

CARACTERIZAÇÃO DE 2,2',4,4',6,6'-HEXANITROESTILBENO VIA ANÁLISES INSTRUMENTAIS

Gilson da Silva* e Glaci Ferreira Martins Pinheiro

Divisão de Sistemas de Defesa, Instituto de Aeronáutica e Espaço e Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial, Praça Marechal do Ar Eduardo Gomes, 50, 12228-904 São José dos Campos - SP, Brasil

Koshun Iha

Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial

Rita de Cássia Lazzarini Dutra, Marta Ferreira Koyama Takahashi e Tiago Balestra dos Reis

Divisão de Química, Instituto de Aeronáutica e Espaço, Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial

Recebido em 23/3/05; aceito em 14/9/05; publicado na web em 14/3/06

CHARACTERIZATION OF 2,2',4,4',6,6'-HEXANITROESTILBENE BY INSTRUMENTAL ANALYSIS. 2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene (HNS) is a very important high explosive that is used in a range of military, aerospace and industrial formulations owing to its suitable properties. It is an insensitive and thermally stable explosive that can be produced from 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). This paper shows the characterization of synthesized HNS by different techniques, such as elementary analysis, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TG), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and through the determination of the heat of combustion in a calorimeter.

Keywords: energetic materials; 2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene; HNS.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, compostos energéticos de baixa sensibilidade ao atrito e impacto têm recebido grande atenção, em virtude da baixa vulnerabilidade à iniciação mecânica. Observa-se em algumas estruturas moleculares alto conteúdo energético, influenciado pelo tamanho e forma dos cristais, seus defeitos e estados físicos; essas estruturas podem ainda ser marcadas por baixa sensibilidade a diferentes estímulos¹.

Durante a extração de petróleo, certos explosivos são utilizados para perfurar o solo rochoso. Tanto pela profundidade dos poços, quanto pelo conseqüente aumento da temperatura ambiente, explosivos resistentes ao calor estão apresentando maior interesse para a indústria do petróleo². Muitos desses explosivos apresentam iniciação a temperaturas superiores a 260 °C, podendo permanecer em temperatura elevada por algumas horas sem apresentar decomposição térmica².

O 2,2',4,4',6,6'-hexanitroestilbeno ou 1,2 bis((2,4,6-trinitrofenil)-etileno), HNS, é um exemplo comum desse grupo de explosivos resistentes ao calor. É um composto nitro aromático com baixa pressão de vapor, alta estabilidade química a vácuo e temperaturas de fusão relatadas entre 316 e 321 °C, apresentando ainda decomposição em temperaturas superiores a 260 °C². A Figura 1 ilustra a estrutura da molécula de HNS.

O HNS é um material energético que tem sido muito utilizado

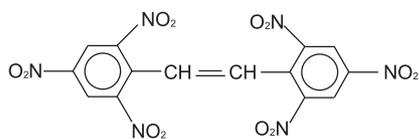


Figura 1. Estrutura molecular do 2,2',4,4',6,6'-hexanitroestilbeno (HNS)

em sistemas aeroespaciais, militares e industriais. Ele é escolhido para essa finalidade por apresentar baixa sensibilidade e não entrar em decomposição quando exposto a variações ambientais, como descargas elétricas, impactos, atrito ou temperaturas elevadas. De fato, a única forma de iniciação deste explosivo é por meio de onda de choque³.

Devido à estabilidade em altas temperaturas, detonadores constituídos de HNS são muito usados em operações onde ocorrem variações extremas de temperatura. Os detonadores usando HNS têm conservado a função, mesmo após serem submetidos a fortes impactos produzidos por penetração de paredes espessas³.

No passado, compostos como o HNS eram preparados através de uma série de métodos. Por ex., por condensação do 2,4,6-trinitrotolueno com benzaldeído ou nitrobenzaldeído, fornecendo, respectivamente, trinitroestilbeno e tetranitroestilbeno como produtos principais⁴. Entretanto estes métodos são caracterizados por baixo rendimento e pequena eficiência na obtenção de estilbeno com mais de cinco grupos NO₂ simetricamente dispostos. Como método alternativo para produção do HNS, surgiu a halogenação do 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) por meio de soluções aquosas de hipoclorito de metais alcalinos e alcalinos terrosos⁵.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese de 2,2',4,4',6,6'-hexanitroestilbeno (HNS)

A síntese de HNS consiste da dissolução de TNT em solvente apropriado, geralmente misturas de tetraidrofurano e metanol ou tolueno e metanol⁶, onde uma solução aquosa de hipoclorito metálico é adicionada em excesso. Aparentemente, o TNT é inicialmente halogenado produzindo cloreto de trinitrobenzeno (TNBCl) que, por sua vez, reage com hidróxidos metálicos, geralmente presentes nas soluções aquosas de hipoclorito em baixas concentrações, formando o HNS. Desta forma, o HNS pode ser obtido diretamente do TNT por meio do processo descrito. A Figura 2 ilustra as etapas reacionais de obtenção do HNS⁵.

*e-mail: gilsondasilva@uol.com.br

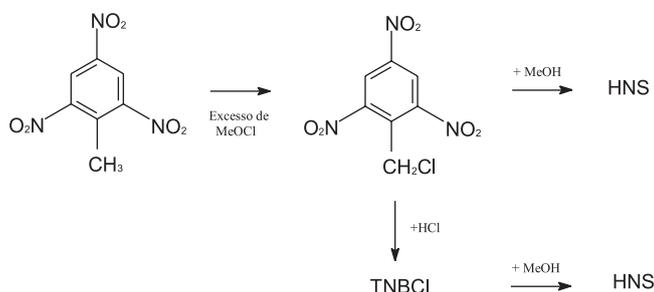


Figura 2. Síntese de HNS a partir do TNT

Durante o processo descrito anteriormente, o HNS produzido pelas reações precipita no meio reacional e pode ser separado por meio de filtração a vácuo. Os cristais finos devem ser lavados com álcool e purificados em sistema de refluxo com acetona. A obtenção de HNS em diversas faixas granulométricas é possível por recristalização em nitrobenzeno ou dimetilformamida⁵.

Caracterização de 2,2',4,4',6,6'-hexanitroestilbeno (HNS)

O HNS sintetizado pelo processo anteriormente descrito e o HNS de referência, obtido comercialmente, foram submetidos a diversas técnicas de caracterização.

Foi realizada análise elementar de duas amostras, com aproximadamente 0,700 g, onde foram quantificados os percentuais de C, H e N em um analisador elementar Perkinelmer modelo 2400 CHN.

A caracterização espectrométrica foi realizada utilizando-se um espectrômetro FT-IR Spectrum 2000 Perkinelmer, região de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , ganho 1 e 40 varreduras. As amostras foram analisadas segundo a técnica de transmissão, pastilha de KBr na proporção 0,8:400 mg. Os espectros da amostra e do material de referência foram comparados entre si e com bandas analíticas de referência encontradas em coletâneas de espectros na literatura⁷.

As análises DSC foram obtidas usando-se um equipamento Perkinelmer (Modelo DSC-7), calibrado na razão de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com zinco e índio. As massas das amostras foram aproximadamente de 1,0 mg. Os intervalos de aquecimento situaram-se entre 100 e 380 $^{\circ}\text{C}$. As análises foram feitas sob fluxo de nitrogênio gasoso (40 mL/min) e à pressão atmosférica, ou seja, as tampas das panelas do DSC foram perfuradas de modo a não confinar o explosivo.

O calor de combustão foi obtido em um calorímetro Parr (Modelo Parr 1266) com 450 psi de O_2 , calibrado inicialmente com ácido benzóico, sendo que foram utilizados cerca de 0,500 g de amostra em cada análise realizada à 30 $^{\circ}\text{C}$, e não foram realizadas correções pela existência de nitrogênio na molécula.

A análise termogravimétrica (TG) dos materiais foi conduzida em um TG/SDTA Mettler (Modelo TGA/SDTA851 $^{\circ}$). O equipamento foi calibrado na razão de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com alumínio e índio. Foram utilizadas cerca de 2,0 mg de amostra em cada análise realizada e a decomposição do material foi analisada no intervalo de temperatura entre 50 e 500 $^{\circ}\text{C}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físico-químicas do HNS para efeito de comparação com os dados experimentais apresentados na seqüência.

Caracterização de HNS por análise elementar

Foram realizadas análises elementares de duas amostras do HNS

sintetizado para determinação dos percentuais em peso de C, H e N na molécula. Os resultados são apresentados na Tabela 2, juntamente com os percentuais em peso teóricos dos elementos constituintes.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do HNS

Propriedades	
Fórmula empírica	$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_{12}$
Massa molecular	450,1 g/mol
Volume de gás na explosão ⁸	766 dm^3/kg
Calor de explosão (H_2O liq.) ⁸	4089,7 J/g
Calor de explosão (H_2O gas.) ⁸	4010,2 J/g
Massa específica ⁸	1,74 g/cm^3
Temperatura de fusão ⁸	318 $^{\circ}\text{C}$
Sensibilidade ao impacto ⁸	5 Nm
Sensibilidade ao atrito ⁸	240 N

Tabela 2. Percentual em peso dos elementos constituintes do HNS

Elementos	(% peso)	(% peso)	Teórico (% peso)
C	37,65	37,59	37,33
H	1,51	1,40	1,33
N	19,54	19,50	18,67

As pequenas diferenças encontradas nas análises elementares das amostras de HNS em relação aos percentuais em peso teóricos podem estar relacionadas com a presença de pequena quantidade de água e/ou impurezas.

Caracterização de HNS por FT-IR

Na Figura 3 são apresentados os espectros das amostras analisadas.

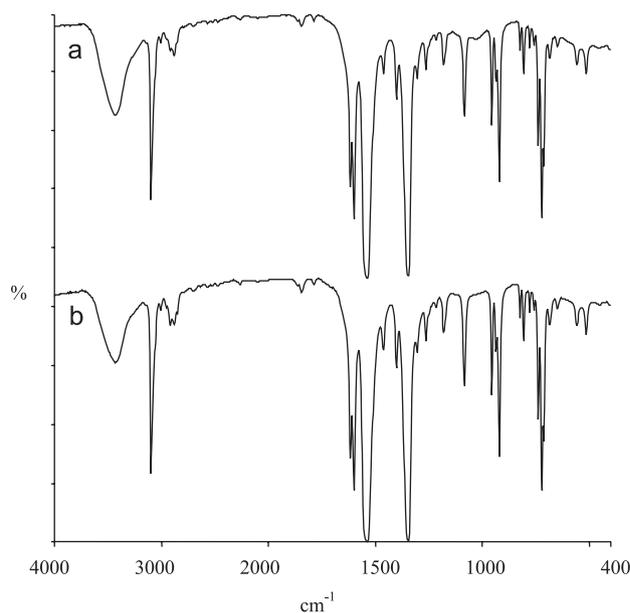


Figura 3. Espectro FT-IR de transmissão: a) HNS referência; b) HNS síntese

Os espectros a e b são semelhantes entre si como pode ser constatado na Figura 3, o que indica tratar-se do mesmo material. As principais absorções observadas e suas prováveis atribuições estão em torno de 3100 cm^{-1} , νCH aromático; 1617 e 1601 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{C}$

aromático; 1539 e 1347 cm^{-1} , νArNO_2 ; 740, 724, 715 cm^{-1} , δCH aromático. As principais bandas de absorção de referência do material⁷ são 3101, 1618, 1601, 1540, 1347, 1085, 958, 922, 809, 740, 724, 715 cm^{-1} . Bandas largas na região de 3450 cm^{-1} , como a visualizada no início do espectro infravermelho do HNS, podem ser atribuídas à presença de água, e são características da técnica de pastilha de KBr, utilizada neste trabalho. Verifica-se, por meio da Figura 3, a presença de todas as bandas de referência do material, com pequenos deslocamentos de posição, porém dentro do intervalo de erro aceitável para método analítico.

Caracterização de HNS por DSC

As curvas DSC, Figura 4, obtidas para o HNS revelam como principais eventos a fusão, caracterizada pelo pico endotérmico, e a decomposição do material, caracterizada pelo pico exotérmico imediatamente após a fusão. Na Tabela 3 são apresentadas as temperaturas destes eventos para cada amostra analisada.

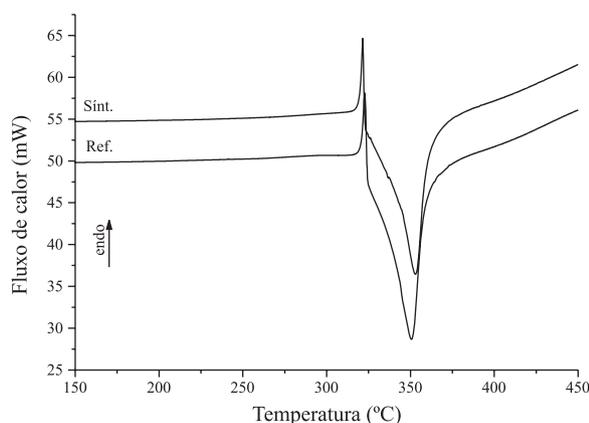


Figura 4. Curvas DSC para fusão e decomposição do HNS na razão de aquecimento de 10 °C/min

Tabela 3. Temperaturas dos eventos térmicos apresentados pelas curvas DSC do HNS na razão de aquecimento de 10 °C/min

Amostra	Fusão Temperatura (°C)	Decomposição Temperatura (°C)
Referência	322,83 ± 0,20	350,25 ± 0,60
Síntese	321,33 ± 0,24	352,92 ± 0,12

Segundo a literatura^{4,7}, a temperatura de fusão do HNS é de 318 °C. O aumento de temperatura observado na fusão, tanto do material de referência quanto do material sintetizado, Tabela 3, pode estar relacionado com o tamanho de partícula, equipamento utilizado e/ou com a razão de aquecimento adotada para análise. Diferenças granulométricas ou formação de clusters, que podem alterar a condução de calor dentro da cápsula da amostra, também podem ter sido o motivo da diferença entre as temperaturas de fusão relatadas na literatura e as encontradas neste trabalho. Rieckmann e colaboradores², que estudaram a estabilidade térmica do HNS por meio de técnicas termoanalíticas (DSC, TG e DTA), relataram temperaturas entre 316 e 321 °C para a fusão do HNS.

A temperatura de decomposição do material de referência e do sintetizado são muito próximas, Tabela 3, como no caso da fusão, indicando comportamento térmico similar entre elas. Lee e colaboradores⁹ estudaram a decomposição térmica do HNS, também por meio de técnica DSC, em diferentes razões de aquecimento

obtendo temperaturas entre 325 e 343 °C para este evento. As diferenças entre as temperaturas de decomposição apresentadas neste trabalho com as da literatura⁹ podem estar relacionadas com os mesmos fatores mencionados anteriormente.

Caracterização de HNS em calorímetro adiabático

Duas amostras de cerca de 0,700 g do HNS sintetizado foram submetidas à combustão em uma bomba colorimétrica preenchida com O_2 . O calor de combustão da substância foi de, aproximadamente, 3700 cal/g. A energia referente à combustão do HNS encontrada na literatura⁷ é de 3421,1 cal/g; verifica-se, portanto, que o valor determinado neste trabalho é superior ao valor encontrado na literatura pesquisada.

Caracterização de HNS por análise termogravimétrica

As curvas de decomposição térmica do HNS, apresentadas na Figura 5, são curvas médias obtidas pela análise em triplicata das amostras do material. Os teores de resíduo a 470 °C da referência e da síntese foram $33,58 \pm 7,72$ e $34,49 \pm 4,11$, respectivamente. As temperaturas onde a razão de decomposição foi máxima – $(\text{dm}/\text{dt})_{\text{max}}$ – foram $338,82 \pm 10,3591$ °C, referência, e $352,73 \pm 1,00$ °C, síntese. A diferença apresentada entre $(\text{dm}/\text{dt})_{\text{max}}$ das amostras, referência e síntese, pode estar relacionadas com o tamanho de partícula ou ainda, com a formação de clusters. O fato de $(\text{dm}/\text{dt})_{\text{max}}$ da referência apresentar desvio padrão bem superior ao apresentado pela amostra sintetizada pode indicar que nessa amostra exista um grande gradiente de distribuição granulométrica.

A ausência de perda de massa a 100 °C, para ambas as amostras, descarta a possibilidade de que os resultados obtidos por outras técnicas possam, de alguma forma, ter apresentado influências geradas pela água; a menos que durante a análise a amostra possa ter absorvido água do meio e/ou ser misturada a algum material que contenha umidade (por ex., o KBr utilizado nas pastilhas da análise FT-IR). É importante ressaltar ainda que se a amostra sintetizada possuir traços de TNT, a quantidade do mesmo pode não estar dentro do limite de detecção desta técnica, pois não foi verificada qualquer perda de massa até 270 °C, temperatura na qual o TNT apresenta decomposição completa na razão de aquecimento utilizada.

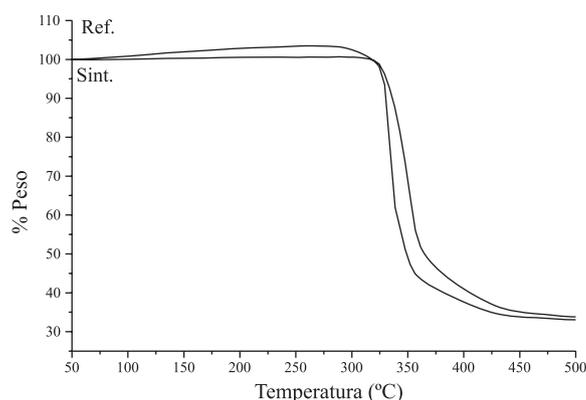


Figura 5. Curvas de decomposição do HNS na razão de aquecimento de 10 °C/min

CONCLUSÃO

A espectroscopia na região do infravermelho permitiu a confirmação do produto sintetizado, seja por comparação entre as ban-

das de absorção do HNS referência e HNS sintetizado, ou por comparação com as bandas de absorção de referência do material encontradas na literatura. Esta técnica não permite a quantificação de impurezas na amostra, porém o espectro obtido é característico do composto em maior proporção na amostra, sugerindo que o processo de conversão do TNT em HNS foi eficiente.

A técnica DSC permitiu verificação e comparação de algumas propriedades físicas do HNS descritas na literatura e confirmadas por meio da comparação com os dados obtidos nas análises do material de referência.

Os valores de calor de combustão e da análise elementar acima do esperado podem indicar a presença de subprodutos de síntese, como o 2,2',4,4',6,6'-hexanitrobibenzil (HNBB), ou de pequenas quantidades de TNT não convertidas, que, pelo baixo percentual na amostra não alteraram o espectro FT-IR da mesma.

A análise termogravimétrica (TG) permitiu verificar que, dentro do limite de sensibilidade da técnica, as amostras apresentam elevados teores de pureza, devido à presença de apenas uma etapa de decomposição, excluindo a hipótese de existirem teores significativos de TNT ou HNBB na amostra sintetizada. Os dados de TG permitiram ainda verificar que a amostra utilizada como referência pode apresentar gradiente de distribuição granulométrica maior que o da amostra sintetizada.

O fato dos valores encontrados apresentarem pequena variação em relação aos valores teóricos sugere que técnicas como HPLC sejam empregadas com o intuito de se determinar o teor de pureza do material sintetizado. É importante que o material, tanto de referência, quanto sintetizado, seja recristalizado e analisado, por DSC

e TG, em distribuições granulométricas previamente determinadas para verificar se as diferenças entre as temperaturas de fusão e de decomposição encontradas neste trabalho e as apresentadas na literatura foram geradas devido à granulometria das amostras.

AGRADECIMENTOS

Aos colaboradores do Laboratório Químico da Divisão de Sistemas de Defesa (ASD) e do Laboratório de Instrumental da Divisão de Química (AQI) do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial e em especial à MSc. E. C. Mattos pelas sugestões no manuscrito final.

REFERÊNCIAS

1. Marecek, P.; Pokorná, J.; Vávra, P.; *29th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, 1998.
2. Rieckmann, Th.; Völker, S.; Lichtblau, L.; Schirra, R.; *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 1327.
3. Neyer, B. T.; Cox, L.; Stoutenborough, T.; Tomasoski, R.; *39th Joint Propulsion Conference*, Huntsville, Alemanha, 2003.
4. Urbanski, T.; *Chemistry and Technology of Explosives*, Pergamon Press: Great Britain, 1984, vol. 4.
5. Shipp, K. G.; Spring, S.; *US pat.* **3,505,413** **1970**.
6. Gilbert, E. E.; Morristown, N. J.; *US pat.* **4,247,724** **1981**.
7. Minier, L. M.; Oxley, J. C.; *Thermochim. Acta* **1990**, *166*, 241.
8. Meyer, R.; Köhler, J.; Homburg, A.; *Explosives*, Wiley-Vch: Federal Republic of Germany, 2002.
9. Lee, J. S.; Hsu, C. K.; Chang, C. L.; *Thermochim. Acta* **2001**, *392-393*, 173.