

APLICAÇÃO DE METODOLOGIAS FTIR DE TRANSMISSÃO E FOTOACÚSTICA À CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ALTAMENTE ENERGÉTICOS – PARTE II

Elizabeth da Costa Mattos* e Itamar Viganó

Divisão de Sistemas Bélicos, Instituto de Aeronáutica e Espaço, Centro Técnico Aeroespacial, Praça Marechal do Ar Eduardo Gomes, 50, 12228-904 São José dos Campos - SP

Rita de Cássia Lazzarini Dutra e Milton Faria Diniz

Divisão de Química, Instituto de Aeronáutica e Espaço, Centro Técnico Aeroespacial

Koshun Iha

Instituto Tecnológico da Aeronáutica, Centro Técnico Aeroespacial

Recebido em 29/3/01; aceito 19/12/01

APPLICATION OF FTIR METHODOLOGIES OF TRANSMISSION AND PHOTOACOUSTIC TO THE CHARACTERIZATION OF HIGHLY ENERGETIC MATERIALS – PART II. Materials obtained during the synthesis of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) transmission spectroscopy and/or Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy (FTIR-PAS). By these techniques the spectrometric alterations that occurred during the process were observed. The characterized species during the synthesis of HMX were α -HMX, β -HMX, hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and HMX/RDX mixtures. The FTIR-PAS was verified to be a promising technique of great usefulness of the characterization of highly energetic materials because it is fast, simple and requires no sample preparation unlike Fourier transform infrared transmission technique (KBr pellet). The FTIR-PAS analysis showed that with small sample quantity is possible to distinguish between the α -HMX and β -HMX and to detect even in a qualitative way different HMX / RDX ratios.

Keywords: energetic materials; FTIR-PAS; HMX.

INTRODUÇÃO

A síntese de materiais altamente energéticos constitui uma pesquisa importante, desenvolvida nos laboratórios da ASB-CTA, fazendo parte de modernos programas espaciais brasileiros. A elaboração de métodos para a caracterização destes materiais é imperiosa para assegurar a qualidade dos produtos obtidos. Metodologias de cromatografia líquida (HPLC)¹ vêm sendo empregadas na ASB para tal fim. Atualmente, em nossos laboratórios (AQI-ASB-CTA) estão sendo desenvolvidos métodos que utilizam diferentes técnicas de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) que, associadas ou não a outros métodos, caracterizam e quantificam os materiais energéticos sintetizados²⁻⁴.

Inicialmente, a preparação da pastilha de KBr, que não altera o teor de cristalinidade do material⁵, foi utilizada na obtenção dos espectros no infravermelho médio (MIR) e distante (FIR) para a caracterização das formas α e β de HMX². Com metodologia simples e rápida foi possível diferenciar essas formas polimórficas de HMX. A identificação da forma α também foi confirmada por meio de difração de raios-X.

Em outro trabalho³, no qual utilizaram-se técnicas FTIR de transmissão (pastilha de KBr) e reflexão, tais como microscopia-FTIR, na região MIR, e refletância-difusa (DRIFT) na região do infravermelho próximo (NIR), técnica DRIFT-NIR, foi possível estabelecer bandas analíticas para o desenvolvimento e metodologias com possibilidade de aplicação quantitativa para HMX e RDX, dados que foram aproveitados para gerar outra pesquisa⁴.

Nesse estudo⁴, misturas de HMX/RDX foram preparadas, analisadas por meio de cromatografia líquida (HPLC) e por espectroscopia

no infravermelho de transmissão, nas regiões MIR e NIR. Foi observado que para aplicação dos métodos MIR e NIR é utilizado um número menor de etapas do que a metodologia HPLC, portanto os métodos IR aplicados são mais rápidos. Em adição, foi possível mostrar que os valores encontrados pelas três metodologias, HPLC, MIR e NIR, foram bastante concordantes, e que o método NIR é mais preciso para esse tipo de determinação.

Outras metodologias FTIR, menos convencionais, tais como espectroscopia fotoacústica (PAS)⁶ podem ser aplicadas à caracterização de diferentes materiais. São usadas, em certos casos, em auxílio às técnicas usuais de transmissão, visando avaliação mais completa do material.

A técnica PAS utiliza detecção do sinal acústico de uma amostra gerada por absorção de radiação modulada. A amostra é colocada numa pequena câmara, a qual um microfone é acoplado^{7,8}. Radiação modulada é focalizada sobre a amostra, e certas radiações que correspondem ao espectro de absorção do material são absorvidas.

A radiação absorvida causa flutuações de temperatura na superfície. Estas flutuações de temperatura na superfície da amostra induzem a mudanças periódicas de pressão do gás na célula fotoacústica. Uma onda sonora se desenvolve e é detectada por um microfone. Se uma frequência particular não é absorvida, então, a amostra não aquecerá e nenhuma onda sonora se desenvolverá. Na espectroscopia PAS, ondas sonoras são usadas para detectar frequências de absorção no infravermelho.

A técnica PAS, de acordo com dados da literatura^{7,8} e experiência em desenvolvimento de metodologias, reúne várias vantagens com relação às técnicas de transmissão: a primeira, é a capacidade de analisar materiais opacos, explorada em compósitos, fibras de carbono, etc.

Com relação à técnica pastilha de KBr, por exemplo, PAS não inclui a interferência de bandas de umidade de KBr, e embora a ex-

*e-mail: mattos@directnet.com.br

clusão dessa umidade não seja uma tarefa difícil, há necessidade de deixar o material em estufa, entre 100 a 105 °C, além de diminuir o tempo de trituração, pois, como o produto é higroscópico, absorve umidade durante essa etapa, necessária à confecção da pastilha. A eliminação dessas etapas, secagem de KBr e trituração, constitui um apoio ao uso da técnica PAS. Deve-se registrar que, a utilização da trituração com KBr na análise do material energético usado nesse trabalho, somente teve o objetivo de evidenciar melhor as bandas, porém o espectro sem a utilização de KBr é perfeitamente identificável.

Diferentemente dos filmes vazados, técnica onde a amostra deve ser dissolvida em solvente adequado, e o solvente evaporado, em temperatura próxima ao seu ponto de ebulição, de modo que seja formado um filme, PAS não inclui as possíveis interações do material com solvente, alterações de cristalinidade e destruição da orientação molecular. Essas duas últimas são também consideradas na utilização da técnica "melt" (filme prensado a quente).

Com relação às técnicas de reflexão, ATR, DRIFT e microscopia-FTIR, desde que na técnica PAS não há contribuição de radiações refletidas e espalhadas para o aquecimento da amostra, anomalias causadas por esse fenômeno podem ser evitadas.

DRIFT e ATR envolvem, respectivamente, redução de tamanho de partículas e diluição de KBr em certos casos, e bom contato ótico entre o material analisado e o cristal utilizado para a análise. A geração de sinal da espectroscopia PAS é processada automaticamente e isola, de modo reproduzível, uma camada existente abaixo da superfície da amostra.

Finalmente a espectroscopia PAS no infravermelho pode ser aplicada para amostras em que outras técnicas IR falharem para fornecer espectro de qualidade⁹.

De todas estas considerações, ficou claro que o pesquisador deve estar atento à escolha adequada da técnica FTIR de análise, que ditará a informação que pode ser obtida de um espectro. A escolha da melhor técnica dependerá do propósito do estudo¹⁰.

Os resultados encontrados pelos autores em trabalhos anteriores^{2,4}, que mostraram-se adequados à caracterização de materiais altamente energéticos sintetizados no CTA, associados às vantagens oferecidas pela técnica PAS no infravermelho em relação às técnicas de transmissão, estimularam a continuidade do desenvolvimento de novas metodologias FTIR para caracterizar amplamente esses materiais.

Este novo trabalho, envolvendo somente métodos FTIR (parte II) visa caracterizar, por meio de técnicas de transmissão, os materiais de partida de uma síntese de HMX e seus intermediários, bem como, as formas α e β de HMX por meio de espectroscopia PAS no infravermelho.

Em adição, desde que o Laboratório Instrumental (CIN) da AQI possui equipamento FTIR com ampla faixa espectral (MIR, NIR e FIR) e acessórios tais como microscopia-FTIR, DRIFT, e fotoacústico (PAS), de última geração, espera-se com o desenvolvimento destes métodos estar contribuindo com a comunidade científica, servindo de apoio a outros Centros de Pesquisa e indústrias que utilizam materiais similares. Um exemplo disto é que na literatura consultada não foi encontrada a análise FTIR dos intermediários da síntese de HMX e/ou análise PAS das formas polimórficas deste explosivo e de misturas HMX/RDX.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese de HMX

Para síntese de HMX foram utilizadas amostras de partida: hexametileno tetramina (Ultra), paraformaldeído (Synth), e nitrato de amônio (Qeel).

A metodologia empregada para a produção do HMX é baseada no processo de Bachmann, de acordo com o esquema 1 (síntese de HMX). No início da reação utiliza-se uma solução de fundo (ácido acético, anidrido acético e paraformaldeído) dando seqüência à reação de nitração da hexametileno tetramina ("hexamina") com solução de ácido nítrico/nitrato de amônio em presença de anidrido acético, responsável pela absorção de água gerada no processo¹¹.

Durante o processo de nitração, a temperatura deve ser controlada, pois a reação é altamente exotérmica e a mistura inadvertida dos reagentes de Bachmann pode levar à explosão¹².

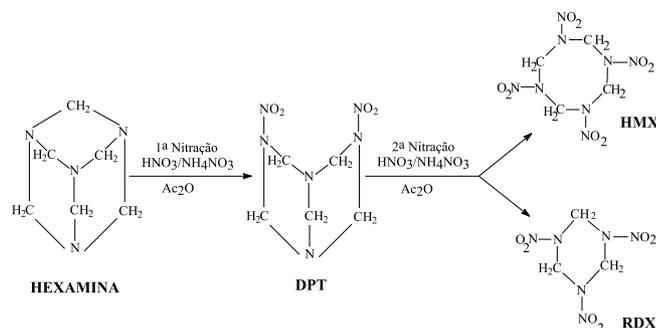
Na primeira etapa deve ocorrer a conversão da hexamina em 2,6 – dinitro (biciclo) pentametileno tetramina (DPT)¹¹, que passa por um processo de aquecimento durante alguns minutos denominado de primeira cura, ou seja, tempo necessário para que toda hexamina seja convertida. Numa segunda etapa de nitração onde a solução de ácido nítrico/nitrato de amônio e anidrido acético são dosados, ocorre a formação do HMX, com pequena formação de RDX. Terminada esta etapa inicia-se a segunda cura, ou seja, tempo necessário para garantir a reação completa de nitração, onde são eliminados os produtos instáveis gerados nas etapas anteriores.

Após o final da segunda cura, inicia-se a hidrólise e em seguida a temperatura é elevada para 98 °C onde os produtos instáveis são decompostos e o anidrido acético em excesso convertido em ácido acético.

O material aquoso é resfriado a 30 °C e descarregado em filtro a vácuo. A parte sólida é lavada com água quente, o suficiente para eliminar a acidez do produto. O produto sintetizado é uma mistura rica em HMX com pequenas porcentagens de RDX, e que é separado na fase final do processo; esse subproduto será referido como BMX por se tratar de uma mistura de RDX com baixas porcentagens de HMX.

As amostras utilizadas neste trabalho foram sintetizadas de acordo com metodologia descrita anteriormente², conforme o esquema 1, apenas retirando-se alíquotas, devidamente codificadas, imediatamente após a nitração ou em tempos determinados das etapas de cura, da seguinte forma:

- SU 15/00 – primeira e segunda nitração, onde as amostras foram retiradas imediatamente após cada etapa de nitração;
- SU 16/00 – após a primeira nitração retirou-se uma amostra decorridos 10 min da etapa denominada primeira cura, e após o término da segunda nitração uma amostra decorridos 20 min da segunda cura;
- SU 17/00 – após a primeira nitração retirou-se uma amostra decorridos 20 min da etapa denominada primeira cura, e uma amostra decorridos 90 min da segunda cura.



Esquema 1. Síntese de HMX

Amostras de HMX (síntese 11/99), BMX SU 14/99 (8,18% de HMX e 91,82% de RDX), BMX SU 10/99 (16,04% de HMX/ 83,96% de RDX), BMX SU 16/99 (28,21% de HMX/ 71,79% de RDX), α

HMX < 65 #, foram sintetizadas como descrito anteriormente². A amostra de α HMX < 65 # foi obtida por recristalização do material em solução de HNO_3 a 70%, seguida de uma classificação granulométrica¹³, usando-se uma série de peneira tyler, de modo a obter cristais maiores.

Caracterização de HMX por FTIR

Os espectros FTIR foram obtidos com o espectrômetro FTIR SPECTRUM 2000 PERKIN-ELMER. Os espectros MIR de transmissão foram obtidos com resolução 4 cm^{-1} , ganho 1, região espectral 4000 a 400 cm^{-1} e 40 varreduras. Os espectros PAS foram obtidos com acessório PAS MTEC modelo 300, nas seguintes condições: purga com gás hélio, região espectral 4000 a 400 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , ganho 7 no amplificador, velocidade $0,05\text{ cm/s}$, 32 varreduras.

As amostras de HMX, seus materiais de partida e intermediários de síntese, foram preparadas para obtenção do espectro MIR de transmissão¹⁴ como pastilhas de KBr (1: 400 mg), assim como as misturas de HMX/RDX obtidas na síntese de HMX ($0,8:400\text{ mg}$).

Para os espectros PAS, as amostras foram diluídas em KBr, em proporção 1:20 mg KBr, maceradas em gral de ágata e analisadas, tendo como espectro de referência o negro de fumo compactado (padrão MTEC).

Caracterização de RDX por FTIR

O espectro IR da amostra de RDX, referência cromatográfica (Mantiqueira), foi obtido na forma de pastilha de KBr (1:400 mg).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise por FTIR dos produtos de partida de HMX

Neste item serão posicionadas as bandas características dos materiais de partida de HMX, visando a sua utilização para o acompanhamento das alterações espectrométricas FTIR (aparecimento, desaparecimento, aumento, diminuição, deslocamento de bandas) encontradas ao longo do processo. Os espectros dos materiais de partida, α e β HMX obtidos na ASB e de referência, encontrados na literatura⁵, estão incluídos na Figura 1. A Tabela 1 inclui a atribuição dos grupos funcionais de α e β HMX aos modos vibracionais IR correspondentes.

Algumas abreviações desses modos são utilizadas: ν_a e ν_s (modos de deformação axial ou estiramento, a-assimétrico, s-simétrico), δ_a , δ_s , γ e τ (modos de deformação angular).

A comparação com o espectro de referência, pela similaridade encontrada, permite que o espectro do α HMX, obtido em nossos laboratórios, seja utilizado como referência para o estudo das alíquotas retiradas durante a síntese. As principais absorções observadas nos espectros, associadas a uma provável atribuição¹⁴⁻¹⁸ e discutidas em cada item, correspondem às características de cada produto.

Um cuidado deve ser tomado, no entanto, na interpretação de espectros obtidos por pastilha, desde que existem bandas em $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$, associadas à umidade de KBr, que podem interferir na atribuição de bandas características das amostras.

Análise por FTIR de hexametilnotetramina (hexamina)

A amostra de hexamina (Ultra) foi analisada por FTIR e apresentou bandas em 2921 cm^{-1} ($\nu_a\text{ CH}_2$), 1457 cm^{-1} ($\delta\text{ CH}_2$), 1238 cm^{-1} ($\nu\text{ CN}$), 811 e 672 cm^{-1} (vibração do anel) e que correspondem às mesmas bandas observadas para o espectro de referência do composto¹⁹ encontrado na literatura.

Análise por FTIR de nitrato de amônio

A amostra de nitrato de amônio (QEEL) foi analisada por FTIR e apresentou as bandas 3129 cm^{-1} ($\nu\text{ NH}_4^+$), 1384 e 825 cm^{-1} (vibração do ânion NO_3^-) que podem ser utilizadas para caracterizar o composto¹⁵.

Análise por FTIR de paraformaldeído

As absorções em 2923 cm^{-1} ($\nu_a\text{ CH}_2$), 1469 cm^{-1} ($\delta_s\text{ CH}_2$), 1097 , 933 e 905 cm^{-1} ($\nu\text{ CO}$ éter alifático) confirmam as características encontradas no espectro de referência do composto na literatura¹⁶, ou seja, revelam que a unidade estrutural CH_2O está presente.

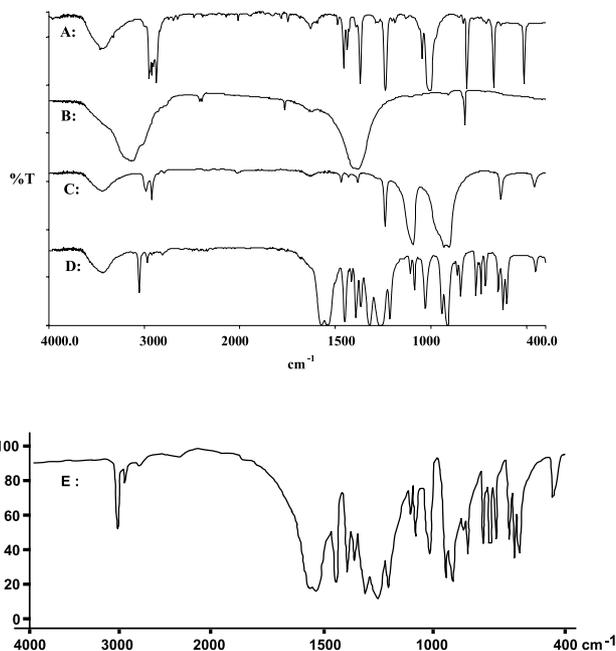


Figura 1. Espectros FTIR de Transmissão: A) hexamina (Ultra); B) nitrato de amônio (Qeel); C) paraformaldeído Synth; D) α HMX (15/00); E) α HMX (referência- literatura⁵)

Análise por FTIR de HMX síntese 11/99

As principais bandas observadas no espectro FTIR do HMX síntese 11/99, associadas a uma provável atribuição^{5,14,19,20}, estão na Tabela 1 e Figura 2. O conjunto de bandas observado indica basicamente a presença da forma β HMX encontrada na literatura^{5,14}.

Análise por FTIR de RDX

As principais absorções observadas no espectro FTIR do RDX referência cromatográfica, associadas a uma provável atribuição^{5,14,21}, estão incluídas na Tabela 1 e Figura 3. As bandas observadas são características de RDX, de acordo com a literatura²¹.

Análise por FTIR de alíquotas retiradas durante o processo de síntese de HMX associada à análise do produto final

As principais absorções para as alíquotas, associadas a uma provável atribuição^{14,16,18,22}, estão em números de onda que caracterizam a presença de diferentes compostos, como discutidos a seguir, sugerindo que houve a reação esperada, ou seja a síntese de HMX.

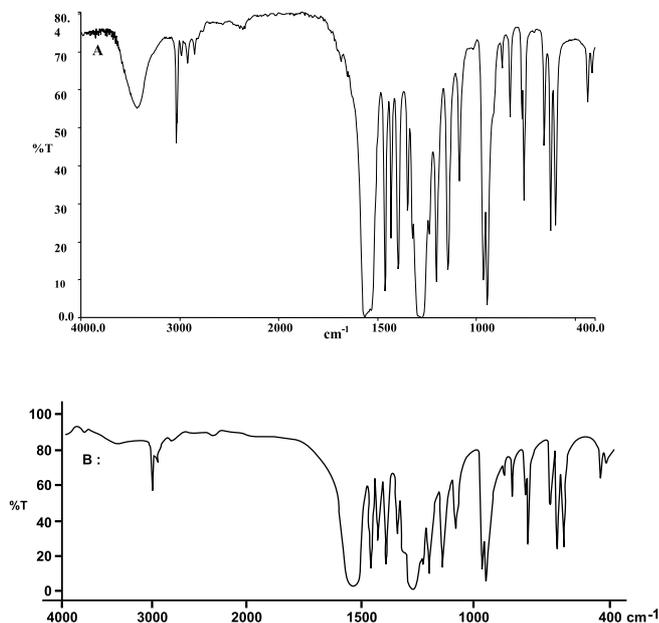


Figura 2. Espectros FTIR de transmissão: A) β HMX (SU 11/99); B) β HMX (referência- literatura⁵)

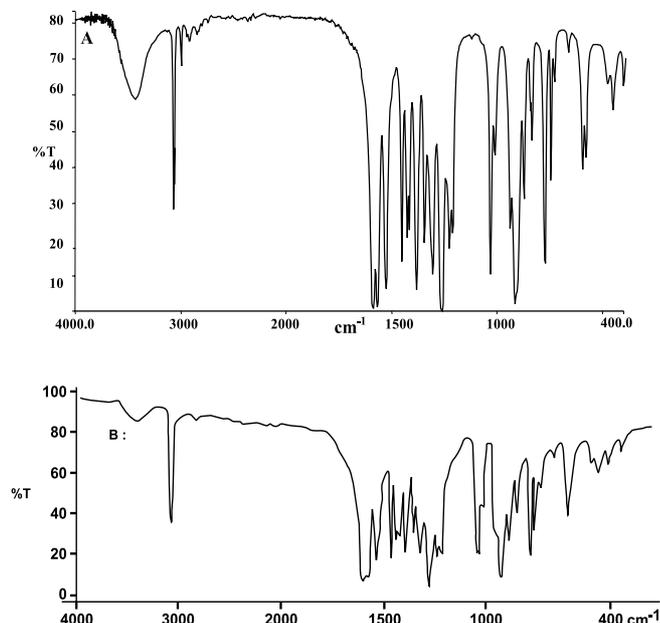


Figura 3. Espectro FTIR de transmissão de RDX: A) RDX manteigueira; B) RDX (referência da literatura)²¹

Tabela 1. Atribuição provável dos grupos funcionais de β HMX e RDX aos modos vibracionais IR correspondentes¹⁸

NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	MODO VIBRACIONAL/GRUPO FUNCIONAL
β HMX	α HMX	RDX	
3035	3053	3073	ν CH ₂
1564	1572	1592	ν_a NO ₂
1462	1448	1459	δ_s CH ₂
1432		1433	
1396	1384	1390	δ_s CH ₂
1347		1351	δ_s CH ₂
1279	1277	1270	ν_s NO ₂ + ν N-N
1202	1213		
1145	1109		ν N-N + ν anel
1087	1087		
	1016		
964	913	1039	Vibração do anel
946		945	
830	841		δ e γ (NO ₂)
761	765		
	734		
625	645	604	τ + γ (NO ₂)
600	616		
	606		

Na comparação de espectros, deve-se levar em conta a interferência, já citada, das bandas de umidade de KBr (~3400 e 1640 cm⁻¹), que é dependente do tempo de trituração, necessária à preparação da amostra para a análise IR.

Análise por FTIR de SU 15/00 – primeira nitração

Bandas em 3050 e 3002 cm⁻¹ (ν CH ou ν CH₂), 2930 cm⁻¹ (ν CH₂), 1676 cm⁻¹ (ν -O- N=O trans) 1456 cm⁻¹ (δ_s CH₂), 1437 cm⁻¹ (δ CH₂ cíclico), 1398 cm⁻¹ (δ_s CH₂), 1384 cm⁻¹ (δ_s CH₃ ou ν_s NO₂), 1274 cm⁻¹

(ν_s NO₂ + ν N-N), 1205 cm⁻¹ (ν NO₂ + ν N-N), 1081 cm⁻¹ (ν anel), 824 cm⁻¹ (δ e γ NO₂), 768 cm⁻¹ (δ e γ NO₂), 750 cm⁻¹ (ν NO) sugerem que deve ter havido ciclização com um número de CH₂ diferente do encontrado na hexamina, pois é observada uma banda relativa a esse grupo em número de onda menor (1437 cm⁻¹)²². Além disso, a estrutura deve conter grupos NO₂ e, provavelmente, alguma parte alifática.

Esses dados podem estar associados à presença de grupos encontrados na estrutura de composto intermediário DPT. Além disso, estão em concordância com a literatura pois, segundo Urbanski²³, a síntese de HMX, com a variação de materiais de partida e/ou acidez do meio, pode resultar em misturas ricas de HMX e/ou RDX, além de incluir composto linear (1,9-diacetoxi-2,4,6,8-tetranitro-2,4,6,8-tetranonano).

Análise por FTIR de SU 15/00 – segunda nitração

As principais absorções FTIR da amostra SU 15/00 - segunda nitração, associadas a uma provável atribuição^{14,18}, estão em: 3125 e 3053 cm⁻¹ (ν CH ou ν CH₂), 2853 cm⁻¹ (ν_s CH₂), 1572 cm⁻¹ (ν_a NO₂), 1448 cm⁻¹ (δ CH₂), 1384 cm⁻¹ (δ_s CH₂ ou ν_s NO₂), 1277 e 1213 cm⁻¹ (ν_s NO₂ + ν N-N), 1109, 1087, 1016 e 913 cm⁻¹ (ν anel), 841, 765 e 734 cm⁻¹ (δ e γ NO₂), 645, 616 e 606 cm⁻¹ (τ anel e γ NO₂).

A diferença observada entre os espectros B e C, na região de 3000 e 3500 cm⁻¹ está associada à presença de grupos OH, referentes à umidade de KBr, e aos grupos CH₂ e CH da alíquota. Entretanto, o conjunto de bandas, principalmente na região de impressão digital (abaixo de 1500 cm⁻¹) associado ao seu formato, já sugere a formação¹⁸ de α HMX, que é confirmada quando se compara os espectros das alíquotas retiradas durante o processo ao espectro do produto final ou seja, do material energético sintetizado HMX SU 15/00 (espectro C) e ao de α HMX (espectro D), Figura 4, já referenciado ao espectro da literatura⁵ (espectro E da Figura 1).

Análise por FTIR de SU 16/00 – primeira nitração após 10 min

Outro tipo de estudo envolveu a retirada de alíquotas com tempo determinado. As principais absorções FTIR observadas em 2983 cm⁻¹ (ν_a

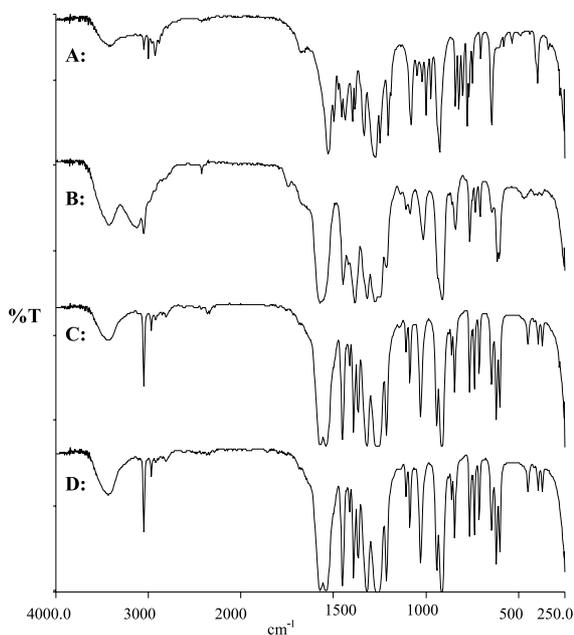


Figura 4. Espectros FTIR de transmissão A) SU 15/00 – 1ª nitração; B) SU 15/00 – 2ª nitração; C) SU 15/00; D) α HMX

CH_2CO), 2923 e 1469 cm^{-1} (ν_a e δ_s CH_2), 1671 cm^{-1} (ν -O-N=O trans ou C=O), 1275 e 1206 cm^{-1} (ν_s NO_2 + ν N-N), 1098 e 906 cm^{-1} (ν CO éter) sugerem que esta estrutura contenha ainda grupos do paraformaldeído e os nitros, relativos ao processo de nitração (Figura 5).

Análise por FTIR de SU 16/00 – segunda nitração após 20 min

As principais absorções FTIR observadas para esta alíquota estão em: 3125 e 3052 cm^{-1} (ν CH ou ν CH_2), 1572 cm^{-1} (ν_a NO_2), 1449 cm^{-1} (δ CH_2), 1384 cm^{-1} (δ_s CH_2 ou ν_s NO_2), 1276 e 1215 cm^{-1} (ν_s NO_2 + ν N-N), 109, 1088, 1016 e 913 cm^{-1} (ν anel), 845, 765 e 735 cm^{-1} (δ e γ NO_2), 646, 617 e 605 cm^{-1} (τ anel e γ NO_2).

Novamente, observa-se uma diferença entre os espectros, nesse caso, (Figura 5) C e D, na região de 3000 e 3500 cm^{-1} , já citado na Figura 4. Porém, as bandas, principalmente na região de impressão digital e seu perfil espectral, sugerem já a formação de α HMX, que é evidenciada quando é feita a comparação com o espectro do material energético sintetizado HMX SU 16/00 (espectro D), Figura 5.

Análise por FTIR de SU 17/00 – primeira nitração após 20 min

As principais absorções FTIR desta alíquota estão em 3050 e 3002 cm^{-1} (ν CH ou CH_2), 2932 cm^{-1} (ν_a CH_2), 1671 cm^{-1} (ν -O-N=O trans), 1456 cm^{-1} (δ_s CH_2), 1437 cm^{-1} (ν CH_2 cíclico), 1398 cm^{-1} (δ_s CH_2), 1274 e 1206 cm^{-1} (ν_s NO_2 + ν N-N), 1080 cm^{-1} (ν anel), 824 cm^{-1} (δ e γ NO_2), 768 cm^{-1} (δ e γ NO_2), 750 cm^{-1} (ν NO).

Este conjunto de absorções sugere a presença de composto cíclico, com número diferente de grupos CH_2 do que o encontrado para hexamina, pois há decréscimo no número de onda²² (cm^{-1}) de CH_2 , em relação ao espectro desta amina. Da mesma forma que a estrutura da primeira nitração (SU 15/00), além dos grupos NO_2 contém, provavelmente, alguma parte alifática. Estes dados podem estar associados à presença de grupos encontrados em composto intermediário DPT e estrutura alifática, conforme já foi discutido para a amostra SU 15/00.

Análise por FTIR de SU 17/00 – segunda nitração após 90 min

As principais absorções FTIR desta alíquota estão em 3125 e

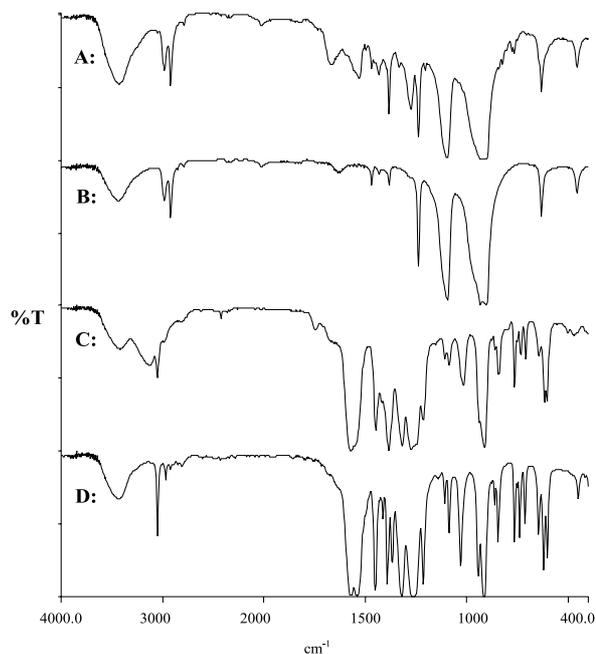


Figura 5. Espectros FTIR de transmissão A) SU 16/00 – 1ª nitração; B) paraformaldeído; C) SU 16/00 - 2ª nitração; D) SU 16/00

3054 cm^{-1} (ν CH ou ν CH_2), 1571 cm^{-1} (ν_a NO_2), 1449 cm^{-1} (δ CH_2), 1384 cm^{-1} (δ_s CH_2 ou ν_s NO_2), 1276 e 1216 cm^{-1} (ν_s NO_2 + ν N-N), 1109, 1088 e 914 cm^{-1} (ν anel), 846, 765 e 736 cm^{-1} (δ e γ NO_2), 646, 618 e 604 cm^{-1} (τ anel e γ NO_2).

Este conjunto de bandas, associadas ao seu perfil espectral, sugere já a formação¹⁸ de α HMX, que é confirmada quando se comparam os espectros das alíquotas retiradas durante o processo ao espectro do produto final, o material energético sintetizado HMX SU 17/00 (Figura 6).

Conforme citado (Figuras 4 e 5), a diferença observada entre os espectros B e C (Figura 6), na região de 3000 e 3500 cm^{-1} está associada à presença de grupos OH, referentes à umidade de KBr, e aos grupos CH_2 e CH da alíquota. Entretanto, a formação do α HMX é evidenciada comprando-se o espectro (Figura 6B), principalmente na região de impressão digital às absorções do material energético sintetizado HMX SU 17/00, espectro C da Figura 6.

Análise FTIR-PAS de amostras de HMX e HMX/RDX

Visando obter espectros de explosivos com a mínima preparação de amostra, e compará-los aos obtidos por transmissão IR foi feita a análise FTIR-PAS de HMX e HMX/RDX. Segundo a literatura, a espectroscopia PAS já apresenta bons resultados para sólidos em comparação a outras técnicas FTIR²⁴. Essa aplicação da técnica PAS complementa a ampla caracterização FTIR de explosivos, proposta pela nossa pesquisa.

A amostra β HMX foi diluída em KBr apenas para fornecer espectro com bandas mais evidenciadas, sendo então obtido o espectro FTIR-PAS. Suas principais absorções estão em 3033 cm^{-1} (ν CH ou ν CH_2), 1564 e 1528 cm^{-1} (ν_a NO_2), 1458 e 1395 cm^{-1} (δ CH_2), 1292 e 1200 cm^{-1} (ν_s NO_2 + ν N-N), 1141, 1085 e 945 cm^{-1} (ν anel), 827 e 761 cm^{-1} (δ e γ NO_2), 658, 624 e 599 cm^{-1} (τ anel e γ NO_2), 436 cm^{-1} (γ anel), confirmando as bandas assinaladas para a forma β de HMX na literatura¹⁸.

A amostra α HMX < 65#, também diluída em KBr para a obtenção do espectro FTIR-PAS revela como principais absorções as encontradas em 3047 cm^{-1} (ν CH ou ν CH_2), 1564 cm^{-1} e 1542 cm^{-1} (ν_a NO_2), 1450 cm^{-1} (δ CH_2), 1321, 1292 e 1218 cm^{-1} (ν_s NO_2 + ν N-N),

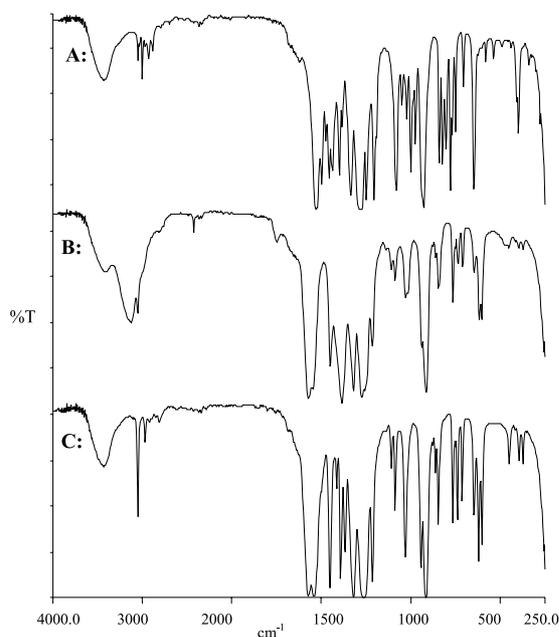


Figura 6. Espectros FTIR de transmissão: A) SU 17/00 – 1ª nitração – após 20 min; B) SU 17/00 – 2ª nitração após 90 min; C) α HMX

1085, 1030, 941 e 912 cm^{-1} (ν anel), 846 e 764 cm^{-1} (δ e γ NO_2), 643, 621 e 599 cm^{-1} (τ anel e γ NO_2), 451 cm^{-1} (γ anel). Essas bandas confirmam a forma α HMX atribuídas na literatura¹⁸.

A Figura 7 inclui os espectros FTIR de transmissão e PAS das formas α e β de HMX. Pode ser observado que as absorções PAS são similares aos de transmissão (espectros em absorvância), em números de onda característicos dos produtos, já discutidos para espectros obtidos por pastilha de KBr.

A amostra BMX SU 10/99, também diluída em KBr para a obtenção do espectro FTIR-PAS, mostra como principais absorções as encontradas em: 3070 cm^{-1} (ν CH ou ν CH_2), 1590 cm^{-1} (ν N- NO_2), 1568 cm^{-1} (ν_a NO_2), 1458 cm^{-1} (δ_s CH_2), 1317 e 1266 cm^{-1} (ν_s NO_2 + ν N-N), 1037, 919 cm^{-1} (ν anel), 602 cm^{-1} (γ NO_2 e τ anel) 458 cm^{-1} (τ anel). Este conjunto de absorções, associado a seu formato, indica a presença de mistura de HMX/RDX, que é melhor evidenciada pela

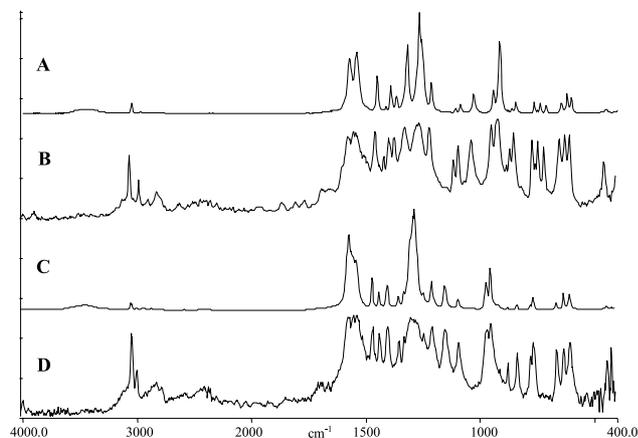


Figura 7. Espectros FTIR de: A) α HMX SU 15/00 - transmissão; B) α HMX SU 15/00 PAS; C) β HMX SU 11/99 - transmissão; D) β HMX SU 11/99 PAS

avaliação das diferentes intensidades das absorções características de HMX/RDX nos espectros FTIR-PAS (Figura 8), em 1592 e 1088 cm^{-1} , que correspondem às bandas analíticas utilizadas para estudo quantitativo destas misturas de explosivos por meio de técnicas de transmissão, no trabalho anterior⁴.

Mesmo considerando que a morfologia da superfície da amostra pode afetar a intensidade das absorções²⁵ é possível afirmar que há um aumento de intensidade da banda de RDX ou decréscimo da banda de HMX, conforme os diferentes teores destes dois explosivos na mistura mostrando que, mediante uma análise qualitativa FTIR-PAS, é possível indicar que está havendo variação dos teores dos explosivos, sugerindo tratar-se de uma técnica em potencial para estudo destes materiais.

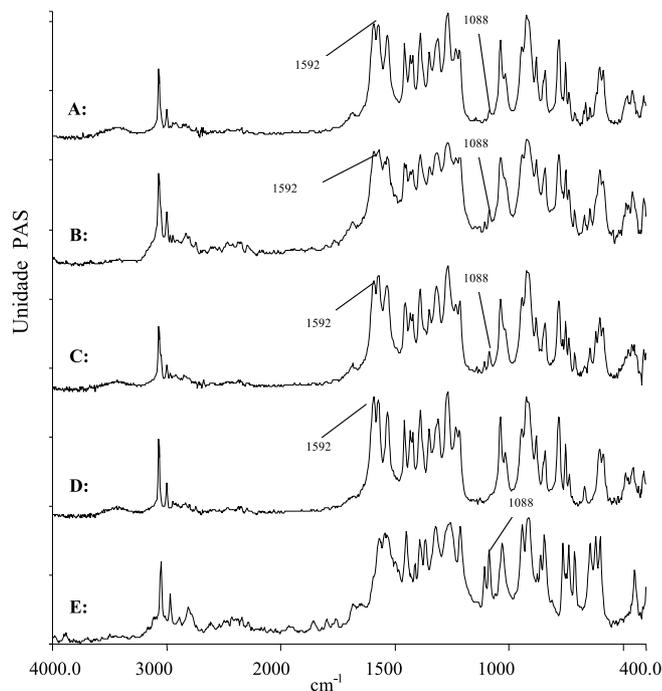


Figura 8. Espectros FTIR-PAS de: A) SU 14/99, B) SU 10/99, C) SU 16/99, D) RDX, E) α HMX

CONCLUSÃO

A análise por FTIR de transmissão realizada mostrou que é possível acompanhar as alterações espectrométricas ocorridas durante o processo de síntese de HMX. A análise FTIR-PAS revelou que, com pequena preparação de amostra é possível distinguir α de β HMX e detectar, mesmo que qualitativamente, diferentes teores de HMX/RDX.

REFERÊNCIAS

1. Kaiser, M; *Propellants Explos. Pyrotech.* **1998**, *23*, 309.
2. Mattos, E. C.; Dutra, R. C. L.; Diniz, M. F.; Otani, C.; Iha, K.; *Anais do III Encontro Técnico de Materiais e Química*, IpqM, Rio de Janeiro, Brasil, 1999.
3. Mattos, E. C.; Dutra, R. C. L.; Diniz, M. F.; Moreira, E. D.; Iha, K.; *Anais do I Encontro Técnico de Química Militar*, IpqM, Rio de Janeiro, Brasil, 2000.
4. Mattos, E. C.; Dutra, R. C. L.; Diniz, M. F.; Ribeiro, A. P.; Moreira, E. D.; Iha, K.; trabalho não publicado.
5. Litch, H.H.; *2^o Symposium on Chemistry Problems with the Stability of Explosives*, Tyninge, Sweden, 1970.
6. Yang, C. Q.; *Appl. Spectrosc.* **1991**, *45*, 102.

7. Pandey, G. C.; Kulshreshtha, A. K.; *Process Control Qual.* **1993**, *4*, 109.
8. Graf, R. T.; Koenig, J. L.; Ishida, H.; *Polym. Sci. Technol.* **1987**, *36*, 1.
9. Ishida, H.; *Rubber Chem. Technol.* **1987**, 497.
10. Kotova, I. P.; Ivanova, M. P.; Berends, L. K.; Chechetkina, L. N.; *Int. Polym. Sci. Technol.* **1986**, *8*, T/66-T/70.
11. Robbins, R.; Boswell, B. C.; *US pat.* 3,770,721 **1973**.
12. Leach, J. T.; Staples, J. M.; *J. Hazard. Mater.* **1981**, *4*, 271.
13. Cady, H. H.; Smith, L. C.; Studies on the polymorphs of HMX, *Tech. Rept.*, 1961 N°: LAMS-2652.
14. Smith, A. L.; *Applied Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons: New York, 1979, p. 286.
15. Miller, F. A.; Wilkins, C. H.; *Anal. Chem.* **1952**, *24*, 1253.
16. Pouchert, C.; *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Aldrich Chemical Company: Wisconsin, 1978, p.115C.
17. Wolfgang, W.; *Tópicos de Espectroscopia no Infravermelho*, Apostila ITA, 1987.
18. Achuthan, C. P.; Jose, C. L.; *Propellants Explos. Pyrotech.* **1990**, *15*, 271.
19. Hummel, D. O.; Scholl, F.; *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*, Verlag Chemie GmbH: Weinheim, 1981, vol. 3, p. 6300.
20. Bedard, M.; Heber, H.; Myers, J. L.; Wright, G.; *Can. J. Chem.* **1962**, *46*, 2278.
21. Chasan, D. E.; Norwitz, G.; Department of the Army, Philadelphia, 1971, *Tech. Rept.* T71-6-1.
22. Silverstein, R. M., Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons: New York, 1981, p. 245.
23. Urbanski, T.; *Chemistry and Technology of Explosives*, Pergamon Press: Great Britain, 1984, vol. 4, p. 391.
24. Deeley, C.; Sellors, J.; Spragg, R. A.; *Fourier Transf. Spectros.* **1989**, *1145*, 195.
25. Pesce-Rodrigues, R. A.; Fifer, R. A.; *Appl. Spectrosc.* **1991**, *45*, 417.