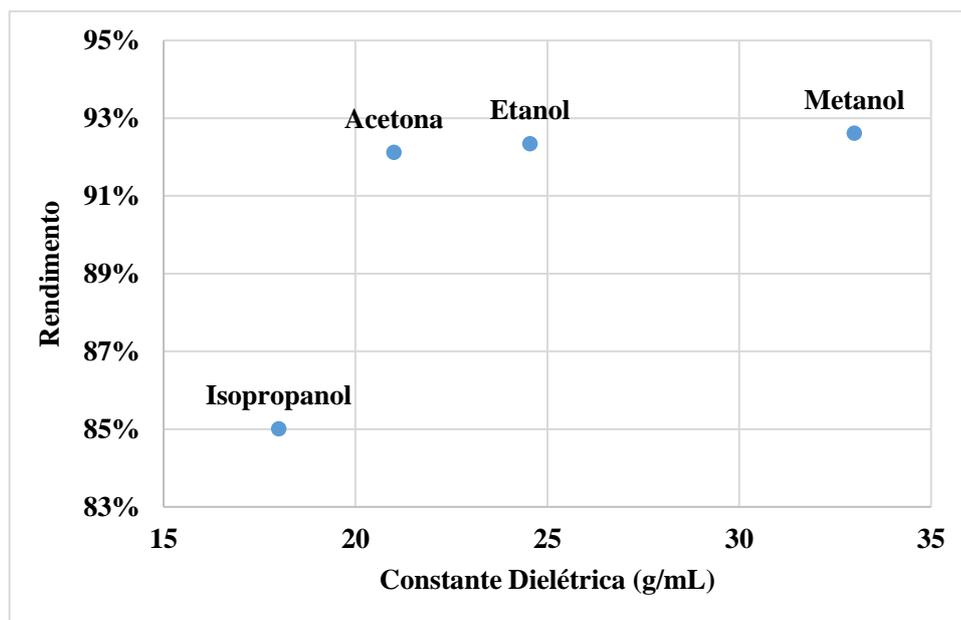


Figura 29 – Relação entre rendimento e constante dielétrica.

Após a síntese do sulfamato de potássio foi realizada a análise por FT-IR por meio da técnica de reflexão em que cada amostra foi colocada diretamente sobre o cristal do acessório UATR, com o objetivo de caracterizar o produto obtido. Os espectros de cada amostra são mostrados na Figura 30.

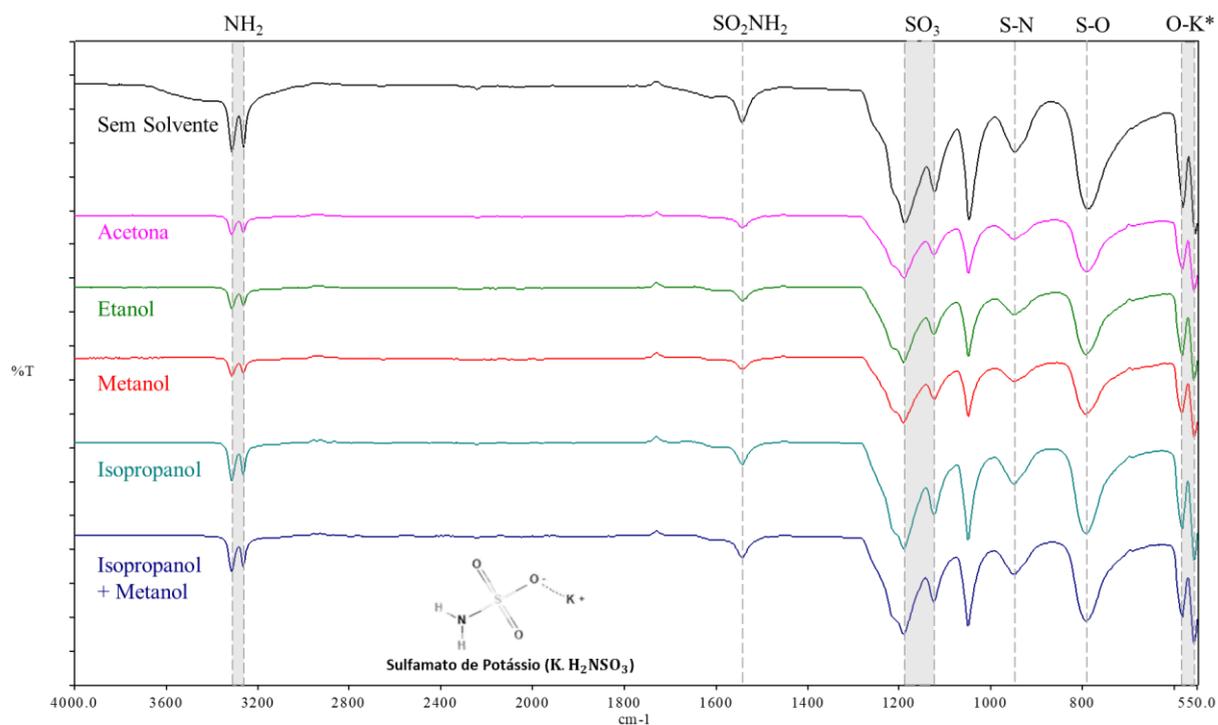


Figura 30 – Espectros vibracionais das amostras de sulfamato de potássio.

As principais bandas de absorção observadas nos espectros da Figura 30 foram interpretadas com base na posição, forma e intensidade, considerando o histórico da amostra. As principais absorções e prováveis atribuições estão em torno de:  $3310\text{ cm}^{-1}$  e  $3270\text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento do grupo  $\text{NH}_2$ ,  $1540\text{ cm}^{-1}$  devido à deformação angular do grupo  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $1220\text{ cm}^{-1}$  e  $1120\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo de estiramento assimétrico do grupo  $\text{SO}_3$ ,  $1060\text{ cm}^{-1}$  devido modo de estiramento simétrico do grupo  $\text{SO}_3$ ,  $960\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação S-N,  $800\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento da ligação S-O,  $580\text{ cm}^{-1}$  e  $550\text{ cm}^{-1}$ , podem pertencer a mais de uma banda de vibração, possivelmente relacionadas ao desdobramento do grupo  $\text{NH}_2$  na presença do grupo  $\text{SO}_3$ , pela influência do elemento inorgânico  $\text{K}^+$  nestes grupos ( $\text{NH}_3$  e  $\text{SO}_3$ ), ou ainda pela vibração O- $\text{K}^+$ , embora em cálculos computacionais por DFT sugere-se que essa banda estaria situada em número de onda mais baixo  $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ . Desta forma, é possível sugerir que o as amostras são constituídas basicamente de sulfamato de potássio, conforme observado por Wooram e colaboradores (2017). A diferença mais significativa nos espectros refere-se a presença de uma banda larga em torno de  $3460\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$  na amostra sem solvente devido a estiramento de grupos OH característico da presença de umidade na amostra em que o produto foi seco com auxílio de rota-evaporador [53, 69].

Após um ano de armazenamento das amostras, análises por FT-IR foram refeitas por meio da técnica de reflexão em que cada amostra foi colocada diretamente sobre o cristal do acessório UATR, com o objetivo de caracterizar novamente o produto e observar se houve ou não mudança na estrutura química do material com o tempo. Os espectros são mostrados na Figura 31.

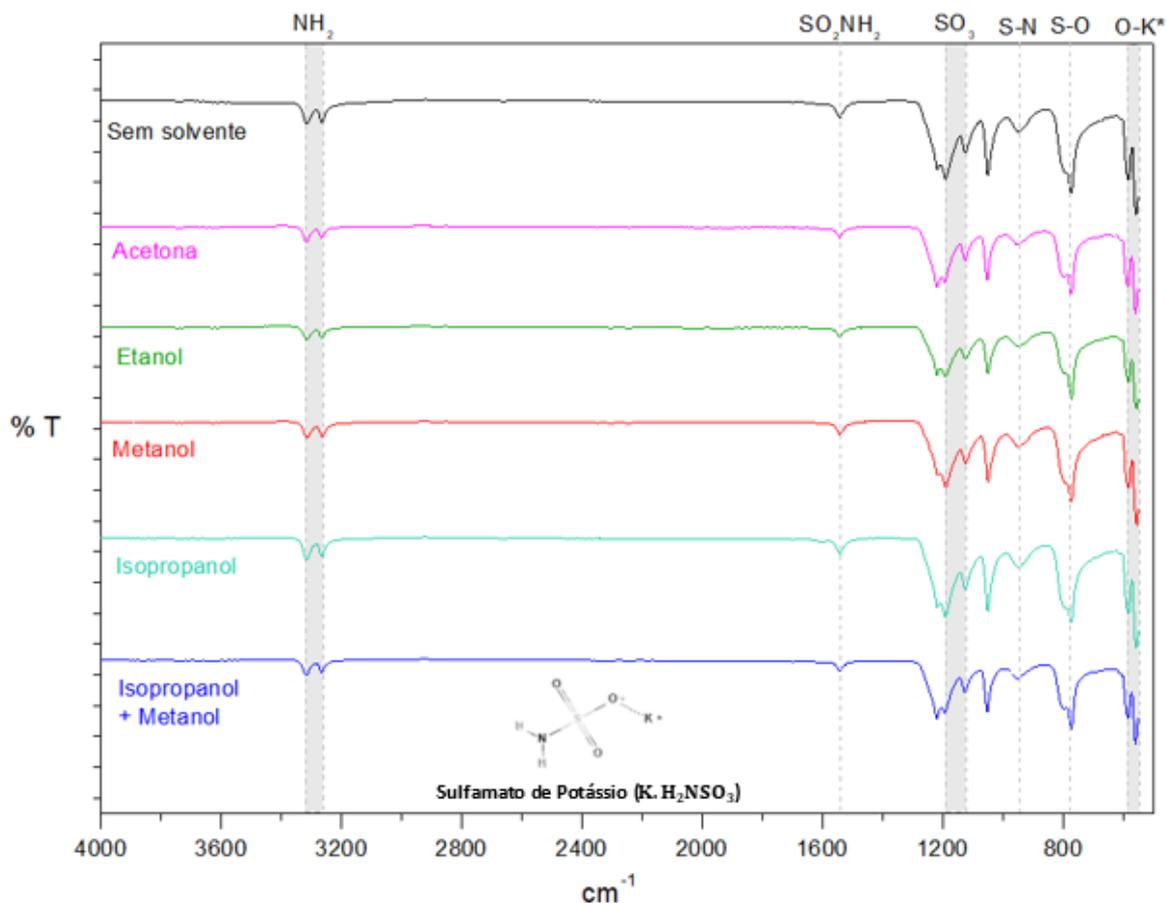


Figura 31 – Espectros vibracionais das amostras de sulfamato de potássio após um ano de armazenamento.

Comparando a Figura 30 e a Figura 31, é possível perceber que as principais bandas de absorção observadas permanecem as mesmas e que na amostra sintetizada sem a utilização de solvente a banda mais larga em torno de  $3460\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ , devido a estiramento de grupos OH característico de umidade, presente na Figura 30 já não aparece na Figura 31. Essa ausência de umidade na amostra após um ano indica que o armazenamento em dessecador foi eficiente.

Comparando o espectro vibracional teórico, Figura 28, com o espectro vibracional experimental das Figura 30 e Figura 31 fica evidente a semelhança entre elas, sendo possível afirmar que as bandas de absorção são as mesmas em ambas as figuras.

Já as características térmicas das amostras foram avaliadas por meio de análise térmica por DSC, conforme a Figura 32. A decomposição térmica das amostras ocorreu por volta de  $270^{\circ}\text{C}$  enquanto Kumar et al. (2020), relatam temperatura de decomposição em torno de  $260$  a  $265^{\circ}\text{C}$ . Sugere-se que os picos endotérmicos no perfil DSC, indicam transformação polimorfa

e apareceram em aproximadamente 160°C e 210°C, que correspondem respectivamente a uma mudança na estrutura interna e mudança de fase por fusão em temperatura elevada [53, 58, 70].

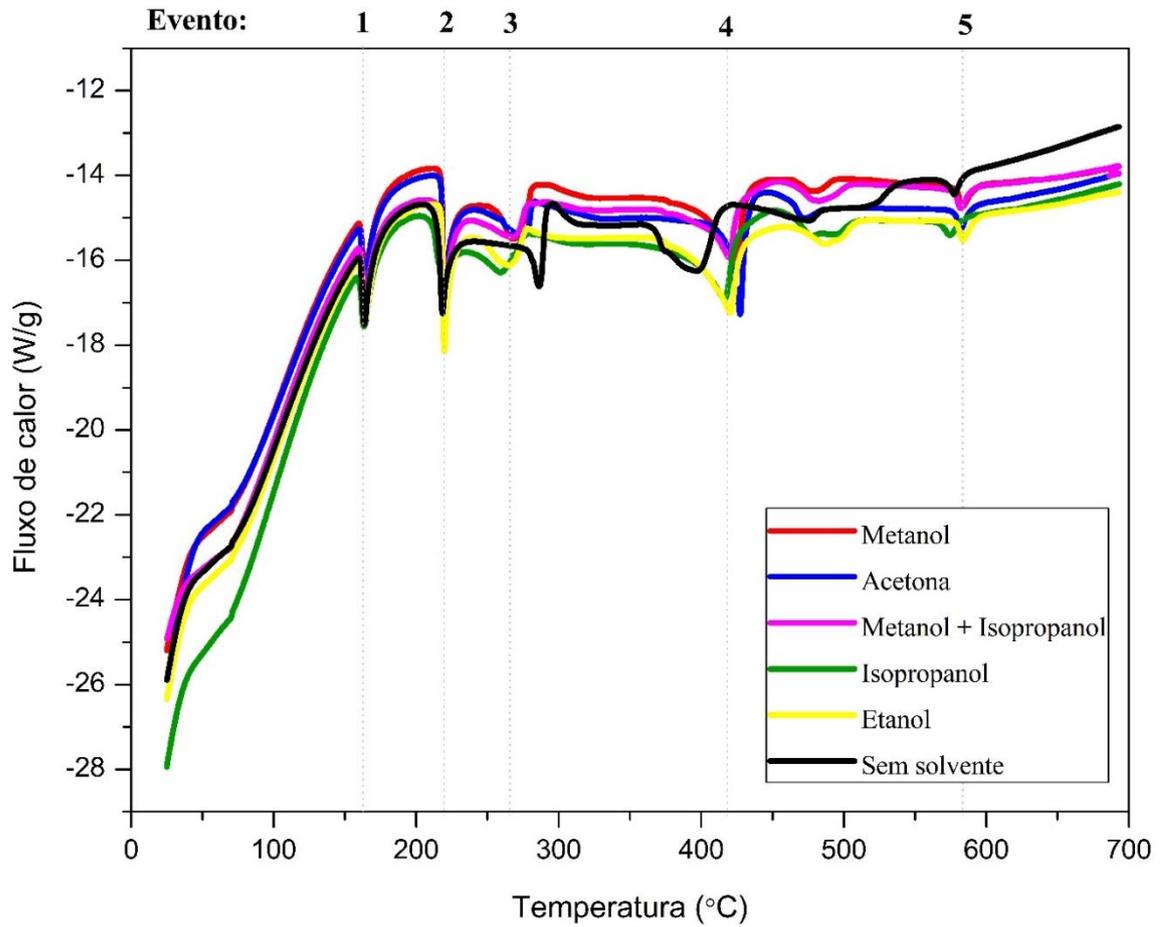


Figura 32 – Análise DSC das amostras de sulfamato de potássio.

As características térmicas também foram avaliadas para as amostras com um ano de armazenamento, conforme pode ser observado na Figura 33.

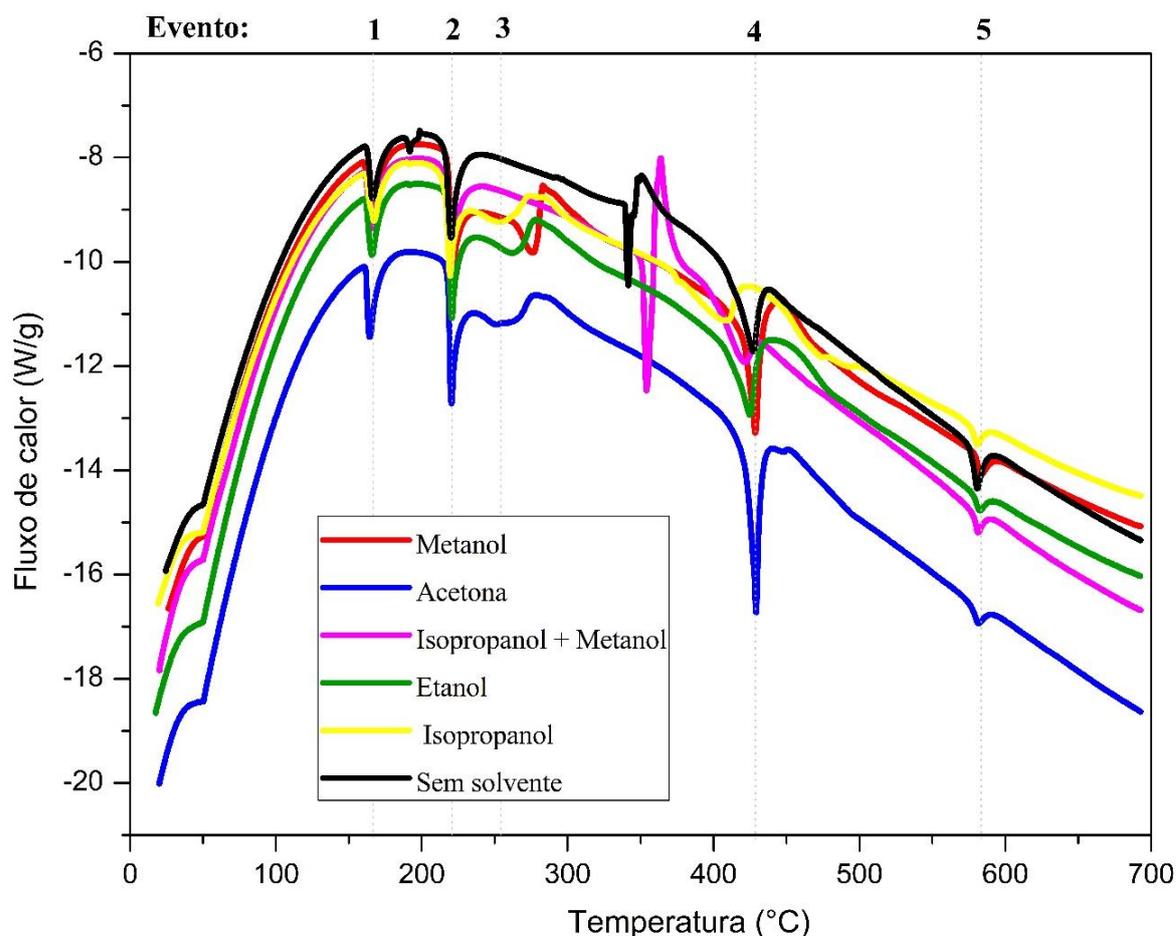


Figura 33 - Análise DSC das amostras de sulfamato de potássio após um ano de armazenamento.

Comparando a Figura 32 e Figura 33, é possível perceber que a decomposição térmica das amostras bem como os picos endotérmicos ocorreram praticamente na mesma temperatura, porém há uma mudança significativa quando se refere aos valores de fluxo de calor (W/g). Tal diferença está associada com as condições da análise em que os dados apresentados são brutos, em que não houve uma correção de linha de base e as calibrações dos dois conjuntos de amostras das duas figuras podem ser diferentes. De qualquer forma, os dados principais relacionados à temperatura dos eventos e variação do fluxo de calor são mantidos.

Já o perfil de decomposição das amostras de sulfamato de potássio por meio das análises de TGA podem ser observados na Figura 34. Segundo Kumar et al. (2020), a decomposição dos diferentes sulfamatos ocorrem em aproximadamente três etapas, os quais estão resumidos na Tabela 9. O primeiro evento de decomposição foi observado em aproximadamente 270°C, e sugere-se que esteja relacionado à decomposição de cristais de sulfamato de potássio em cristais de bissulfato de potássio ( $\text{KHSO}_4$ ). O segundo evento de decomposição foi observado em aproximadamente 400°C e corresponde à decomposição de cristais de  $\text{KHSO}_4$  em cristais de

pirossulfato de potássio ( $K_2S_2O_7$ ). Posteriormente, de acordo com Kumar et al. (2020) deveria ser observada uma pequena decomposição relacionada a 12% de perda de massa em aproximadamente  $500^\circ C$ , porém, devido às limitações do equipamento de análise não é possível observar o final do perfil de decomposição da amostra. Este terceiro evento provavelmente deve se referir a decomposição do  $K_2S_2O_7$  em sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) [58].

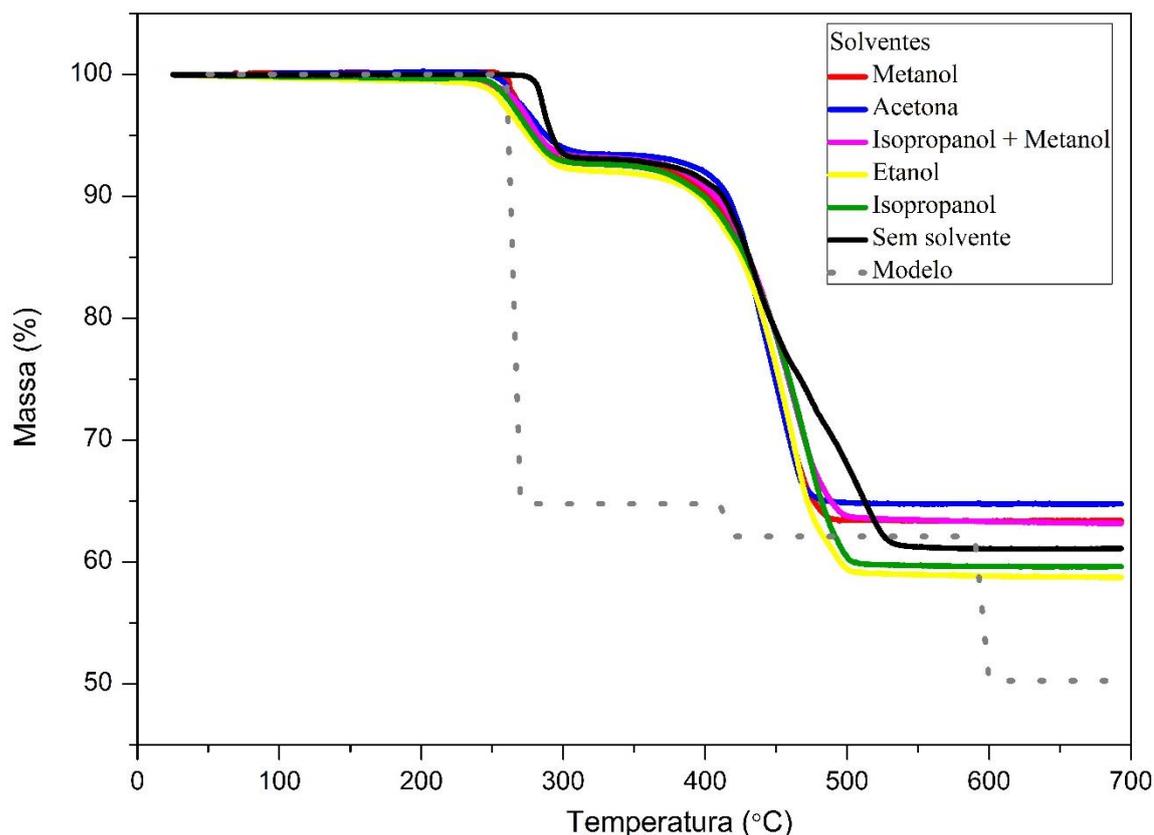


Figura 34 – Análise TGA das amostras de sulfamato de potássio.

Tabela 9 – Resumo do perfil de decomposição do sulfamato de potássio, adaptado de Kumar et al. (2020) [58].

Etapa	Reação de decomposição	Temperatura
1	$10 KNH_2SO_3 \rightarrow 4 KHSO_4 + 5 N_2 + 3 K_2S + 3 SO_2 + 8 H_2O$	$270^\circ C$
2	$4 KHSO_4 \rightarrow 2 K_2S_2O_7 + 2 H_2O$	$420^\circ C$
3	$2 K_2S_2O_7 \rightarrow 2 K_2SO_4 + 2 SO_3$	Acima de $500^\circ C$

Com base na Tabela 9, em que de Kumar et al. (2020) supõe possíveis reações de decomposição do sulfamato de potássio, foi elaborada uma curva modelo de perda de massa

teórica, ilustrada em pontilhado na Figura 34, a partir das equações químicas balanceadas e da massa molar de cada composto (conforme a Tabela 10), calculando a perda de massa associada à fração mássica dos produtos gasosos. Comparando com o resultado experimental é possível perceber uma grande semelhança na perda de massa total, porém, fica evidente que há uma diferença significativa entre as etapas 1 e 2 de decomposição, tendo em vista que teoricamente deveria haver uma perda de massa maior na primeira etapa do que na segunda, ao contrário do que se observa experimentalmente. Essa diferença se deve, provavelmente, ao fato de que as equações de decomposição propostas não descrevem fielmente os eventos de degradação. Numa etapa futura, será realizada uma nova caracterização para verificar quais seriam os reais subprodutos esperados em cada reação, através da análise por FTIR do material sólido obtido após cada evento térmico.

Tabela 10 – Análise da perda de massa a partir das massas molares dos compostos.

<b>Etapa 1 (T=270 °C)</b>	<b>10 KNH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub></b>	→	<b>4 KHSO<sub>4</sub></b>	<b>5 N<sub>2</sub></b>	<b>3 K<sub>2</sub>S</b>	<b>3 SO<sub>2</sub></b>	<b>8 H<sub>2</sub>O</b>
Massa molar	1351,83		544,67	140,07	330,78	192,20	144,12
Porcentagem (%)	100,00		40,29	10,36	24,47	14,22	10,66
Porcentagem produto gasoso (%)	35,24						
<b>Etapa 2 (T=420 °C)</b>	<b>4 KHSO<sub>4</sub></b>	→	<b>2 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	<b>2 H<sub>2</sub>O</b>			
Massa molar	544,67		508,64	36,03			
Porcentagem (%)	40,29		37,63	2,67			
Porcentagem produto gasoso (%)	2,67						
<b>Etapa 3 (T=600 °C)</b>	<b>2 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	→	<b>2 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>2 SO<sub>3</sub></b>			
Massa molar	508,64		348,51	160,12			
Porcentagem (%)	37,63		25,78	11,84			
Porcentagem produto gasoso (%)	11,84						

O mesmo estudo foi executado para as amostras de sulfamato armazenadas por um ano e o perfil de decomposição pode ser observado na Figura 35.

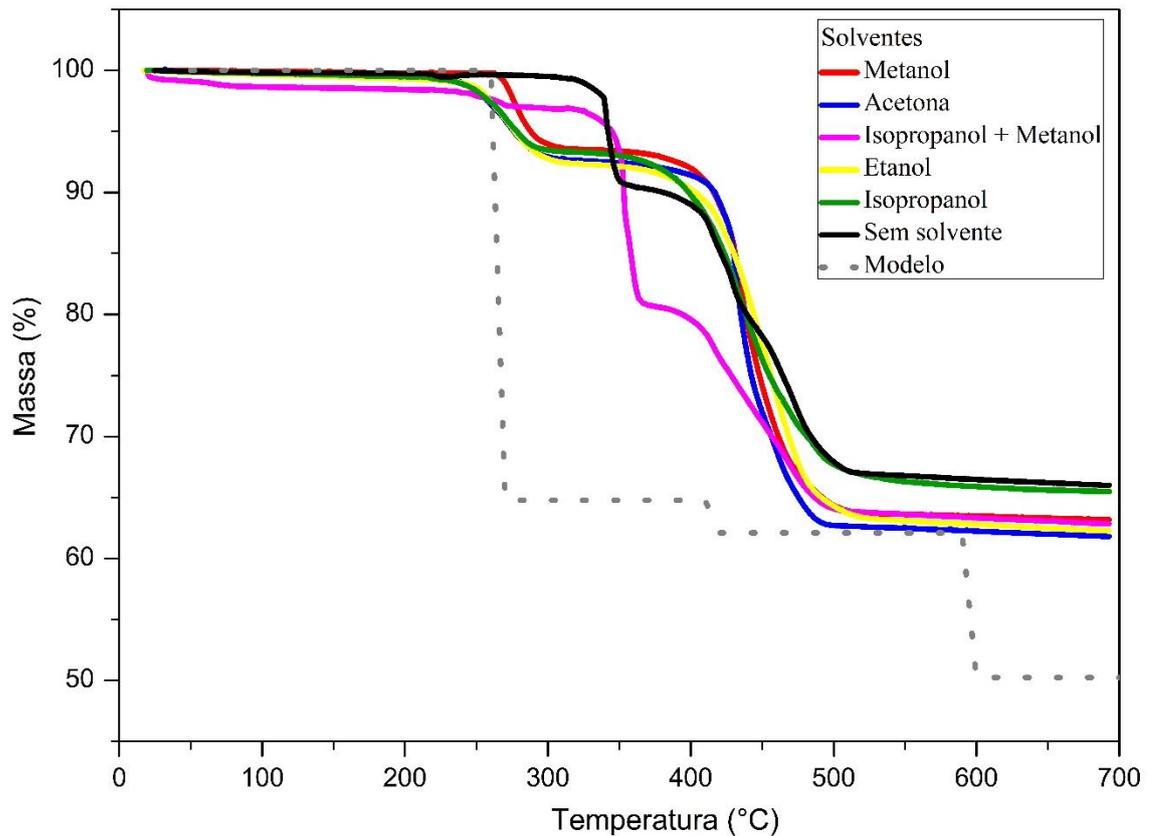


Figura 35 - Análise TGA das amostras de sulfamato de potássio após um ano de armazenamento.

Comparando a Figura 34 e a Figura 35, é possível perceber que os mesmos eventos de decomposição são observados, exceto nas amostras sintetizadas com isopropanol + metanol e sem a utilização de solvente. Nessas amostras há uma mudança na temperatura do primeiro evento de decomposição, correspondente à decomposição de cristais de PS em cristais de bissulfato de potássio ( $\text{KHSO}_4$ ), em que a temperatura observada é de aproximadamente  $350^\circ\text{C}$  e não  $270^\circ\text{C}$  como observado na Figura 34.

Para evidenciar as diferenças no comportamento térmico de cada amostra de sulfamato de potássio foi elaborada a Figura 36 correspondente às derivadas das curvas de TGA, avaliando os eventos correspondentes a perdas de massa. Para reunir todas as informações referentes ao comportamento térmico das amostras foi elaborada a Tabela 11 em que estão descritas as temperaturas e transformações térmicas para cada amostra.

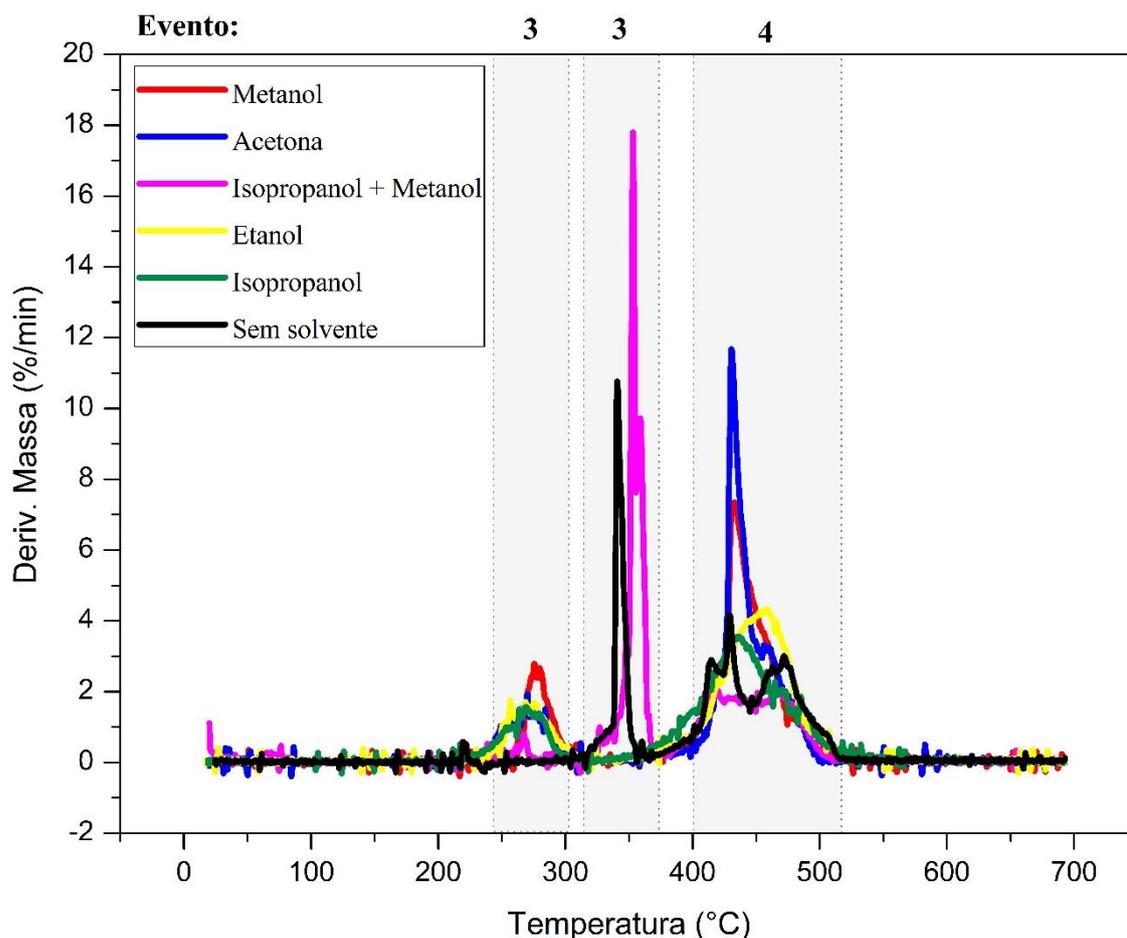


Figura 36 - Análise DTG das amostras de sulfamato de potássio após um ano de armazenamento

Na Figura 36 pode-se observar os eventos 3 e 4, relativos às decomposições do sulfamato de potássio. Embora exista uma concordância geral entre todas as amostras sobre o evento 4, verifica-se, da mesma forma que foi observado nos resultados DSC (Figura 33), que o evento 3 se encontra deslocado em aproximadamente +70 °C nas amostras que utilizaram isopropanol + metanol na precipitação do sólido e na amostra sem solvente. Além disso, as curvas DTG não mostram o evento 5 por volta de 580°C em nenhuma das amostras, que no DSC foi observado em todas elas. Isso indica que esse evento térmico está associado apenas a uma mudança de fase, ao contrário do sugerido no mecanismo proposto por Kumar [58], o qual indica a geração de  $\text{SO}_3$  nesse evento.

Tabela 11 – Resumo do comportamento térmico das amostras de sulfamato de potássio.

<b>Substância</b>	<b>Tempo</b>	<b>Evento 1 (°C) Mudança na estrutura interna</b>	<b>Evento 2 (°C) Mudança de fase</b>	<b>Evento 3 (°C) Decomposição de K(H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>) em KHSO<sub>4</sub></b>	<b>Evento 4 (°C) Decomposição de KHSO<sub>4</sub> em K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	<b>Evento 5 (°C) Decomposição de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>
<b>PS com metanol</b>	Após a síntese	160	210	260	420	580
	Após 1 ano de armazenamento	160	210	280	430	580
<b>PS com acetona</b>	Após a síntese	160	210	260	420	580
	Após 1 ano de armazenamento	160	210	260	430	580
<b>PS com metanol + isopropanol</b>	Após a síntese	160	210	260	420	580
	Após 1 ano de armazenamento	160	210	350	420	580
<b>PS com etanol</b>	Após a síntese	160	210	260	420	580
	Após 1 ano de armazenamento	160	210	260	450	580
<b>PS com isopropanol</b>	Após a síntese	160	210	260	420	580
	Após 1 ano de armazenamento	160	210	260	430	580
<b>PS sem solvente</b>	Após a síntese	160	210	280	400	580
	Após 1 ano de armazenamento	160	210	340	420	580

Como análise complementar, foi utilizada a difratometria de raios-x para determinar a estrutura cristalina e fração amorfa dos cristais, conforme Figura 37. As análises indicaram similaridade nos padrões de estrutura cristalina, onde o pico de maior intensidade é observado em aproximadamente  $30^\circ$ , característico do sulfamato de potássio. Embora todas as amostras de sulfamato de potássio tenham a mesma composição química, as diferenças de intensidade nos picos, implicam na presença de ângulos de ligação ligeiramente diferentes e lacunas entre os elementos internos das moléculas [53]. Também pode-se observar uma elevada cristalinidade em todas as amostras, em especial da amostra do sólido obtido após a evaporação da fase líquida (sem solvente).

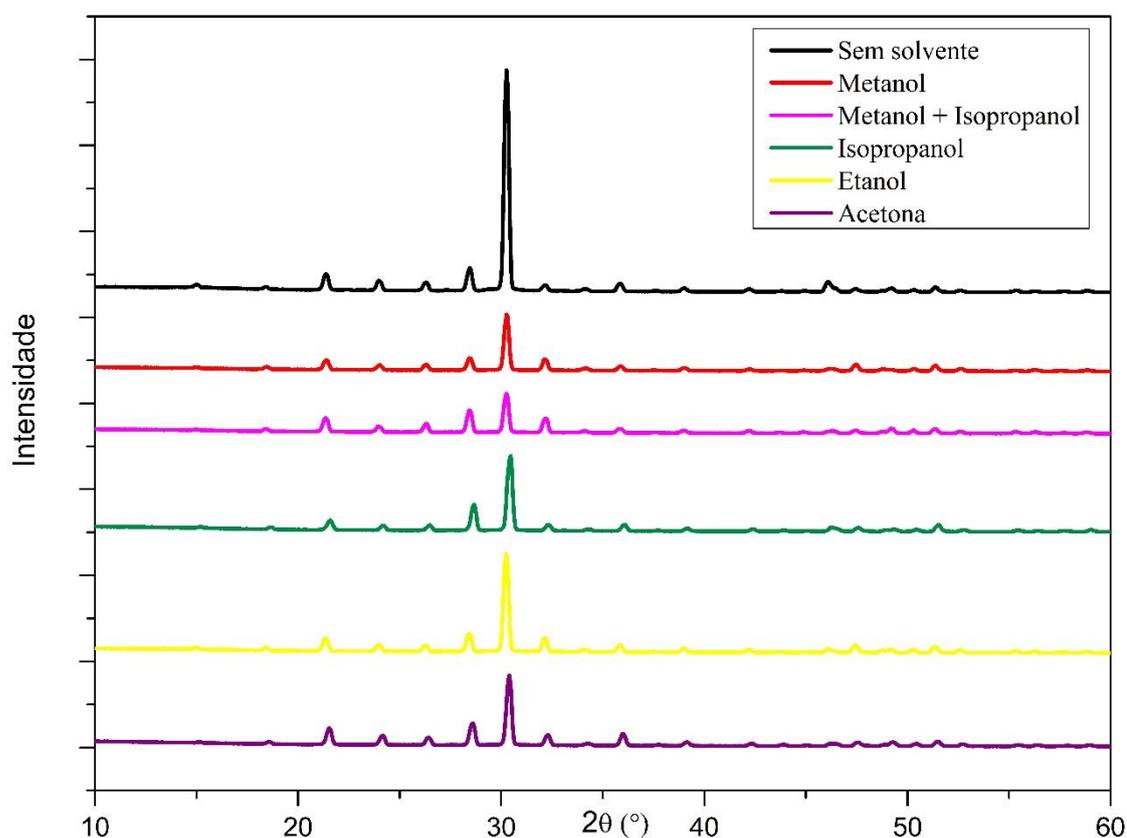


Figura 37 - Análise DRX das amostras de sulfamato de potássio.

Para observar a morfologia e o tamanho das partículas sintetizadas foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura para cada amostra de sulfamato de potássio: sem solvente, metanol, etanol, acetona, isopropanol + metanol e isopropanol, conforme as Figura 38 a 43, respectivamente.

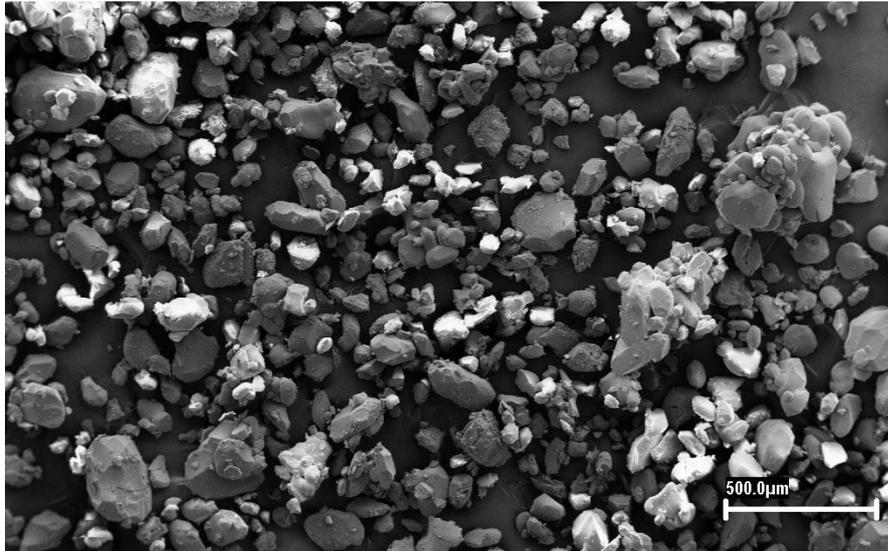


Figura 38 – Imagem MEV com aumento de 100X para a amostra de sulfamato de potássio sem solvente.

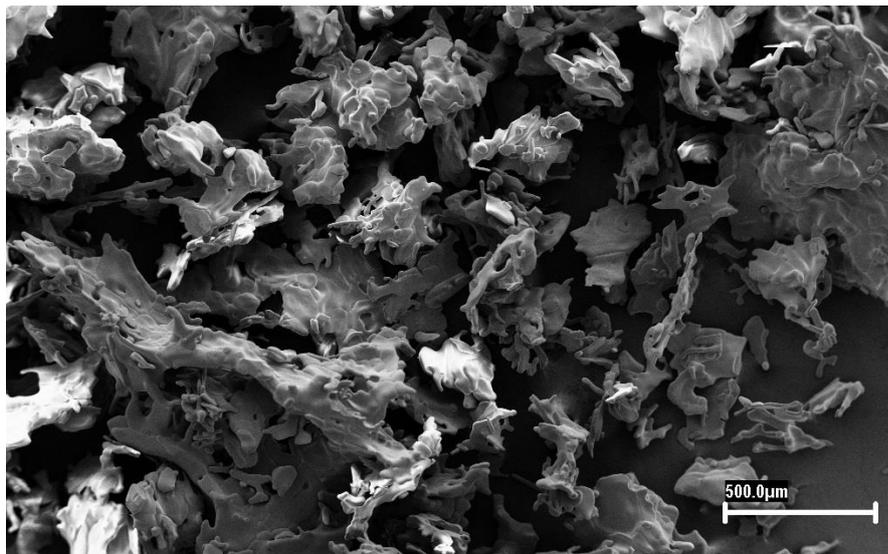


Figura 39 - Imagem MEV com aumento de 100X para a amostra de sulfamato de potássio feita com metanol.

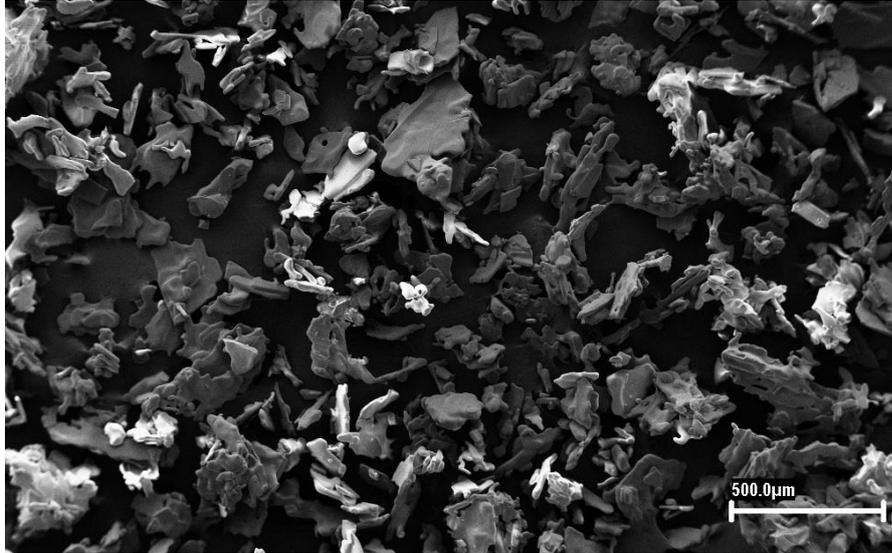


Figura 40 - Imagem MEV com aumento de 100X para a amostra de sulfamato de potássio feita com etanol.

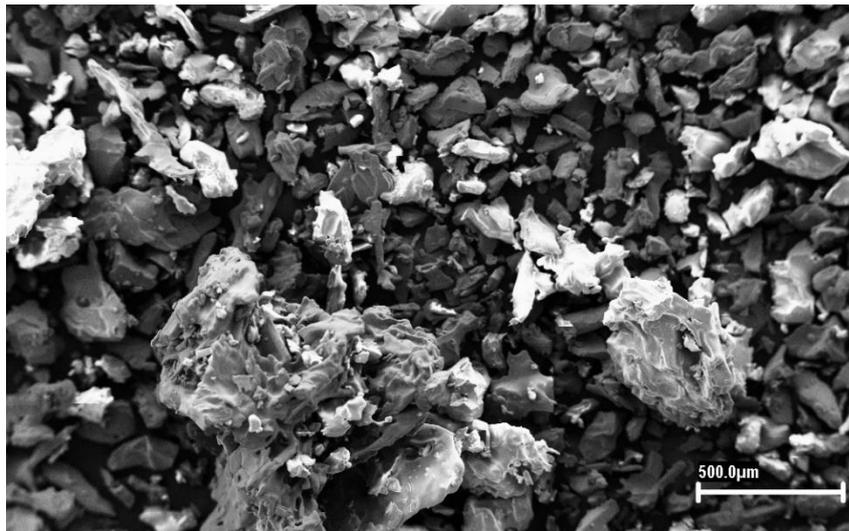


Figura 41 - Imagem MEV com aumento de 100X para a amostra de sulfamato de potássio feita com acetona.

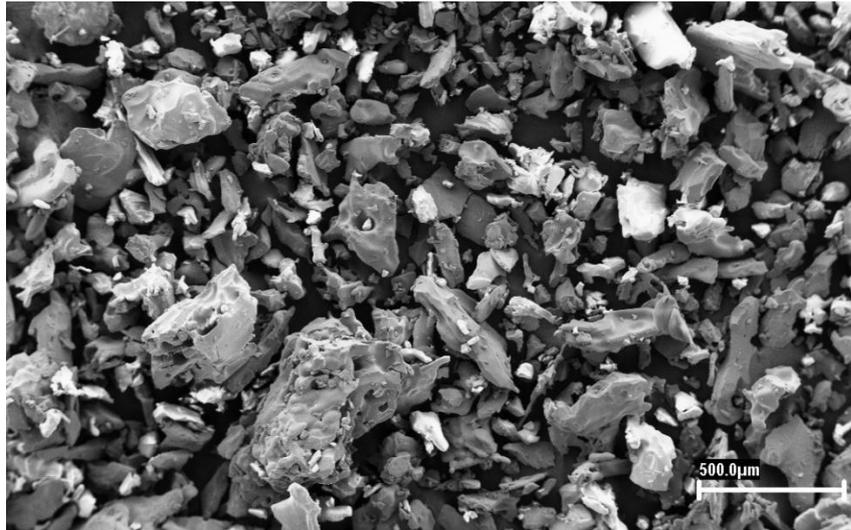


Figura 42 - Imagem MEV com aumento de 100X para a amostra de sulfamato de potássio feita com isopropanol + metanol.

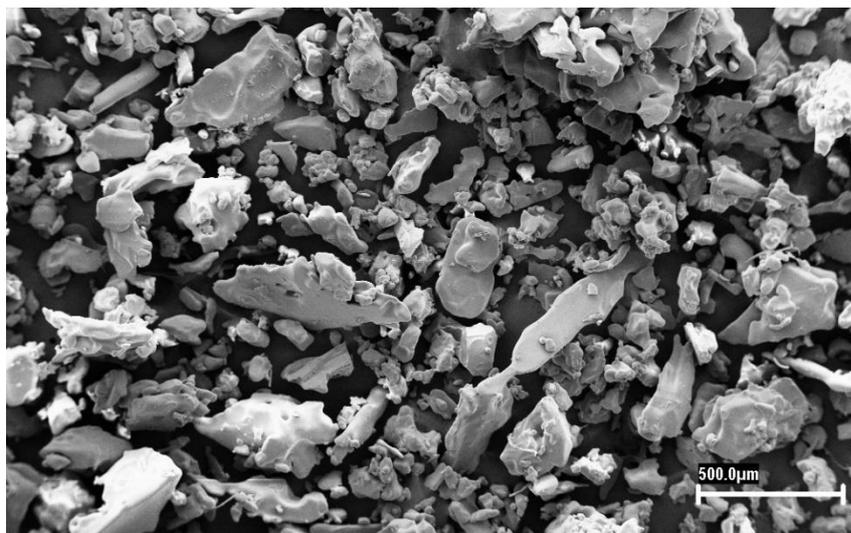


Figura 43 - Imagem MEV com aumento de 100X para a amostra de sulfamato de potássio feita com isopropanol.

Comparando as imagens de MEV é possível observar que a distribuição de tamanho das partículas é ampla e que há agregados particulados significativos. Uma diferença no formato e no tamanho do cristal com dependência do solvente também foi observado, o que está intimamente relacionado com a polaridade do solvente e a afinidade da mistura com água. Quando comparamos com os dados relatados por Kim *et al.* (2016) a morfologia com maior semelhança refere-se a amostra sem solvente, Figura 38, em que as partículas apresentam uma superfície mais lisa [53].

Para utilizar o produto na etapa seguinte, etapa de nitrção, foi realizado o processamento do material com base nos resultados anteriores (MEV) de tamanho e morfologia das partículas bem como realizado por Kim *et al.* (2016). Para que o sulfamato de potássio seja utilizado no processo de nitrção é ideal que as partículas estejam com tamanho e morfologia semelhantes, e as partículas recém-sintetizadas são facetadas e apresentam formatos e tamanhos muito irregulares. Sendo assim o material foi moído com o auxílio de almofariz e pistilo e foram realizadas microscopia ótica das amostras antes e depois do processo de moagem, conforme Figura 44 [53].

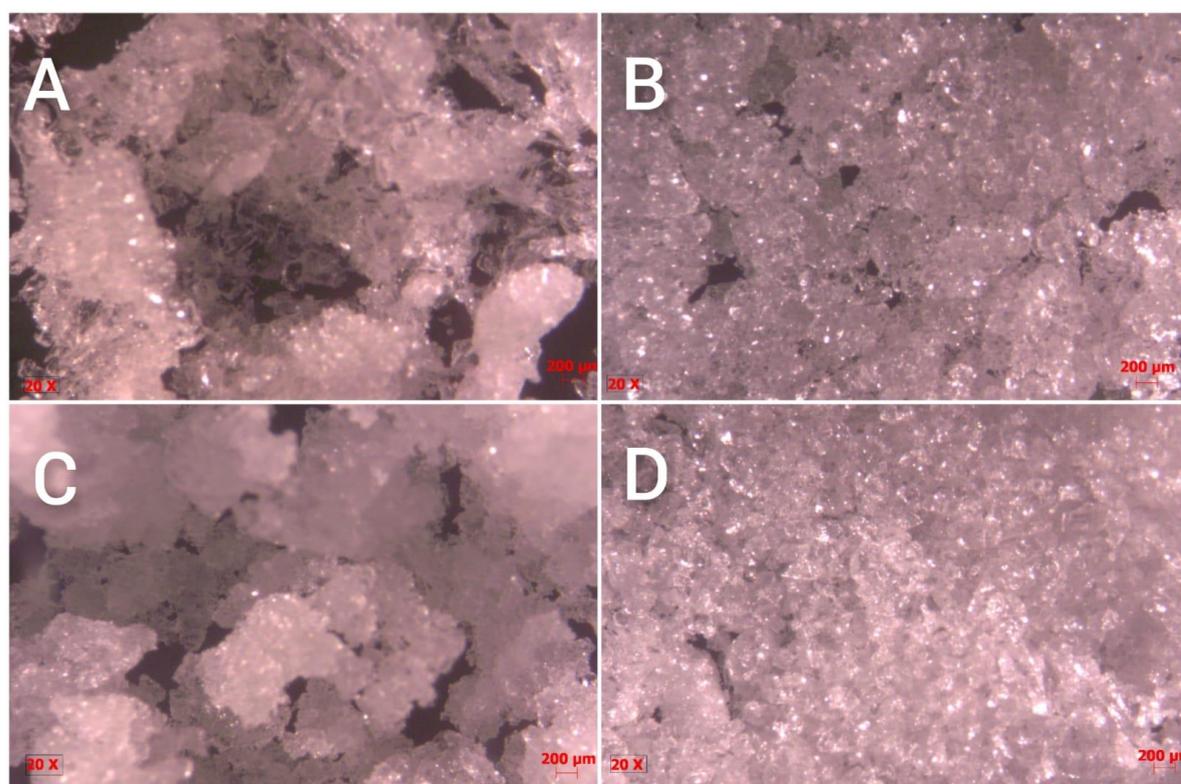


Figura 44 – Imagem de microscopia ótica com aumento de 20X para amostra do (A) Sulfamato de potássio com acetona recém-sintetizado; (B) Sulfamato de potássio com acetona moído; (C) Sulfamato de potássio sem solvente sintetizado e (D) Sulfamato de potássio sem solvente moído.

Comparando as imagens de microscopia ótica da Figura 44 é possível observar que há uma melhor distribuição no tamanho das partículas após o processo de moagem do produto, diminuindo a quantidade de particulados aglomerados.

## 5 CONCLUSÃO

Diante disso, o presente trabalho de mestrado teve como objetivo a otimização da síntese de intermediários para a produção do oxidante dinitramida de amônio a partir do sulfamato de potássio, buscando o maior rendimento e menor periculosidade. Para tal, foi estudada cada etapa da síntese do ADN de acordo com a rota clássica. As principais etapas descritas ao longo do trabalho foram a síntese e caracterização do material de partida, sulfamato de potássio, e do intermediário, dinitramida de potássio. Para complementar os experimentais, também foram realizados cálculos computacionais de química quântica molecular para avaliar as propriedades moleculares dos intermediários.

As técnicas de caracterização abordadas obtiveram alto desempenho em suas funções, tornando possível a caracterização do produto sintetizado. Quando comparamos as amostras de sulfamato de potássio obtidas a partir de diferentes solventes foram observadas diferenças mínimas entre elas com relação a morfologia. A amostra denominada sem solvente, que foi seca com o auxílio de evaporador, foi a que apresentou maiores diferenças com relação a morfologia.

Os resultados teóricos mostraram uma boa correlação com os experimentais ao se comparar o rendimento experimental e a energia livre de solvatação de vários solventes, utilizando o modelo de solvente implícito em conjunto com a teoria do funcional densidade. Além disso, também foi possível levantar os espectros vibracionais esperados para o sulfamato de potássio e o deslocamento de bandas causado pelo solvente. Os cálculos computacionais ainda serão utilizados de forma complementar às caracterizações experimentais para identificar as substâncias envolvidas na etapa futura de nitração do sulfamato de potássio e produção do KDN, discutindo algumas etapas cruciais nesse mecanismo.

Foi possível sintetizar sulfamato de potássio com características adequadas de reprodutividade, rendimento e pureza para ser utilizado na etapa seguinte de nitração. Além disso, com relação à dinitramida de potássio, estudos mais aprofundados serão realizados para avaliar a influência da concentração dos reagentes (proporção entre ácido nítrico e ácido sulfúrico na mistura sulfonítrica) na temperatura de congelamento do meio reacional utilizado na etapa de nitração do sulfamato de potássio.

Dessa forma, as técnicas estudadas e desenvolvidas no presente trabalho permitiram aprimorar a produção de intermediários para a produção do oxidante dinitramida de amônio a partir do sulfamato de potássio.

## REFERÊNCIAS

- [1] AGRAWAL, J. P. **High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics**. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- [2] SANTHOSH, G. **Synthesis and evaluation of energetic materials**. 2003. 266 p. Thesis (PhD in Chemistry) - Mahatma Gandhi University, Kerala, India, 2003.
- [3] DALL AGNOL, C. B. **Caracterização das reações entre o polímero metil azoteto de glicidila e diisocianatos**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química dos Materiais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2015.
- [4] SCIAMARELI, J. **Síntese, caracterização e aplicação do polímero Metil Azoteto de Glicidila (GAP) no desenvolvimento de novos propelentes para o Programa Aeroespacial Brasileiro**. 2012. Tese (Doutorado em Materiais e Processos de Fabricação) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2012.
- [5] WOODCOCK, G. *et al.* **Advanced chemical propulsion study**. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE AND EXHIBIT, 40., 2004, Fort Lauderdale, FL. **Proceedings** [...]. Reston, VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2004.
- [6] VENKATACHALAM, S.; SANTHOSH, G.; NINAN NINAN, K. An overview on the synthetic routes and properties of Ammonium Dinitramide (ADN) and other dinitramide salts. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 29, n. 3, p. 178–187, 2004.
- [7] HUANG, S. *et al.* Towards safer rocket fuels: hypergolic imidazolylidene-borane compounds as replacements for hydrazine derivatives. **Chemistry: A European Journal**, v. 22, n. 29, p. 10187–10193, 2016.
- [8] CHATURVEDI, S.; DAVE, P. N. Solid propellants: AP/HTPB composite propellants. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 2061–2068, 2015.
- [9] DAVENAS, A. (ed.). **Solid rocket propulsion technology**. Oxford: Pergamon Press, 1993.
- [10] SILVA, G. da; RUFINO, S. C.; IHA, K. Green Propellants: Oxidizers. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 5, n. 2, p. 139–144, 2013.
- [11] TALAWAR, M. B. *et al.* Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs). **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 589–607, 2009.
- [12] NAGAMACHI, M. Y. *et al.* ADN: the new oxidizer around the corner for an environmentally friendly smokeless propellant. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 1, n. 2, p. 153–160, 2009.
- [13] KUMAR, P. An overview on properties, thermal decomposition, and combustion behavior of ADN and ADN based solid propellants. **Defence Technology**, v. 14, n. 6, p. 661–673, 2018.

- [14] LANDSEM, E. *et al.* Mechanical properties of smokeless composite rocket propellants based on Prilled Ammonium Dinitramide. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 37, n. 6, p. 691–698, 2012.
- [15] KUMAR, P. Advances in phase stabilization techniques of AN using KDN and other chemical compounds for preparing green oxidizers. **Defence Technology**, v. 15, n. 6, p. 949–957, 2019.
- [16] GRÖNLAND; T. A. B.; *et al.* **Reactor for decomposition of ammonium dinitramide-based liquid monopropellants and process for the decomposition**. WO2002095207A1. Concessão: 28 nov. 2002.
- [17] ANFLO, K. *et al.* Towards green propulsion for spacecraft with ADN-based monopropellants. *In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE AND EXHIBIT*, 38., 2002, Indianapolis. **Proceedings** [...]. Reston, VA: AIAA, 2002.
- [18] ANFLO, K.; GRONLAND, T. A.; WINGBORG, N. Development and Testing of ADN-Based Monopropellants in Small Rocket Engines. *In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT*, 36., 2000, Las Vegas, NV. **Proceedings** [...]. Reston, VA: AIAA, 2000.
- [19] VANDEL, A. P.; LOBANOVA, A. A.; LOGINOVA, V. S. Application of dinitramide salts (Review). **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 82, n. 10, p. 1763–1768, 2009.
- [20] MALEIX, C. *et al.* Development of catalytic materials for decomposition of ADN-based monopropellants. **Acta Astronautica**, v. 158, p. 407–415, 2019.
- [21] WINGBORG, N. *et al.* Characterization and ignition of ADN-Based liquid monopropellants. *In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE AND EXHIBIT*, 41., 2005, Tucson, AR. **Proceedings** [...]. Reston, VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2005.
- [22] SJOBERG, P. Dinitramide Users Meeting in 2005, Call for Papers. **DINITRAMIDE NEWS**. EURENCO GROUPE SNPE, out, 2004.
- [23] ÖSTMARK, H. *et al.* The properties of Ammonium Dinitramide (ADN): part 1, basic properties and spectroscopic data. **Journal of Energetic Materials**, v. 18, n. 2–3, p. 123–138, 2000.
- [24] ÖSTMARK, H.; EDVINSSON, H.; HAHMA, A. The Properties of Ammonium Dinitramine (ADN): Part 2: Melt Casting. **Journal of Energetic Materials**, v. 28, n. 2–3, p. 114–138, 2010.
- [25] TEIPEL, U.; HEINTZ, T.; KRAUSE, H. H. Crystallization of Spherical Ammonium Dinitramide (ADN) particles. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 25, n. 2, p. 81–85, 2000.

- [26] SHAW, R. W. *et al.* **Overviews of recent research on energetic materials**. Singapore: World Scientific Publishing, 2005. (Advanced Series in Physical Chemistry, v. 16).
- [27] GHEE, A. H.; SANTHOSH, G. **Advances in energetic dinitramides**. Cingapura: World Scientific Publishing, 2007.
- [28] BOTTARO, J. C.; PENWELL, P. E.; SCHMITT, R. J. 1,1,3,3-Tetraoxo-1,2,3-triazapropene Anion, a New Oxy Anion of Nitrogen: the dinitramide anion and its salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 40, p. 9405–9410, 1997.
- [29] WINGBORG, N. Ammonium dinitramide–water: interaction and properties. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 51, n. 5, p. 1582–1586, 2006.
- [30] BADGUJAR, D. M. *et al.* Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 2–3, p. 289–305, 2008.
- [31] LARSSON A.; WINGBORG, N. Green Propellants Based on Ammonium Dinitramide (ADN). *In*: HALL J. **Advances in Spacecraft Technologies**. IntechOpen, 2011.
- [32] KRAUSE, H. H. **New energetic materials**. *In*: TEIPEL, U. (ed.). Energetic materials. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag, 2005. v. 2, p. 1–25.
- [33] TEIPEL, U. **Energetic Materials: Particle Processing and Characterization**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH, 2004. 643 p.
- [34] LANGLET, A.; OSTMARK, H.; WINGBORG, N. **Method of preparing dinitramidic acid and salts thereof**. Depositante: Forsvarets Forskningsanstalt, Forsvarets Forskningsanstalt (FOA). EP0843647A1. Concessão: 27 maio 1998.
- [35] SCHMITT, R. J. *et al.* **Process for forming ammonium dinitramide salt by reaction between ammonia and a nitronium-containing compound**. Depositante: SRI International. US5316749A. Concessão: 31 maio 1994.
- [36] VÖRDE, C.; SKIFS., H. **Method of Producing Salts of Dinitramidic Acid**. US 7981393 B2. Depósito: 21 jan. 2005. Concessão: 19 Jul. 2011.
- [37] GOŁOFIT, T.; MAKSIMOWSKI, P.; KOTLEWSKI, A. Safety of ammonium dinitramide synthesis vs. size of a commercial production scale. **Central European Journal of Energetic Materials**, v. 12, n. 4, p. 817–830, 2015.
- [38] ZELENOV, V. P. *et al.* Syntheses of Nitronium salts: a new strategy towards solid Nitronium Monosulfates. **Chemistry Select**, v. 2, n. 35, p. 11886–11890, 2017.
- [39] KUMAR, V.; KALITA, A.; MONDAL, B. Phenol ring nitration induced by the unprecedented reduction of the Cu(ii) centre by nitrogen dioxide. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 46, p. 16264, 2013.
- [40] ERSHOV, B. G.; PANICH, N. M. Chemical and spectral behavior of nitric acid in aqueous sulfuric acid solutions: Absorption spectrum and molar absorption coefficient of nitronium ion. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 188, p. 179–182, 2018.

- [41] IL'YASOV, S. G.; SAKOVICH, G. V.; LOBANOVA, A. A. Synthesis, structure, and properties of N, N'-Dinitrourea. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 38, n. 3, p. 327–334, 2013.
- [42] LOBANOVA, A. A. *et al.* Chemistry of Urea Nitro Derivatives: Synthesis of Nitramide from N,N'-Dinitrourea. New Reactions of Nitramide. **Russ. J. Org. Chem**, v. 38, n. 1, p. 1–6, 2002.
- [43] TEIPEL, U.; *et al.* **Crystallization of spherical ammonium dinitramide (ADN) particles from emulsions**. In: 14th International Symposium on Industrial Crystallization, 1999, Cambridge. **Proceedings**. Warwickshire: Institution of Chemical Engineers, 1999. p. 1–10.
- [44] RIBEIRO, A. A.; GRECA, I. M. Simulações computacionais e ferramentas de modelização em educação química: uma revisão de literatura publicada. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 542–549, 2003.
- [45] LEWARS, E. G. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 3<sup>a</sup> ed. Peterborough: Springer International Publishing Switzerland, 2016. 728 p.
- [46] ARROIO, A. *et al.* O ensino de química quântica e o computador na perspectiva de projetos. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 360–363, 2005.
- [47] CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. **Química**. 11. ed. Porto Alegre: AMGH Editora, 2012.
- [48] ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, 2018.
- [49] CAREY, F. A. **Química orgânica**. 7. ed. Porto Alegre: AMGH Editora, 2011. v. 1.
- [50] SUGIE, Y.; MIYAKE, A. Effect of nitration agent and water on thermal behavior during the nitration of sulfamates. **Science and Technology of Energetic Materials**, v. 76, n. 3–4, p. 57–61, 2015.
- [51] SUGIE, Y.; MIYAKE, A. Effects of temperature on nitration of sulfamates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 116, n. 3, p. 1213–1217, 2014.
- [52] KIM, W.-R. *et al.* Effects of potassium sulfamate on synthesis of potassium dinitramide. **Journal of the Korean Oil Chemists Society**, v. 30, n. 1, p. 57–63, 2013.
- [53] KIM, W. *et al.* Structural effect of potassium sulfamate on synthesis of ammonium dinitramide. **Journal of Energetic Materials**, v. 35, n. 1, p. 44–52, 2017.
- [54] GOŁOFIT, T.; MAKSIMOWSKI, P.; BIERNACKI, A. Optimization of potassium dinitramide preparation. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 38, n. 2, p. 261–265, 2013.

- [55] ALBRIGHT, L. F.; SOOD, M. K.; ECKERT, R. E. Modeling Nitronium Ion concentrations in HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O mixtures. **ACS Symposium Series**, v. 623, p. 201–213, 1996.
- [56] EDWARDS, H. G. M.; FAWCETT, V. Quantitative Raman spectroscopic studies of nitronium ion concentrations in mixtures of sulphuric and nitric acids. **Journal of Molecular Structure**, v. 326, n. C, p. 131–143, 1994.
- [57] RUSSO, D. *et al.* Ternary HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O mixtures: a simplified approach for the calculation of the equilibrium composition. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 5, p. 1696–1704, 2018.
- [58] KUMAR, P.; JOSHI, P. C. DSC/TG and sem studies of synthesized potassium sulphamate (PS) and potassium dinitramide (KDN) crystals. **INCAS Bulletin**, v. 12, n. 1, p. 105–117, 2020.
- [59] SAMUEL M. H.; ALAN B. R. The Kinetics of Hydrolysis of the Sulfamate Ion. **Journal of the American Chemical Society**, v.72, n. 8, p. 3571-3574, 1950.
- [60] Gaussian 09, Revision D.01, FRISCH, M. J.; *et al.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [61] ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. 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 function. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1–3, p. 215–241, 2008.
- [62] WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 18, p. 3297–3305, 2005.
- [63] WEIGEND, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 9, p. 1057–1065, 2006.
- [64] TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Quantum mechanical continuum solvation models. **Chem. Rev.**, v. 105, n. 8, p. 2999-3094, 2005.
- [65] CHIPMAN, D. M. Reaction field treatment of charge penetration. **J. Chem. Phys.**, v. 112, n. 13, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.481133>.
- [66] CANCÈS, E.; MENNUCCI, B.; CANCE, E. Comment on Reaction field treatment of charge penetration. **J. Chem. Phys.**, v. 114, n. 10, p. 4744-4745, 2001.
- [67] MONARD, G.; RIVAIL, J. L. **Solvent effects in quantum chemistry**. In: LESZCZYNSKI, J. *et al.* (ed.). Handbook of computational chemistry. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 727–739.
- [68] BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; EDWARD, B. **Química: a ciência central**. 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972 p.

[69] SMITH, A. L. **Applied infrared spectroscopy**: fundamentals, techniques, and analytical problem-solving. New York: Wiley, 1979. v. 54.

[70] KUMAR, A. S. *et al.* Electrical conductivity and dielectric properties of potassium sulfamate single crystals. **Crystal Research and Technology**, v. 46, n. 10, p. 1027–1034, 2011.

[71] MARINHO, M. R. M.; CASTRO, W. B. Planejamento fatorial: uma ferramenta poderosa para os pesquisadores. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENSINO DE ENGENHARIA, 33., 2005, Campina Grande, PB. **Proceedings** [...]. Brasília, DF: ABEMGE, 2005. p. 1–9.

[72] BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.; BRUNS, R. **Como fazer experimentos**: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

[73] MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 8<sup>th</sup> ed. New York: Wiley, 2008. 656 p.

## Apêndice A - Etapa 2 - Síntese do KDN a partir do Sulfamato de Potássio

### Planejamento Experimental

Para a etapa de síntese do segundo intermediário, a dinitramida de potássio (KDN), foi proposto um planejamento experimental. Como refere-se a uma etapa futura, a proposta do planejamento experimental está descrita neste tópico para efeito de completeza e consistência com o restante do estudo.

Um planejamento experimental representa um conjunto de ensaios, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado processo. O foco de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que procuramos, realizando o mínimo de experimentos possível. Tendo em vista isso, foi estudado e elaborado um planejamento experimental para este trabalho [71,72].

*Montgomery* (2008) define que um experimento pode ser interpretado como um teste ou uma série de testes em que modificações são feitas intencionalmente, nas variáveis de entrada de um processo, para identificar e avaliar as causas de mudanças nas variáveis de resposta; tal processo pode ser ilustrado conforme a Figura 45 [73].

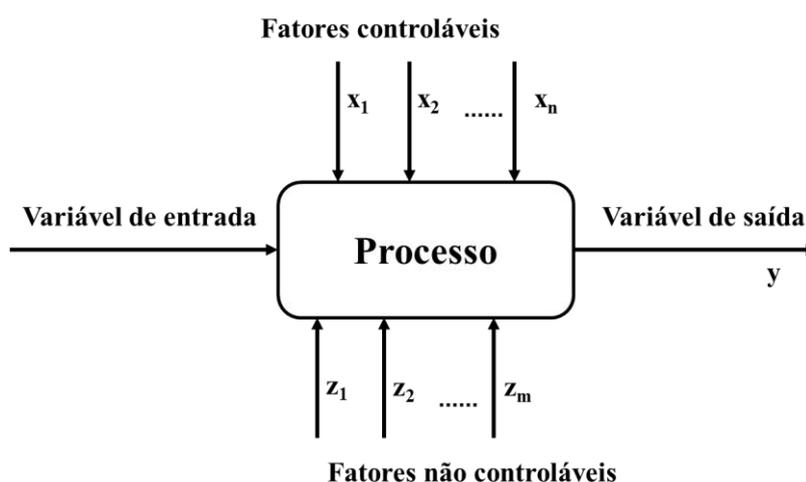


Figura 45 – Modelo geral de um processo ou sistema [73].

A escolha dos fatores é uma etapa fundamental para o planejamento de experimentos, pois

a partir de então é possível avaliar quantitativamente a influência de cada um nas variáveis-resposta de interesse. Para estudar o efeito do fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação. Isso obviamente implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator. Um planejamento em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é, portanto, o mais simples de todos eles [65, 67].

Assim que definidas as variáveis de entrada e de saída do processo é importante definir o objetivo do planejamento de experimentos. O objetivo é produzir KDN a partir do ácido nítrico concentrado, de forma a obter alto rendimento da reação e alta pureza do produto. Para este planejamento queremos saber qual o rendimento final da reação química de nitração variando: 1) os solventes utilizados na preparação do sulfamato de potássio, 2) a temperatura de reação e 3) a proporção molar da mistura sulfonítrica utilizada na nitração. Na linguagem estatística, dizemos que estamos interessados em descobrir como a resposta (o rendimento da reação) dependerá dos três fatores mencionados: do solvente utilizado na preparação do reagente, da temperatura de reação e da proporção molar da mistura sulfonítrica.

Escolhemos os níveis acetona e sem solvente para os solventes utilizados na preparação do sulfamato de potássio (reagente), as temperaturas de  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  conforme a análise da faixa de temperatura ideal e as condições disponíveis em laboratório e admitiremos duas razões molares (baseados na Figura 10) de 4:1 e 5:1 entre ácido sulfúrico e ácido nítrico. A listagem dessas combinações, que é chamada de matriz de planejamento, é apresentada na Tabela 12. Com isso, o planejamento fatorial completo passará a necessitar da realização de  $2^3 = 8$  ensaios (Tabela 13), feitos em duplicata, onde a variável de saída ou resposta é a média dos rendimentos obtidos nos experimentos.

Tabela 12 – Matriz do planejamento experimental.

<b>Fatores</b>	<b>Limite Inferior [-]</b>	<b>Limite Superior [+]</b>
1 → Solvente	Acetona	Sem solvente
2 → Razão molar	4:1	5:1
3 → Temperatura	$-25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tabela 13 – Descrição dos ensaios.

<b>Experimento</b>	<b>Solvente</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Razão Molar</b>	<b>Média de Rendimento</b>
1	Acetona	-25 °C	4:1	Y1
2	Sem solvente	-25 °C	4:1	Y2
3	Acetona	-30 °C	4:1	Y3
4	Sem solvente	-30 °C	4:1	Y4
5	Acetona	-25 °C	5:1	Y5
6	Sem solvente	-25 °C	5:1	Y6
7	Acetona	-30 °C	5:1	Y7
8	Sem solvente	-30 °C	5:1	Y8

Realizando os experimentos como descrito na Tabela 13 é possível avaliar a influência de cada fator na variável de saída, ou seja, é possível entender como cada fator pode influenciar no rendimento final da reação.

### **Materiais**

Para a preparação do KDN foram utilizados os reagentes: sulfamato de potássio sintetizado em laboratório (descrito no item 3.1.2), ácido sulfúrico (Neon, lote 38202), ácido nítrico (Vetec, lote 0908160), hidróxido de potássio (Vetec, lote 0906208; Cinética Química, lote 0799), água destilada e sulfamato de amônio (Neon, lote 52592). Já os equipamentos utilizados foram: agitador mecânico (Fisatom, modelo 721), sistema de controle de temperatura (Julabo, modelo Presto LH85), termômetro infravermelho (Incoterm, modelo ST-400), medidor de pH de bolso (AKSO, modelo AK90), bomba para vácuo (Edwards, modelo E-Lab 2), rotavapor (Buchi, modelo R-124), resfriador para destilação (Buchi modelo F114).

### **Procedimento experimental**

A metodologia adotada no processo de síntese do KDN foi desenvolvida conforme descrito por Wooram et al. (2017) e Kumar et al. (2008) e seguiu as etapas descritas no fluxograma da Figura 46 e Figura 47 [53-54, 58].

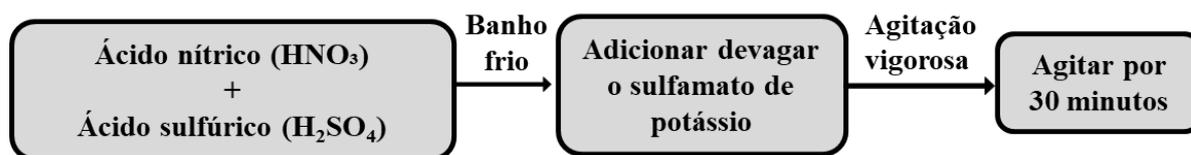


Figura 46 – Fluxograma da reação de nitração.

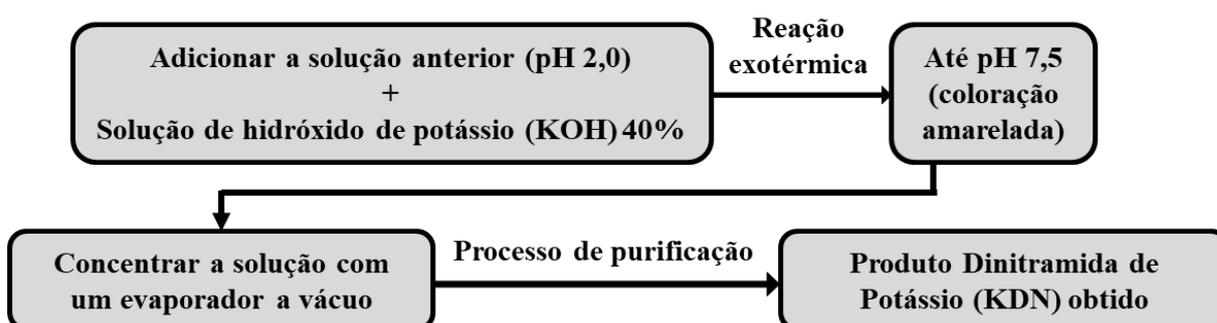


Figura 47 – Fluxograma da reação de neutralização.

Primeiramente, o ácido nítrico e o ácido sulfúrico foram resfriados em um balão volumétrico à temperatura de  $-40^{\circ}\text{C}$  e em seguida o agitador mecânico é ligado a uma velocidade de rotação relativamente baixa, conforme o esquema da Figura 48. Em seguida o sulfamato de potássio moído, que foi preparado na etapa anterior (item 3.1.2), foi lentamente adicionado em pequenas porções e posteriormente a mistura foi vigorosamente agitada por 30 minutos.

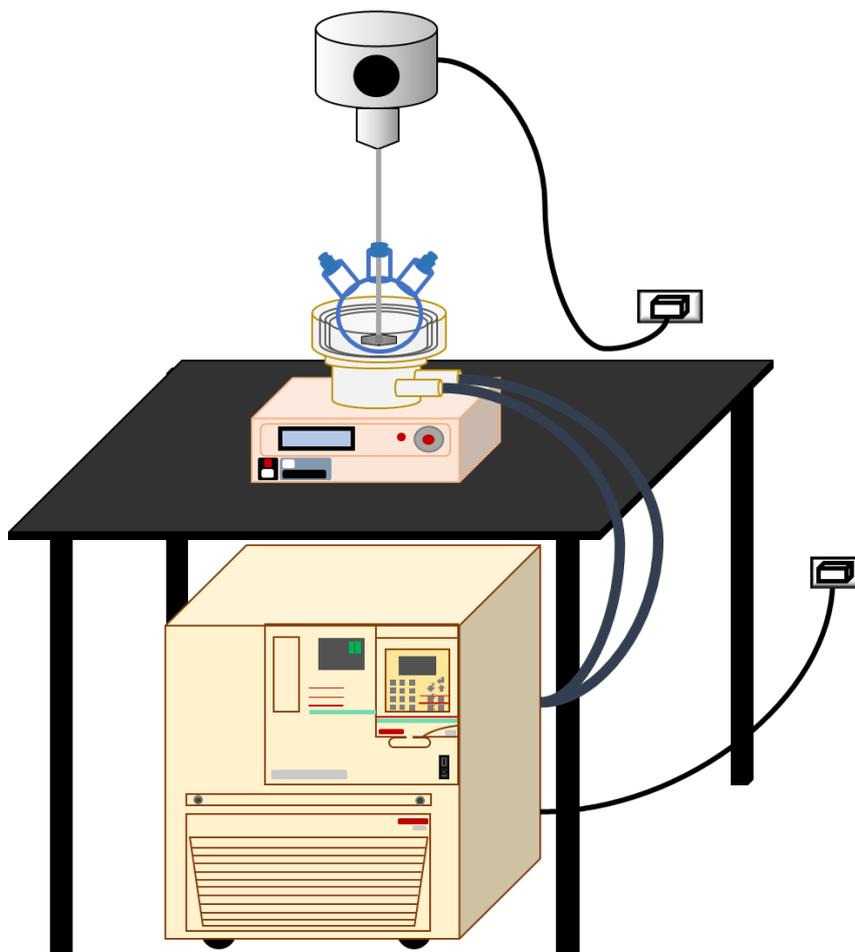


Figura 48 - Esquema de montagem experimental para a nitração do sulfamato de potássio.

Na etapa seguinte a mistura reacional foi neutralizada para obtenção da dinitramida de potássio (KDN) utilizando uma solução de hidróxido de potássio 40%, que foi vagarosamente adicionada até que a solução atingisse o pH 7,5 (com uma coloração verde-amarelada) mantendo-se a temperatura entre  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A seguir foram realizadas as etapas de filtragem (semelhante à Figura 20), lavagem e secagem (semelhante à Figura 21) da solução com objetivo de obter um produto mais puro possível.

A Figura 49 ilustra, por meio de fluxograma, as técnicas de caracterização utilizadas na etapa 2, referente a síntese do KDN, seja quantitativa ou qualitativa.

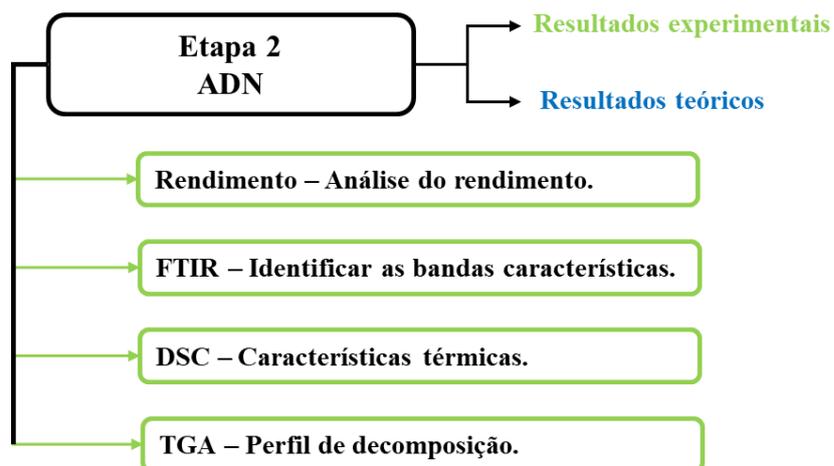


Figura 49 - Fluxograma com as técnicas de caracterização da etapa 2 do trabalho.

### **Resultados preliminares**

Como abordado no tópico efeito nitrante em fundamentação teórica, para realizar a nitração do sulfamato de potássio é necessária uma quantidade suficiente de íons nitrônio no meio reacional. Tendo isso em vista foi necessário analisar a proporção molar da mistura sulfonítrica utilizada, levando em consideração que os ácidos sulfúrico e nítrico disponíveis em laboratório possuem a concentração molar de 98% e 65% respectivamente.

Para caracterizar todas as proporções molares entre ácido nítrico e ácido sulfúrico, descritas na Figura 10, foi realizada a análise por FT-IR por meio da técnica de reflexão em que cada amostra foi colocada diretamente sobre o cristal do acessório UATR, com o objetivo de caracterizar cada mistura. Os espectros de cada amostra são mostrados na Figura 50.

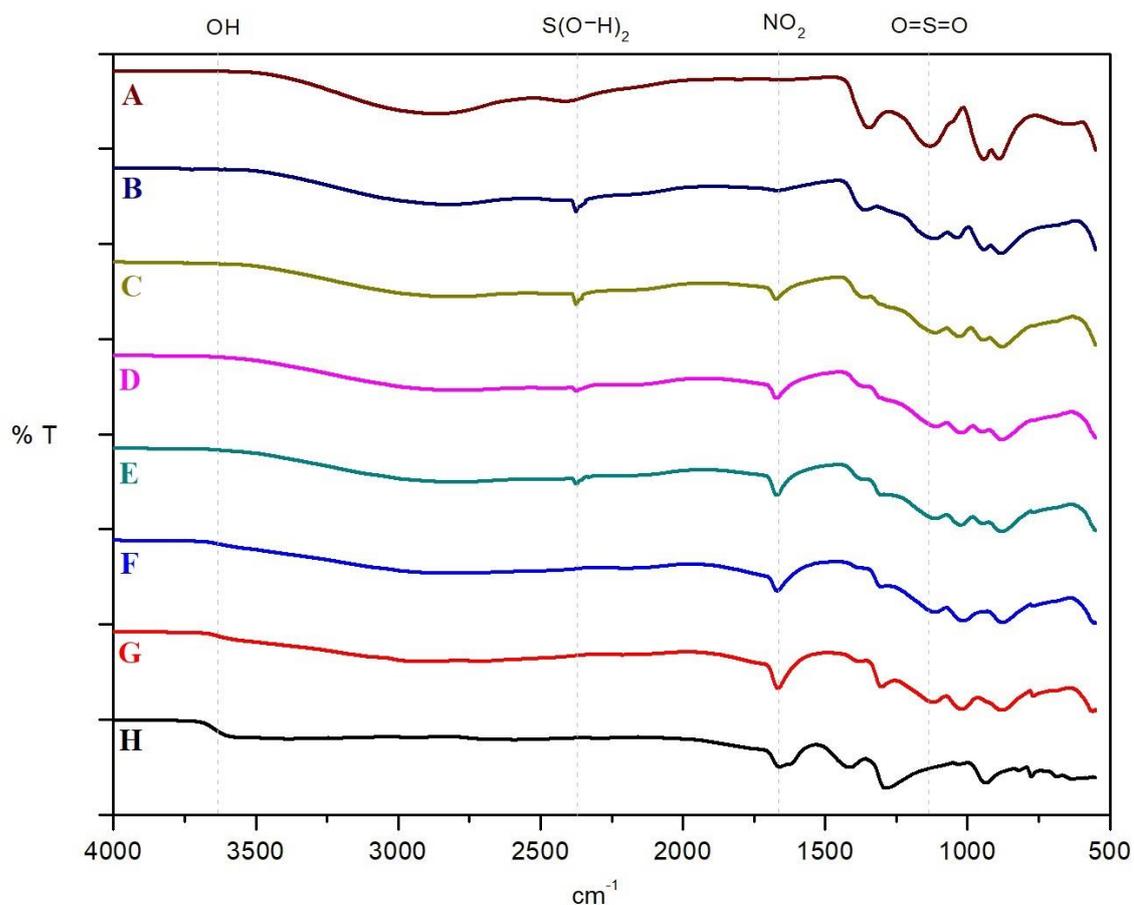


Figura 50 - Espectros vibracionais das amostras de: A) Ácido sulfúrico 98%; B) Mistura de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> proporção 10:1; C) Mistura de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> proporção 5:1; D) Mistura de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> proporção 4:1; E) Mistura de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> proporção 3:1; F) Mistura de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> proporção 2:1; G) Mistura de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> proporção 1:1 E H) Ácido nítrico 65%.

As principais bandas de absorção observadas nos espectros FT-IR (Figura 50) foram interpretadas com base na posição, forma e intensidade, considerando o histórico da amostra. As principais absorções e prováveis atribuições estão em torno de: 3600 cm<sup>-1</sup> devido a estiramento do grupo OH, 2400 cm<sup>-1</sup> devido à estiramento do grupo S(O-H)<sub>2</sub>, 1700 cm<sup>-1</sup> devido ao modo de estiramento assimétrico do grupo NO<sub>2</sub> e 1150 cm<sup>-1</sup> devido a estiramento do grupo O=S=O. Desta forma, é possível sugerir que as amostras são constituídas basicamente de ácido nítrico e ácido sulfúrico, em diferentes proporções como esperado. Conforme a quantidade de ácido sulfúrico vai diminuindo as misturas ficam mais parecidas com ácido nítrico, ou seja, os espectros ficam mais semelhantes a amostra H.

Com base no planejamento experimental proposto, conforme a Tabela 12, duas proporções molares foram escolhidas para a etapa de nitração considerando a maior concentração de íons nitrônio no meio conforme a análise da Figura 10.

Ao misturar os ácidos nítricos e sulfúrico no balão volumétrico com agitação constante e esperar que a mistura atingisse a temperatura de  $-30^{\circ}\text{C}$  foi observado o congelamento do meio reacional, conforme a Figura 51, o que inviabilizou o a etapa de nitração.



Figura 51 – Foto da mistura sulfonítrica congelada dentro do balão volumétrico.

Após observar o congelamento, todas as proporções foram testadas e foi verificado o congelamento de todo conjunto. Não foram encontradas referências sobre congelamento em misturas sulfonítrica como presenciado em laboratório, provavelmente devido a utilização de ácido nítrico concentrado (65%) ao invés de ácido nítrico fumegante (98%) já que o ácido menos concentrado possui uma maior quantidade de água em sua composição.

## Apêndice B - Geometrias moleculares otimizadas com M06-2X/Def2-TZVP

A seguir são descritas as geometrias moleculares xyz otimizadas utilizadas nos cálculos teóricos.

### Sulfamato de potássio - $\text{KNH}_2\text{SO}_3$ (gás – molécula isolada no vácuo)

```

N 0.453832  1.532927 -0.001027
H 0.889213  1.953710  0.822380
H 0.889583  1.953245 -0.824478
S 0.850985 -0.153667  0.000089
O 0.139805 -0.592304  1.223574
O 2.291208 -0.300498 -0.000807
O 0.138333 -0.594573 -1.221636
K -2.059271 -0.014724 -0.000063
  
```

### Sulfamato de potássio - $\text{KNH}_2\text{SO}_3$ com diferentes solventes implícitos

Solvente	Geometria			
Água	N	1.516305	1.414896	-0.000046
	H	2.106874	1.519936	0.826425
	H	2.106950	1.519844	-0.826475
	S	0.855029	-0.138191	0.000003
	O	0.027054	-0.163037	1.227807
	O	1.940945	-1.123315	0.000018
	O	0.027025	-0.163104	-1.227783
	K	-2.340454	0.045403	-0.000001
Metanol	N	1.525822	1.410238	-0.001056
	H	2.117257	1.510376	0.825396
	H	2.117616	1.509321	-0.827369
	S	0.853136	-0.138262	0.000063
	O	0.024178	-0.155334	1.227612
	O	1.931678	-1.130847	0.000873
	O	0.024144	-0.157460	-1.227387
	K	-2.337147	0.045787	-0.000023
Etanol	N	-1.430549	0.544333	-0.172744
	H	-2.155309	-0.036230	0.248154
	H	-1.642080	0.789020	-1.139947
	S	0.049849	-0.144223	0.001285
	O	0.050196	-0.800363	1.288379
	O	0.489941	-0.839970	-1.183009
	O	0.988756	1.147590	0.050446
	K	0.782510	1.686410	0.833907
Acetona	N	1.533088	1.406354	-0.003765
	H	2.124493	1.503830	0.823015
	H	2.126441	1.499287	-0.829654
	S	0.851226	-0.138379	0.000292
	O	0.021657	-0.147251	1.227748
	O	1.923623	-1.136986	0.002686
	O	0.021077	-0.154361	-1.226632
	K	-2.333317	0.046065	-0.000111
Isopropanol	N	1.533869	1.405914	-0.003633
	H	2.125404	1.502753	0.823127

	H	2.127289	1.498368	-0.829527
	S	0.850957	-0.138406	0.000282
	O	0.021234	-0.146726	1.227677
	O	1.922644	-1.137677	0.002599
	O	0.020678	-0.153590	-1.226607
	K	-2.332712	0.046101	-0.000107

A seguir estão listadas as geometrias moleculares otimizadas utilizadas nos cálculos teóricos com efeito solvente explícito (supermolécula).

**Sulfamato de potássio -  $\text{KNH}_2\text{SO}_3$ .solvente com diferentes moléculas de solvente explícito em diferentes posições.**

<b>Solvente - Posição</b>	<b>Geometria</b>			
<b>Água - K</b>	N	-1.3131420000	1.3180910000	-0.5999680000
	H	-1.7945950000	1.2216620000	-1.4959850000
	H	-1.9142110000	1.8590030000	0.0253040000
	S	-1.0803240000	-0.2334030000	0.0544250000
	O	-0.3455400000	-0.9346670000	-1.0193110000
	O	-2.3858270000	-0.8111410000	0.3730410000
	O	-0.2313480000	0.0150900000	1.2449750000
	K	2.1374210000	-0.7312990000	-0.0481400000
	O	1.4493850000	1.9388150000	0.0685630000
	H	1.0128730000	1.6477860000	0.8852030000
H	0.6687500000	2.0092650000	-0.5090400000	
<b>Água - NH<sub>2</sub></b>	N	1.2802170000	0.6556870000	1.2463700000
	H	0.6941390000	0.5837620000	2.0794780000
	H	1.6624920000	1.6013830000	1.1924410000
	S	0.3554870000	0.3458320000	-0.1333380000
	O	-0.7552030000	1.3228360000	-0.1955290000
	O	1.3180660000	0.4892540000	-1.2346810000
	O	-0.1496660000	-1.0247820000	0.0849670000
	K	-2.7781960000	-0.4492190000	0.0420140000
	O	3.3426030000	-1.0882820000	0.0033310000
	H	2.8798650000	-0.7299460000	0.7752420000
H	2.8535220000	-0.6353620000	-0.7013130000	
<b>Água - SO<sub>3</sub></b>	N	-1.2649010000	-0.8865660000	1.2637290000
	H	-0.6746990000	-0.7364550000	2.0830580000
	H	-2.0701960000	-0.2546100000	1.3118910000
	S	-0.4169260000	-0.4790370000	-0.1221130000
	O	0.0060130000	0.9493080000	-0.0119880000
	O	-1.3802910000	-0.6951250000	-1.2102420000
	O	0.7600570000	-1.3694510000	-0.1327390000
	K	2.6668850000	0.5212980000	0.0331020000
	O	-2.8484460000	1.4230230000	0.0574650000
	H	-2.7672460000	0.7553450000	-0.6421830000
H	-1.9322320000	1.7395590000	0.1060440000	
<b>Metanol - K</b>	N	-2.6224620000	-0.6722310000	0.2237990000
	H	-3.1101150000	-0.2712790000	1.0264000000
	H	-3.2158030000	-0.5663660000	-0.6005210000
	S	-1.1906790000	0.1699240000	-0.0267450000
	O	-0.4101050000	-0.1047980000	1.2123800000
	O	-1.4792110000	1.5959160000	-0.2128410000
	O	-0.5953960000	-0.4796290000	-1.2138740000
	K	1.4991120000	-1.6985890000	-0.0790720000
	C	1.9615050000	2.0109290000	-0.3262350000
O	2.0386460000	0.8980820000	0.5379430000	

	H	1.0207350000	2.0146680000	-0.8996020000
	H	2.8020900000	1.9590850000	-1.0310700000
	H	2.0365930000	2.9641930000	0.2239360000
	H	1.1909640000	0.8175870000	1.0130900000
<b>Metanol – NH<sub>2</sub></b>	N	1.0009990000	1.5645970000	-0.5655490000
	H	1.6434570000	1.7448080000	-1.3375080000
	H	0.0397990000	1.5497060000	-0.9201040000
	S	1.3321940000	0.0402790000	0.0614070000
	O	2.7553450000	0.0761480000	0.3993530000
	O	0.9901110000	-0.9708620000	-0.9743530000
	O	0.4139760000	-0.0817640000	1.2199170000
	K	-1.3703760000	-1.6882260000	0.0283530000
	C	-2.1377010000	1.7625300000	0.5228590000
	O	-1.9162210000	0.9186550000	-0.5980410000
	H	-2.1147650000	2.8252850000	0.2368000000
	H	-1.3204520000	1.5632780000	1.2265510000
	H	-3.1007890000	1.5445000000	1.0101830000
	H	-2.5516850000	1.1394600000	-1.2904620000
<b>Metanol – SO<sub>3</sub></b>	N	0.7539080000	-1.6596010000	-0.2357960000
	H	1.2329590000	-2.0762520000	-1.0370230000
	H	0.9441390000	-2.2407440000	0.5833590000
	S	1.3879920000	-0.0955640000	0.0380680000
	O	0.6967910000	0.3259490000	1.2734700000
	O	2.8409080000	-0.2046250000	0.1598210000
	O	0.9281130000	0.6536260000	-1.1493270000
	K	-1.2418090000	1.7732590000	0.0217210000
	C	-2.7524110000	-1.6130330000	0.2664040000
	O	-1.9072380000	-0.7556910000	-0.4608890000
	H	-2.3001040000	-1.9257910000	1.2231340000
	H	-3.0144310000	-2.5208760000	-0.3034940000
	H	-3.6846620000	-1.0777870000	0.4932780000
	H	-1.0228770000	-1.1801040000	-0.5134980000
<b>Etanol - K</b>	N	-3.3903100000	0.2526430000	-1.0334980000
	H	-3.0612280000	-0.2266770000	-1.8719610000
	H	-4.2240770000	-0.2251040000	-0.6898170000
	S	-2.2018160000	0.1987020000	0.1567730000
	O	-1.8114180000	-1.2197070000	0.3715150000
	O	-2.8338490000	0.8147650000	1.3232180000
	O	-1.0735290000	0.9588960000	-0.4285560000
	K	0.7784530000	-0.9644300000	-0.2446930000
	C	3.4870860000	1.5381020000	-0.2384310000
	H	4.1484360000	2.4114160000	-0.3139320000
	C	4.2745480000	0.3140180000	0.1737500000
	H	3.0119850000	1.3835320000	-1.2183830000
	H	2.7048440000	1.7631410000	0.5012150000
	H	5.0673750000	0.1066790000	-0.5644290000
	H	4.7621810000	0.4879050000	1.1473760000
	O	3.3834910000	-0.7878820000	0.2612500000
	H	3.8737280000	-1.5657360000	0.5538950000
<b>Etanol – NH<sub>2</sub></b>	N	-0.1197930000	-1.4903030000	1.0719290000
	H	0.4567510000	-1.4250620000	1.9112290000
	H	-1.0525740000	-1.1348830000	1.2846100000
	S	0.5599650000	-0.5744740000	-0.1625690000
	O	-0.4146130000	-0.6528440000	-1.2520800000
	O	0.7853320000	0.8090790000	0.3394580000
	O	1.8584270000	-1.2336070000	-0.4279850000
	K	3.4566140000	0.8446780000	0.0862090000
	C	-2.6625830000	1.4644070000	-0.0527780000
	C	-3.2656770000	0.1045190000	0.2458450000
	H	-2.7767360000	1.6969080000	-1.1214570000

	H	-1.5899510000	1.4715880000	0.1876900000
	H	-3.1634430000	2.2537700000	0.5297620000
	O	-4.6198050000	0.0036550000	-0.1386550000
	H	-2.7152490000	-0.6606420000	-0.3211530000
	H	-3.1479530000	-0.1301580000	1.3226310000
	H	-5.1125770000	0.6794650000	0.3420130000
<b>Etanol – SO<sub>3</sub></b>	N	2.9649290000	-0.7195230000	0.1615560000
	H	3.4652260000	0.0450720000	0.6166070000
	H	3.0217830000	-1.5495960000	0.7529280000
	S	1.3580920000	-0.2954320000	-0.0383350000
	O	0.7416440000	-1.5076020000	-0.6198730000
	O	0.7736470000	0.0773890000	1.2706610000
	O	1.3782960000	0.8605040000	-0.9581180000
	K	-0.7763750000	2.0620590000	0.1820920000
	C	-2.3022220000	-1.3674930000	1.0224330000
	C	-2.6769910000	-1.0080920000	-0.4055600000
	H	-2.2656700000	-0.4683660000	1.6557710000
	H	-1.3051190000	-1.8297990000	1.0404560000
	H	-3.0332690000	-2.0650800000	-1.4555760000
	O	-1.6928400000	-0.2030940000	-1.0281210000
	H	-2.8453600000	-1.9268290000	-0.9948640000
	H	-3.6184040000	-0.4389370000	-0.4271560000
	H	-0.8827310000	-0.7460890000	-1.0942180000
<b>Acetona - K</b>	N	1.0976780000	-1.9717560000	0.0097170000
	H	1.5217720000	-2.4108810000	0.8289550000
	H	1.4943040000	-2.4100010000	-0.8236840000
	S	1.5182790000	-0.3342290000	0.0008650000
	O	0.8768110000	0.1958780000	-1.2232030000
	O	0.8935030000	0.2055020000	1.2316500000
	O	2.9811380000	-0.2294610000	-0.0070880000
	K	-0.2572810000	2.3490420000	-0.0065810000
	C	-2.0830030000	-1.2633980000	1.2954470000
	H	-2.5165550000	-2.2687760000	1.2247780000
	H	-2.5585650000	-0.6826760000	2.0947750000
	C	-2.1649190000	-0.5183260000	-0.0075910000
	H	-1.0075140000	-1.3586030000	1.5145590000
	C	-2.0613970000	-1.3289800000	-1.2669690000
	H	-2.0875270000	-0.6774310000	-2.1471290000
	H	-2.8797260000	-2.0629000000	-1.3058660000
	H	-1.1113590000	-1.8821440000	-1.2280410000
	O	-2.2622980000	0.6950530000	-0.0314200000
<b>Acetona – NH<sub>2</sub></b>	N	-0.0079420000	-1.6325800000	-1.2966780000
	H	-1.0241100000	-1.5073940000	-1.2561090000
	H	0.3426660000	-1.1366630000	-2.1168480000
	S	0.6602730000	-0.9581090000	0.0833940000
	O	0.0848340000	-1.7292130000	1.1886010000
	O	0.3060160000	0.4905650000	0.1375930000
	O	2.1213460000	-1.1145840000	-0.1016110000
	K	2.7907760000	1.4636250000	0.0432690000
	C	-2.4389840000	2.0230160000	-0.2720570000
	C	-2.6013660000	0.5344530000	-0.1258690000
	H	-1.6285060000	2.3591450000	0.3892870000
	H	-2.2126560000	2.2775110000	-1.3137430000
	H	-3.3651000000	2.5258720000	0.0453890000
	C	-2.7325900000	-0.0028880000	1.2747980000
	H	-3.1832590000	0.7285890000	1.9574870000
	H	-3.3104090000	-0.9354080000	1.2650630000
	H	-1.7118170000	-0.2346680000	1.6169360000
	O	-2.6125310000	-0.2037100000	-1.0906290000
<b>Acetona – SO<sub>3</sub></b>	N	1.3723560000	-1.7137180000	0.7857950000

	H	1.4100030000	-2.5221970000	0.1627790000
	H	1.9830110000	-1.9000550000	1.5827270000
	S	1.9704220000	-0.3647870000	-0.0353680000
	O	0.9895320000	-0.1385660000	-1.1239760000
	O	3.3220370000	-0.6633210000	-0.5174480000
	O	1.9228130000	0.7065110000	0.9858600000
	K	-0.0869240000	2.1139000000	-0.0480430000
	C	-2.0128830000	-1.6084930000	-0.3127360000
	C	-2.8204090000	-0.3794450000	0.0009410000
	H	-1.9954420000	-2.2462320000	0.5851740000
	H	-0.9852910000	-1.3327070000	-0.5807320000
	H	-2.4956230000	-2.1896110000	-1.1110220000
	C	-4.3097430000	-0.5508220000	0.1393180000
	H	-4.5370890000	-1.3984880000	0.8007390000
	H	-4.7651300000	0.3696030000	0.5211620000
	H	-4.7318530000	-0.7900120000	-0.8486630000
	O	-2.2976380000	0.7092220000	0.1431710000
<b>Isopropanol - K</b>	N	-0.8448670000	-1.7779600000	0.6106970000
	H	-1.3229640000	-2.2093770000	1.4023950000
	H	0.0431570000	-1.3802140000	0.9268600000
	S	-1.8014340000	-0.5397000000	-0.0033790000
	O	-3.0806120000	-1.1663580000	-0.3178650000
	O	-1.0285530000	-0.0636050000	-1.1873800000
	O	-1.8833720000	0.5387520000	1.0127010000
	K	-0.2792970000	2.3611100000	-0.0438900000
	C	2.6604330000	-1.8474470000	-0.1993840000
	C	2.6929520000	-0.3383300000	-0.3947680000
	H	2.4590690000	-2.0880590000	0.8564570000
	H	3.6227720000	-2.2989800000	-0.4790540000
	H	1.8725640000	-2.3057860000	-0.8154100000
	C	3.7054900000	0.3361320000	0.5109980000
	H	3.4444040000	0.1523680000	1.5641840000
	H	4.7140470000	-0.0587490000	0.3281360000
	H	3.7182050000	1.4213000000	0.3389640000
O	1.4213950000	0.2295780000	-0.1103480000	
H	2.9566250000	-0.1211470000	-1.4459620000	
H	0.7516550000	-0.1006060000	-0.7414210000	
<b>Isopropanol – NH<sub>2</sub></b>	N	0.5552310000	1.4569370000	1.3880650000
	H	0.5883660000	2.4752180000	1.3209900000
	H	-0.3747560000	1.1846270000	1.7091520000
	S	0.8425670000	0.7915580000	-0.1367690000
	O	2.2587240000	1.1308400000	-0.4042550000
	O	-0.0898290000	1.3762730000	-1.1062030000
	O	0.6559310000	-0.6630700000	0.0822610000
	K	3.2607260000	-1.3153790000	-0.0548480000
	C	-3.0787820000	0.9560570000	0.0658740000
	C	-2.7338460000	-0.4994920000	-0.1851240000
	H	-2.2158370000	1.4876560000	0.4872660000
	H	-3.3435730000	1.4485010000	-0.8801640000
	H	-3.9336340000	1.0344830000	0.7551700000
	C	-2.4149080000	-1.2481900000	1.1005940000
	H	-1.8413830000	-0.5295610000	-0.8349670000
	O	-3.8512140000	-1.0795180000	-0.8433760000
	H	-2.2172700000	-2.3108110000	0.8895890000
H	-3.2593720000	-1.1835630000	1.8036730000	
H	-1.5095270000	-0.8418910000	1.5717230000	
H	-3.6381870000	-2.0024110000	-1.0239390000	
<b>Isopropanol – SO<sub>3</sub></b>	N	1.1716440000	-0.0985570000	1.3814440000
	H	0.8892260000	-0.9871560000	1.7981000000
	H	1.8810860000	0.3227360000	1.9849580000

S	1.8608190000	-0.3957760000	-0.1488500000
O	0.9241540000	-1.3730030000	-0.7511750000
O	3.2168060000	-0.9094400000	0.0347250000
O	1.8027480000	0.9334550000	-0.7920500000
K	-0.3371370000	2.1361250000	0.2235350000
C	-3.7075830000	-0.0223990000	-0.1518600000
C	-2.4727110000	-0.8775690000	-0.3666750000
H	-3.9845670000	0.4921200000	-1.0825500000
H	-3.5161440000	0.7369850000	0.6228200000
H	-4.5571710000	-0.6384880000	0.1733770000
C	-2.0252300000	-1.5810230000	0.9078770000
H	-2.7096180000	-1.6460780000	-1.1271150000
O	-1.4415700000	-0.0397340000	-0.8622550000
H	-1.8297310000	-0.8389260000	1.6982400000
H	-1.0990100000	-2.1448040000	0.7223630000
H	-2.7958750000	-2.2784900000	1.2661510000
H	-0.6311600000	-0.5862410000	-0.9620100000

## Apêndice C – Resultados dos cálculos realizados para análise do efeito solvente implícito e explícito

A partir dos cálculos realizados para avaliar o efeito solvente implícito, como descrito no item Detalhes Computacionais com a geometria descrita no Apêndice B foram obtidos os resultados da Tabela 14. As variações de energia encontradas referem-se a diferença entre a molécula de soluto (sulfamato de potássio) envolta por um campo de reação de cada solvente e a molécula sem solvente (estado gasoso).

Tabela 14 – Resultados das entalpias e energias livres (kcal/mol) da molécula de sulfamato de potássio obtidas com a metodologia M06-2X/Def2-TZVP e incluindo diferentes solventes implícitos

<b>Solvente</b>	<b>H<sup>0</sup></b>	<b>G<sup>0</sup><sub>298K</sub></b>	<b>ΔH<sup>0</sup></b>	<b>ΔG<sub>298K</sub></b>
<b>Gasoso (sem solvente)</b>	-801988,73	-802008,57	-	-
<b>Água</b>	-802019,03	-802039,81	-30,30	-31,24
<b>Isopropanol</b>	-802017,28	-802037,89	-28,55	-29,32
<b>Metanol</b>	-802018,22	-802038,90	-29,49	-30,33
<b>Etanol</b>	-802017,80	-802038,43	-29,06	-29,86
<b>Acetona</b>	-802017,42	-802038,03	-28,69	-29,46

A partir dos cálculos realizados para avaliar o efeito solvente explícito, como descrito no item Detalhes Computacionais com a geometria descrita no Apêndice B foram obtidos os resultados da Tabela 15. As variações de energia encontradas referem-se a diferença entre a molécula de soluto (sulfamato de potássio) envolta por um campo de reação de cada solvente junto com uma molécula explícita desse solvente e a soma da molécula de soluto (sulfamato de potássio) envolta por um campo de reação de cada solvente e da molécula de solvente envolta por um campo de reação do próprio solvente.

Tabela 15 - Resultados dos cálculos computacionais para solvente explícito.

<b>K.NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/SCRF água + H<sub>2</sub>O</b>				
<b>Posição da molécula</b>	<b>H<sup>0</sup></b>	<b>G<sup>0</sup><sub>298K</sub></b>	<b>ΔH<sup>0</sup> (kcal/mol)</b>	<b>ΔG<sub>298K</sub> (kcal/mol)</b>
<b>K</b>	-849872,90	-849895,41	-11,42	-2,08
<b>NH<sub>2</sub></b>	-849868,85	-849891,69	-7,37	1,63
<b>SO<sub>3</sub></b>	-849870,99	-849893,50	-9,51	-0,17
<b>K.NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/SCRF metanol + CH<sub>3</sub>OH</b>				
<b>Posição da molécula</b>	<b>H<sup>0</sup></b>	<b>G<sup>0</sup><sub>298K</sub></b>	<b>ΔH<sup>0</sup> (kcal/mol)</b>	<b>ΔG<sub>298K</sub> (kcal/mol)</b>
<b>K</b>	-874459,04	-874483,82	-11,71	-1,60
<b>NH<sub>2</sub></b>	-874457,31	-874480,87	-9,99	1,35
<b>SO<sub>3</sub></b>	-874460,43	-874484,00	-13,11	-1,78
<b>K.NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/SCRF etanol + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O</b>				
<b>Posição da molécula</b>	<b>H<sup>0</sup></b>	<b>G<sup>0</sup><sub>298K</sub></b>	<b>ΔH<sup>0</sup> (kcal/mol)</b>	<b>ΔG<sub>298K</sub> (kcal/mol)</b>
<b>K</b>	-899055,50	-899082,86	-7,03	2,18
<b>NH<sub>2</sub></b>	-899051,87	-899078,51	-3,40	6,53
<b>SO<sub>3</sub></b>	-899061,07	-899085,50	-12,59	-0,46
<b>K.NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/SCRF acetona + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O</b>				
<b>Posição da molécula</b>	<b>H<sup>0</sup></b>	<b>G<sup>0</sup><sub>298K</sub></b>	<b>ΔH<sup>0</sup> (kcal/mol)</b>	<b>ΔG<sub>298K</sub> (kcal/mol)</b>
<b>K</b>	-922926,09	-922952,00	-10,45	1,01
<b>NH<sub>2</sub></b>	-922923,75	-922950,92	-8,11	2,09
<b>SO<sub>3</sub></b>	-922924,64	-922951,31	-9,00	1,71
<b>K.NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/SCRF isopropanol + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O</b>				
<b>Posição da molécula</b>	<b>H<sup>0</sup></b>	<b>G<sup>0</sup><sub>298K</sub></b>	<b>ΔH<sup>0</sup> (kcal/mol)</b>	<b>ΔG<sub>298K</sub> (kcal/mol)</b>
<b>K</b>	-923662,63	-923689,48	-12,06	-1,16
<b>NH<sub>2</sub></b>	-923654,46	-923682,16	-3,89	6,16
<b>SO<sub>3</sub></b>	-923663,31	-923689,81	-12,74	-1,49

O cálculo das frequências vibracionais resultantes e suas respectivas intensidades estão descritos na Tabela 16.

Tabela 16 – Frequências vibracionais resultantes e suas respectivas intensidades para o sulfamato de potássio gasoso e sulfamato de potássio com solvete implícito (água).

<b>Vibrações produto gasoso</b>		<b>Vibrações solvete implícito</b>	
<b>Frequência (cm-1)</b>	<b>Intensidade (%T)</b>	<b>Frequência (cm-1)</b>	<b>Intensidade (%T)</b>
400	99,1124	400	94,75406
408	99,21796	408	83,96777
416	99,23582	416	73,14817
424	99,18861	424	94,11363
432	99,00586	432	97,04947
440	98,79799	440	97,79899
448	98,2682	448	97,99911
456	96,75456	456	97,96141
464	88,39591	464	97,76025
472	81,47288	472	97,39275
480	95,10903	480	96,80296
488	96,48137	488	95,85805
496	95,96507	496	94,2557
504	94,03979	504	91,2082
512	88,66122	512	84,04182
520	66,05155	520	58,00596
528	-64,88865	528	-109,79123
536	56,52897	536	19,10386
544	55,8852	544	-20,45281
552	-59,89001	552	-229,17693
560	66,23918	560	-11,58768
568	84,62642	568	-77,78698
576	78,7377	576	62,83088
584	7,89943	584	84,77972
592	76,83623	592	91,43178
600	92,59283	600	93,54133
608	95,60366	608	95,06504
616	96,93672	616	95,94245
624	97,57056	624	96,46253
632	97,91618	632	96,75831
640	98,07956	640	96,89536
648	98,13655	648	96,90502
656	98,11174	656	96,79784
664	98,01256	664	96,56849
672	97,83474	672	96,19541
680	97,56278	680	95,63589
688	97,16666	688	94,81409
696	96,6846	696	93,71593
704	95,8333	704	91,842
712	94,63713	712	88,90392
720	92,54983	720	83,63227
728	88,91369	728	73,45667
736	81,74493	736	49,11745
744	64,53318	744	-31,90509
752	5,59874	752	-557,81001
760	-393,31311	760	-561,94042
768	-293,38612	768	-32,52132

776	17,41775	776	48,77838
784	67,30792	784	73,08526
792	82,6512	792	83,2804
800	89,2035	800	88,40498
808	92,56178	808	91,23952
816	94,48628	816	92,8333
824	95,6675	824	93,59646
832	96,41757	832	93,59016
840	96,89002	840	92,46139
848	97,16134	848	88,68935
856	97,26288	856	74,60526
864	97,19033	864	-21,48328
872	96,89596	872	-5,6668
880	96,25367	880	77,21212
888	94,95064	888	90,42954
896	92,11173	896	94,54512
904	84,32343	904	95,88648
912	54,19225	912	96,80558
920	-161,70376	920	98,12006
928	20,83922	928	98,29179
936	79,07691	936	98,41322
944	90,57401	944	98,45149
952	94,47394	952	98,42381
960	96,18743	960	98,33569
968	97,03644	968	98,18397
976	97,46018	976	97,9571
984	97,62929	984	97,6328
992	97,60859	992	97,17241
1000	97,40629	1000	96,50908
1008	96,9825	1008	95,52255
1016	96,22876	1016	93,98158
1024	94,89751	1024	91,3964
1032	92,38653	1032	86,71086
1040	86,96132	1040	76,12055
1048	71,92062	1048	45,26138
1056	3,12509	1056	-113,04542
1064	-327,34953	1064	-529,44488
1072	-19,86417	1072	-20,57315
1080	59,94221	1080	-0,18584
1088	84,95295	1088	26,35169
1096	91,19741	1096	76,96023
1104	94,12144	1104	87,1576
1112	95,60208	1112	90,98311
1120	96,41836	1120	91,44513
1128	96,87469	1128	92,17565
1136	97,10734	1136	92,33482
1144	97,18044	1144	92,05862
1152	97,12127	1152	91,36679
1160	96,93374	1160	90,19168
1168	96,60183	1168	88,36024
1176	96,08618	1176	85,52083
1184	95,31223	1184	80,95069
1192	94,14325	1192	73,01899
1200	92,31877	1200	57,41249
1208	88,42234	1208	19,44973
1216	82,8772	1216	-117,99378
1224	71,73749	1224	-1102,72208
1232	42,17844	1232	-458,74654
1240	-76,05685	1240	-52,21336
1248	-911,55623	1248	7,63412

1256	-189,61312	1256	-2,26578
1264	22,00119	1264	-100,6464
1272	64,28206	1272	-749,29352
1280	78,57793	1280	-1184,34797
1288	84,68321	1288	-142,40448
1296	87,42783	1296	8,29351
1304	88,34687	1304	51,82015
1312	87,8953	1312	70,06481
1320	85,94538	1320	79,45182
1328	81,6892	1328	84,94225
1336	72,78654	1336	88,44661
1344	51,78792	1344	90,82893
1352	-14,03331	1352	92,52738
1360	-390,71371	1360	93,784
1368	-847,51697	1368	94,74176
1376	-69,48031	1376	95,48967
1384	39,11035	1384	96,08566
1392	69,1109	1392	97,50892
1400	81,21254	1400	97,69213
1408	87,31807	1408	97,93519
1416	91,44503	1416	98,13267
1424	93,56855	1424	98,29305
1432	94,97091	1432	98,4223
1440	95,94046	1440	99,76614
1448	96,6333	1448	99,7304
1456	97,13928	1456	99,68579
1464	97,51224	1464	99,62913
1472	97,78481	1472	99,55564
1480	97,97579	1480	99,45797
1488	98,09333	1488	99,3242
1496	98,13496	1496	99,13413
1504	98,08352	1504	98,85115
1512	97,8948	1512	98,40339
1520	97,46242	1520	97,63355
1528	97,32826	1528	96,14163
1536	94,84715	1536	92,65441
1544	86,52248	1544	81,29143
1552	31,87075	1552	10,09793
1560	35,51945	1560	-9,27406
1568	86,96038	1568	78,96319
1576	94,95511	1576	92,08087
1584	97,36912	1584	95,92458
1592	98,39314	1592	97,52981
1600	98,91882	1600	98,34611
1608	99,22351	1608	98,81629
1616	99,41559	1616	99,11137
1624	99,54437	1624	99,30853
1632	99,63487	1632	99,44673
1640	99,70087	1640	99,54731
1648	99,75048	1648	99,62278
1656	99,78871	1656	99,68085
1664	99,81878	1664	99,72647
1672	99,84286	1672	99,76297
1680	99,86245	1680	99,79263
1688	99,87859	1688	99,81705
1696	99,89205	1696	99,8374
1704	99,90338	1704	99,85454
1712	99,91303	1712	99,8691
1720	100	1720	100
1728	100	1728	100

1736	100	1736	100
1744	100	1744	100
1752	100	1752	100
1760	100	1760	100
1768	100	1768	100
1776	100	1776	100
1784	100	1784	100
1792	100	1792	100
1800	100	1800	100
1808	100	1808	100
1816	100	1816	100
1824	100	1824	100
1832	100	1832	100
1840	100	1840	100
1848	100	1848	100
1856	100	1856	100
1864	100	1864	100
1872	100	1872	100
1880	100	1880	100
1888	100	1888	100
1896	100	1896	100
1904	100	1904	100
1912	100	1912	100
1920	100	1920	100
1928	100	1928	100
1936	100	1936	100
1944	100	1944	100
1952	100	1952	100
1960	100	1960	100
1968	100	1968	100
1976	100	1976	100
1984	100	1984	100
1992	100	1992	100
2000	100	2000	100
2008	100	2008	100
2016	100	2016	100
2024	100	2024	100
2032	100	2032	100
2040	100	2040	100
2048	100	2048	100
2056	100	2056	100
2064	100	2064	100
2072	100	2072	100
2080	100	2080	100
2088	100	2088	100
2096	100	2096	100
2104	100	2104	100
2112	100	2112	100
2120	100	2120	100
2128	100	2128	100
2136	100	2136	100
2144	100	2144	100
2152	100	2152	100
2160	100	2160	100
2168	100	2168	100
2176	100	2176	100
2184	100	2184	100
2192	100	2192	100
2200	100	2200	100
2208	100	2208	100

2216	100	2216	100
2224	100	2224	100
2232	100	2232	100
2240	100	2240	100
2248	100	2248	100
2256	100	2256	100
2264	100	2264	100
2272	100	2272	100
2280	100	2280	100
2288	100	2288	100
2296	100	2296	100
2304	100	2304	100
2312	100	2312	100
2320	100	2320	100
2328	100	2328	100
2336	100	2336	100
2344	100	2344	100
2352	100	2352	100
2360	100	2360	100
2368	100	2368	100
2376	100	2376	100
2384	100	2384	100
2392	100	2392	100
2400	100	2400	100
2408	100	2408	100
2416	100	2416	100
2424	100	2424	100
2432	100	2432	100
2440	100	2440	100
2448	100	2448	100
2456	100	2456	100
2464	100	2464	100
2472	100	2472	100
2480	100	2480	100
2488	100	2488	100
2496	100	2496	100
2504	100	2504	100
2512	100	2512	100
2520	100	2520	100
2528	100	2528	100
2536	100	2536	100
2544	100	2544	100
2552	100	2552	100
2560	100	2560	100
2568	100	2568	100
2576	100	2576	100
2584	100	2584	100
2592	100	2592	100
2600	100	2600	100
2608	100	2608	100
2616	100	2616	100
2624	100	2624	100
2632	100	2632	100
2640	100	2640	100
2648	100	2648	100
2656	100	2656	100
2664	100	2664	100
2672	100	2672	100
2680	100	2680	100
2688	100	2688	100

2696	100	2696	100
2704	100	2704	100
2712	100	2712	100
2720	100	2720	100
2728	100	2728	100
2736	100	2736	100
2744	100	2744	100
2752	100	2752	100
2760	100	2760	100
2768	100	2768	100
2776	100	2776	100
2784	100	2784	100
2792	100	2792	100
2800	100	2800	100
2808	100	2808	100
2816	100	2816	100
2824	100	2824	100
2832	100	2832	100
2840	100	2840	100
2848	100	2848	100
2856	100	2856	100
2864	100	2864	100
2872	100	2872	100
2880	100	2880	100
2888	100	2888	100
2896	100	2896	100
2904	100	2904	100
2912	100	2912	100
2920	100	2920	100
2928	100	2928	100
2936	100	2936	100
2944	100	2944	100
2952	100	2952	100
2960	100	2960	100
2968	100	2968	100
2976	100	2976	100
2984	100	2984	100
2992	100	2992	100
3000	100	3000	100
3008	100	3008	100
3016	100	3016	100
3024	100	3024	100
3032	100	3032	100
3040	100	3040	100
3048	100	3048	100
3056	100	3056	100
3064	100	3064	100
3072	100	3072	100
3080	100	3080	100
3088	100	3088	100
3096	100	3096	100
3104	100	3104	100
3112	100	3112	100
3120	100	3120	100
3128	100	3128	100
3136	100	3136	100
3144	100	3144	100
3152	100	3152	100
3160	100	3160	100
3168	100	3168	100

3176	100	3176	100
3184	100	3184	100
3192	100	3192	100
3200	100	3200	100
3208	100	3208	100
3216	100	3216	100
3224	100	3224	100
3232	100	3232	100
3240	100	3240	100
3248	100	3248	100
3256	100	3256	100
3264	100	3264	100
3272	100	3272	100
3280	100	3280	100
3288	100	3288	100
3296	100	3296	100
3304	100	3304	100
3312	100	3312	100
3320	100	3320	100
3328	100	3328	100
3336	100	3336	100
3344	99,95132	3344	100
3352	99,94601	3352	99,90498
3360	99,93978	3360	99,89447
3368	99,93241	3368	99,88211
3376	99,9236	3376	99,86746
3384	99,91295	3384	99,84989
3392	99,8999	3392	99,82858
3400	99,88369	3400	99,8024
3408	99,8632	3408	99,76972
3416	99,83679	3416	99,72823
3424	99,80192	3424	99,67443
3432	99,75457	3432	99,60293
3440	99,61607	3440	99,50503
3448	99,51025	3448	99,23534
3456	99,3488	3456	99,01399
3464	99,08259	3464	98,66981
3472	98,59264	3472	98,08756
3480	97,52632	3480	96,97542
3488	94,4407	3488	94,40819
3496	78,81758	3496	86,13428
3504	32,72544	3504	34,81272
3512	88,23042	3512	18,07033
3520	95,89636	3520	83,95218
3528	97,78061	3528	93,60458
3536	98,43256	3536	96,3156
3544	98,63892	3544	97,31086
3552	98,58324	3552	97,62994
3560	98,25128	3560	97,5293
3568	97,4243	3568	96,97963
3576	95,27291	3576	95,64352
3584	87,58514	3584	92,30261
3592	33,99657	3592	81,27991
3600	55,31289	3600	13,09138
3608	90,23105	3608	-16,03016
3616	96,03582	3616	77,89968
3624	97,86461	3624	91,67097
3632	98,6609	3632	95,67269
3640	99,07782	3640	97,34261
3648	99,32358	3648	98,19457

3656	99,48091	3656	98,68808
3664	99,63482	3664	99,00007
3672	99,70675	3672	99,29728
3680	99,75936	3680	99,43806
3688	99,799	3688	99,54044
3696	99,82959	3696	99,6172
3704	99,8537	3704	99,67624
3712	99,87303	3712	99,7226
3720	99,88878	3720	99,75968
3728	99,90176	3728	99,78979
3736	99,9126	3736	99,81458
3744	99,92174	3744	99,83523
3752	99,92952	3752	99,85262
3760	100	3760	99,86739
3768	100	3768	100
3776	100	3776	100
3784	100	3784	100
3792	100	3792	100
3800	100	3800	100
3808	100	3808	100
3816	100	3816	100
3824	100	3824	100
3832	100	3832	100
3840	100	3840	100
3848	100	3848	100
3856	100	3856	100
3864	100	3864	100
3872	100	3872	100
3880	100	3880	100
3888	100	3888	100
3896	100	3896	100
3904	100	3904	100
3912	100	3912	100
3920	100	3920	100
3928	100	3928	100
3936	100	3936	100
3944	100	3944	100
3952	100	3952	100
3960	100	3960	100
3968	100	3968	100
3976	100	3976	100
3984	100	3984	100
3992	100	3992	100

## Apêndice D – Trabalhos Publicados

A seguir estão listados os trabalhos desenvolvidos e publicados durante o mestrado, salientando que o tema central da tese está sendo colocado em forma de artigo para submissão para publicação em revista indexada.

- Trabalho apresentado em congresso internacional

J. de Oliveira Silva, L. Barros de Oliveira, E. Yoshie Kawachi,, L.F. de Araujo Ferrao, K. Pereira Cardoso, J. Ribeiro Campos Silva, M. Yuji Nagamachi. **An insight into ADN emulsion crystallization method in batch reactor.** In: 50th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT June 25 – 28, 2019, p. 72.

- Artigos publicados

J. de Oliveira Silva, J. Ribeiro Campos Silva, L. Barros de Oliveira, M. Yuji Nagamachi, L. Fernando de Araujo Ferrão, and K. Pereira Cardoso, “**Encapsulation of Oxidizers: Efficient Method by Spout-fluid Bed,**” *Journal of Aerospace Technology and Management*, no. 1, pp. 23–26, Jan. 2020, doi: 10.5028/jatm.etmq.66.

J. de Oliveira Silva, K. P. Cardoso, J. R. Campos Silva, E. Y. Kawachi, M. Y. Nagamachi, and L. F. de Araujo Ferrão, “**ADN Recrystallization and Microencapsulation with HTPB by Simple Coacervation,**” *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 45, no. 5, pp. 705–713, May 2020, doi: 10.1002/prop.201900392.

## FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO  <p style="text-align: center;">DM</p>	2. DATA  <p style="text-align: center;">20 de outubro de 2021</p>	3. REGISTRO N°  <p style="text-align: center;">DCTA/ITA/DM-089/2021</p>	4. N° DE PÁGINAS  <p style="text-align: center;">103</p>
5. TÍTULO E SUBTÍTULO:  Síntese e caracterização de intermediários para a produção do oxidante dinitramida de amônio aplicado à propulsão química.			
6. AUTOR(ES):  <b>Josiane Ribeiro Campos Silva</b>			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES):  Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR:  1. Síntese 2. Intermediários. 3. Dinitramida de Amônio			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO:  Amônio; Síntese (Química); Oxidação; Cinética das reações; Espectroscopia no infravermelho; Solventes; Ácido nítrico; Termogravimetria; Microscopia eletrônica de varredura; Físico-Química; Química.			
10. APRESENTAÇÃO: <span style="float: right;"><input checked="" type="checkbox"/> Nacional      ( ) Internacional</span>			
ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física Atômica e Molecular. Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Araújo Ferrão. Defesa em 24/09/2021. Publicada em 2021.			
11. RESUMO:  O dinitramida de amônio (ADN) é um material oxidante que surge como um potencial substituto para o perclorato de amônio, largamente utilizado em propelentes sólidos. Ao contrário deste último, ele não possui cloro na formulação, o que reduz a formação de vapores ácidos e a liberação de compostos clorados, prejudiciais tanto à saúde quanto ao meio ambiente. Tendo em vista o grande potencial deste oxidante no setor de propulsão e defesa, torna-se vital estudar a síntese e otimização do ADN, visando assegurar a autossuficiência e o domínio tecnológico do País na produção e processamento deste material estratégico. Em específico, buscando uma rota de síntese segura, de baixo custo e de rendimento elevado. Neste contexto, a presente dissertação teve como objetivo explorar a síntese do ADN por meio da otimização de intermediários, em especial o sulfamato de potássio (PS) e o dinitramida de potássio (KDN). Foram avaliadas a influência de alguns parâmetros físico-químicos, como por exemplo: influência do solvente utilizado, temperatura de processamento, tempo de síntese, rotação do agitador, proporção molar dos ácidos e concentração de ácido nítrico. Foi possível otimizar a síntese do sulfamato de potássio avaliando o efeito de diferentes solventes, caracterizando o material produzido por espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análises térmicas por termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura, assim como cálculos de energia livre de solvatação por meio de química quântica molecular. Os resultados obtidos para o intermediário sulfamato de potássio indicam um rendimento comparável com o disponível na literatura para esse processo, que será utilizado em etapa futura para produção do KDN, cujo resultados se encontram em etapa preliminar. Polimer.			
12. GRAU DE SIGILO:  <p style="text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO                      ( ) RESERVADO                      ( ) SECRETO</p>			