**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ESPECTROSCOPIA RAMAN DE ALTOS
EXPLOSIVOS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
MARCELO ABREU DE SOUZA**

**ORIENTADORA
PROFA.DRA. DALVA LÚCIA ARAÚJO DE FARIA**

**SÃO PAULO
2006**

Dissertação de Mestrado

Marcelo Abreu de Souza

Orientadora: Dalva Lúcia Araújo de Faria

Espectroscopia Raman de Altos Explosivos

São Paulo

2006

"Para que os galhos de uma árvore possam atingir os céus, suas raízes devem tocar o inferno".

Axioma da Alquimia

“Triste época! Mais fácil desintegrar um átomo do que um preconceito!”.

"A curiosidade é mais importante que o conhecimento".

"Há duas coisas infinitas: o Universo e a tolice dos homens".

Albert Einstein

"Aprender é descobrir aquilo que você já sabe.

Fazer é demonstrar que você o sabe.

Ensinar é lembrar aos outros que eles sabem tanto quanto você.

Somos todos aprendizes, fazedores e professores.

Você ensina melhor o que mais precisa aprender.”

Richard Bach

(em "Ilusões – As Aventuras de Um Messias Indeciso")

“A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido. Não na vitória propriamente dita”.

"Felicidade é quando o que você pensa, o que você diz e o que você faz estão em harmonia”.

Marhatma Gandhi

"Fale a verdade, seja ela qual for, clara e objetivamente, usando um toque de voz tranqüilo e agradável, liberto de qualquer preconceito ou hostilidade".

“Amar é desapego”.

Dalai Lama

Para minha irmã **Ana Carolina**, pelo amor e companheirismo em todos os momentos da minha vida.

Para meus pais **Osdemar** (in memorian) e **Gecilda**.

Para o meu sobrinho **Eduardo** (in memorian), pelo eterno amor e inesquecíveis momentos de alegria e felicidade.

Agradecimentos

A Deus e a minha família, principalmente meus pais, irmãos e ao meu sobrinho Eduardo (in memoriam) por me apoiarem, incentivarem e alegrarem em todos os momentos da minha vida.

A Profa. Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria, pela consideração, franqueza e principalmente pelo aprendizado.

Aos professores do Laboratório de Espectroscopia Vibracional (LEM), Paulo Sérgio Santos, Márcia L.A. Temperini, Yoshio Kawano, Mauro C. C. Ribeiro e Paola Corio e ao amigo Andréa M. Cavicchioli pelas conversas, confiança e amizade.

Aos colegas e amigos do laboratório Antônio Carlos (pela ajuda com SERS e principalmente pela troca de idéias), Carlos Bonancea, Celly, Cláudio Hanashiro, Daniela (principalmente pela ajuda no laboratório), Denise, Fernanda Bombonato (pela ajuda com reagentes e pela simpatia), Gustavo Andrade (pelas boas dicas com os cálculos), Laércio, Leonardo, Luciano Tavares (pela prestigiosa e indispensável ajuda nos cálculos), Luiz, Guilherme (pela ajuda com os cálculos e pelo bom bate-papo), Michele, Ricardo Millen e Rômulo por toda a ajuda, discussão e troca de experiências, além é claro, da agradável convivência durante esses anos.

Aos funcionários Elzita, Emerson, Marcelo, Paulinho e Nivaldo pelo apoio. Aos amigos inseparáveis Fabio Rodrigues, Gustavo Morari, Ricardo H. Sestrem (habbib) e Tilana Silva, vulgarmente conhecidos como o Quarteto Fantástico, pelo apoio, amizade, companheirismo e sem esquecer os agradáveis momentos dos nossos “*forbidden*”.

Aos amigos Ednardo Moreira, Thiago Assan, Priscila Kosaka, Osmar, Volnir, Maria Fernanda, Patrícia Delgado, Leonardo Dos Anjos e Ricardo (Tchaca) pelos momentos agradáveis, conversas inesquecíveis e momentos de descontração.

A todos os meus amigos sem exceção, Adriana De Donato e Viviani Luiz (pelas acolhidas, carinho, enfim, por tudo), Simone Vitta (pelo carinho), Maximilliam Victor Sabetta, Fernanda Bello, Marco Eduardo Lima e todos dos quais por qualquer motivo eu não tenha mencionado.

A CAPES, CNPq e ao Mr. Stan Terras (Renishaw plc) pelo apoio financeiro.

A empresa ORICA DO BRASIL LTDA. e a Patrícia Eloin do CEAP do Instituto de Criminalística do Estado de São Paulo pela doação das amostras de explosivos.

ÍNDICE

I - RESUMO.....	i
II - ABSTRACT.....	ii
III - ABREVIATÕES, SIGLAS E SINÔNIMOS USADOS NESTA DISSERTAÇÃO	iii
1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Aspectos Históricos.....	1
1.2 - Explosivos e Explosões.....	7
1.3 - Explosivos Investigados.....	12
1.3.1 – TNT.....	12
1.3.2 – PETN.....	12
1.3.3 – RDX.....	12
1.3.4 – HMX.....	13
1.3.5 – TATP.....	13
1.4 – Espectroscopia Vibracional.....	14
1.5 – Objetivos.....	21
2 – EXPERIMENTAL.....	23
2.1 - Materiais.....	23
2.1.1 - Explosivos.....	23
2.1.2 - Superfícies SERS Ativas.....	24
2.2 - Equipamentos e Acessórios.....	25
2.2.1 - Espectroscopia Raman.....	25
2.2.1.1 - Microscópio Raman Renishaw.....	25
2.2.1.1.1 - Variação de Temperatura.....	26
2.2.1.2 - Espectroscopia FT-Raman.....	27
2.2.2 - Espectroscopia FT-IR.....	28
2.2.2.1 - Transmissão.....	28
2.2.2.2 - Refletância Total Atenuada (ATR).....	29
2.3 - Métodos de Cálculos.....	30

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
3.1 - Espectros FT-IR e Raman.....	31
3.1.1 - Espectros FT-IR.....	31
3.1.2 - Espectros Raman.....	38
3.2 - Espectros Teóricos e Atribuições.....	47
3.2.1 - TNT.....	51
3.2.2 - PETN.....	54
3.2.3 - HMX.....	59
3.2.4 - RDX.....	64
3.3 - ESTUDOS COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA.....	68
3.3.1 - PETN.....	68
3.3.2 - TNT.....	75
3.3.3 - HMX.....	80
3.3.4 - RDX.....	86
3.3.5 - TATP.....	91
3.4 - QUÍMICA FORENSE: DETECÇÃO DE ALTOS EXPLOSIVOS.....	93
3.4.1 - Estudo Comparativo de Métodos de Espectroscopia Vibracional...	94
3.4.2 - Detecção de Altos Explosivos através do Efeito SERS.....	97
4 – CONCLUSÕES.....	102
CURRICULUM VITAE	

RESUMO

Alguns altos explosivos foram caracterizados por espectroscopia Raman e no Infravermelho, e o efeito da temperatura sobre os espectros Raman foi medido *in-situ*. Foram estudados os produtos comerciais TNT, HMX, RDX e PETN, os quais, com exceção do HMX e RDX, pertencem a classes químicas distintas e também foi investigado o TATP sintetizado no laboratório.

As amostras foram inicialmente caracterizadas por FT-IR, FT-IR/ATR e espectroscopia Raman com excitação no visível (632,8 nm) e no NIR (1064 nm) visando determinar se a técnica de amostragem exercia algum efeito, especificamente transições de fase e degradação, sobre os espectros.

ATR e FT-Raman forneceram os espectros a partir dos quais foi feita a atribuição de bandas, a qual foi suportada por simulações teóricas (DFT, B3PW91).

Cada amostra foi aquecida até uma temperatura abaixo do ponto de fusão, na qual o comportamento do espectro com o aquecimento era reversível. No caso do PETN e TNT esse valor foi bem próximo do ponto de fusão e no caso do HMX e RDX, foi substancialmente inferior. As bandas mais afetadas pela temperatura devem ser aquelas envolvidas nas rotas de relaxação de energia em explosivos. Os resultados obtidos sugerem que o PETN sofra decomposição térmica através da ruptura da ligação C-ONO₂, enquanto que no HMX e RDX a ligação N-N deve ser rompida. As mudanças no espectro do TNT indicam que vibrações envolvendo os grupos NO₂ e a ligação C-N são as mais sensíveis à temperatura. TATP sublima à temperatura de 70°C e até essa temperatura o espectro não é afetado pelo calor. Provavelmente a energia é utilizada no processo de sublimação.

ABSTRACT

Selected high explosives were characterized by Raman and Infrared spectroscopies and the effect of temperature was followed *in-situ* by Raman spectroscopy. TNT, HMX, RDX, PETN (commercial products) and TATP belong to distinct chemical families (except HMX and RDX) and their response to heating was evaluated.

The samples were first characterized by FT-IR, FT-IR/ATR and Raman with excitation in the visible (632.8 nm) and in the NIR (1064 nm) aiming at the detection of sampling effects in the obtained spectra, specifically phase transitions and degradation. ATR and FT-Raman were the techniques of choice to provide the spectra for band assignment, which was assisted by theoretical simulations (DFT).

Each sample was heated up to a temperature well below its melting point, in order to avoid thermal decomposition. The bands most affected by temperature were taken as the routes for energy relaxation in explosives. The obtained results lead to the conclusion that PETN decomposes through the rupture of the C-ONO₂ bond, whereas in HMX and RDX the N-N bond is broken. TNT spectra indicates that the NO₂ and C-N vibrations are the most sensitive to temperature and TATP sublimated at 70°C and no bands were affected by temperature. The results are agreement with the literature or theoretical simulations.

CEAP	-	Núcleo de Química do Centro de Exames, Análises e Pesquisas do IC
FT	-	Transformada de Fourier
HMX	-	Ciclo-1,3,5,7-tetrametileno-2,4,6,8-tetranitramina (também denominado ciclotetrametileno ou tetranitramina ou homociclonite ou octogen)
IC	-	Instituto de Criminalística
IQUSP	-	Instituto de Química da Universidade de São Paulo
LEM	-	Laboratório de Espectroscopia Molecular
NIR	-	Infravermelho Próximo
PETN	-	Tetranitrato de pentaeritritol (também denominado dinitrato de 1,3-propanodiol ou 2,2-bis(nitroxi)metila ou nitropenta ou pertitrit ou corpent)
RDX	-	Ciclo-1,3,5-trimetileno-2,4,6-Trinitramina (também denominado hexogen ou C4 ou trimetileno de trinitramina)
TNT	-	2,4,6 – Trinitrotolueno (também denominado trinitrotolueno ou trinitrotoluol ou trotyl ou tolite.
m	-	média.
s	-	forte.
sh	-	<i>ombros</i> .
u.a.	-	Unidade arbitrária.
vs	-	muito forte.
vw	-	muito fraca.
w	-	fraca.
str (a)	-	estiramento anti-simétrico
str (s)	-	estiramento simétrico
(r)	-	<i>rocking</i>
wag	-	<i>wagging</i>
(t)	-	<i>twisting</i>
skl	-	esqueleto
(b)	-	<i>bending</i>
umb	-	<i>umbrella</i> .

1 – INTRODUÇÃO

Explosivos são substâncias químicas capazes de causar explosões, isto é, capazes de liberar grande quantidade de energia em um intervalo de tempo muito curto. Trata-se, na quase totalidade dos casos, de sólidos que também podem ser usados como propelentes, devido à grande quantidade de gases que geram. Alguns encontram ainda aplicação como substâncias pirotécnicas, geralmente misturados a outros compostos cuja finalidade é diminuir a velocidade de reação.

O interesse por explosivos confunde-se com a história da própria química, iniciando-se com a pólvora, o primeiro dos explosivos e o único durante séculos. Apesar de incertas referências em antigos textos alquimistas é bem sabido que a pólvora foi alvo de estudos realizados por Lavoisier, os quais tiveram papel fundamental no desenvolvimento da indústria química de polímeros, como será visto adiante.

1.1 - ASPECTOS HISTÓRICOS

Não há consenso na literatura sobre a credibilidade das fontes que atribuem aos chineses a descoberta da pólvora, mas alguns autores reportam que em 220 AC um incidente foi registrado quando alguns alquimistas chineses tentavam separar prata de minério de ouro e misturaram nitrato de potássio (KNO_3), enxofre e carvão na fornalha contendo o minério¹.

Aparentemente a preparação de pólvora foi descrita pela primeira vez na Europa por Roger Bacon em 1249. Em 1320, Berthold Schwartz iniciou estudos sobre os escritos de Bacon e aperfeiçoou as informações sobre a obtenção e propriedades da substância, o que provavelmente acelerou a adoção da pólvora na Europa Central, para fins militares¹.

Lavoisier realizou estudos sistemáticos sobre a pólvora quando era um dos diretores da *Régie des Poudres*² e teve Eleuthère Irénée du Pont como um de seus aprendizes. Devido à perseguição sofrida no período da revolução francesa, du Pont fugiu da França e instalou-se nos Estados Unidos em 1800, onde fundou a Du Pont

¹ - Akhavan J. – *The Chemistry of Explosives*, Reprinted, The Royal Society of Chemistry, **2001**

² - Tosi L., *Química Nova*, 12, 33-56, **1989**

de Nemours, empresa que monopolizou a fabricação de pólvora naquele país durante anos. A reação do governo americano de proibir esse monopólio fez com que a Du Pont fizesse um esforço no sentido de desenvolver novos materiais que tivessem propriedades equivalentes a seus análogos naturais como a seda etc. Desse período surgiram alguns dos polímeros mais relevantes do ponto de vista econômico, como o nylon e o teflon, por exemplo.

Pólvora é o mais seguro dos explosivos, sendo bastante estável em temperatura ambiente; durante séculos foi o único explosivo capaz de ser manipulado com segurança. Acredita-se que a detonação somente aconteça a partir de uma temperatura na qual ocorra uma alteração na estrutura cristalina do nitrato, gerando defeitos na estrutura capazes de acelerar as reações de estado sólido que ocorrem³. Apesar da pólvora corresponder a uma mistura de três componentes, a quantidade relativa de cada um deles influencia fortemente suas propriedades, fazendo com que possa atuar como explosivo, propelente ou simplesmente como uma substância pirotécnica. A composição percentual da pólvora usada em pirotecnia é 65-75% de KNO₃, 15-20% de C e 10-15% de S, sendo que a reação química correspondente pode ser descrita como:

O calor liberado nessa reação corresponde a 2866 kJ/kg e o fator de expansão de volume é igual a 5100, daí sua relevância principalmente para fins militares na Europa do século 13.

Um aspecto químico bastante relevante é que os explosivos não dependem de fonte externa de oxigênio (ar) para detonar, uma vez que são constituídos de moléculas que possuem uma parte oxidante e outra redutora em sua própria estrutura (como por exemplo o RDX) ou então tem a espécie oxidante como um dos componentes da mistura que os constituem (nitrato de potássio, no caso da pólvora).

Um problema sério para o uso da pólvora em campos de batalha eram resíduos sólidos, que obstruíam os canos dos canhões e obscureciam a visão, através da formação de densa fumaça branca principalmente constituída pelos sais de potássio descritos na reação acima, a qual impedia a localização dos alvos.

³ - Akhavan J. – *The Chemistry of Explosives*, Reprinted, The Royal Society of Chemistry, **2001**

Naturalmente que na fumaça há, ainda, outras substâncias que não constam da reação idealizada apresentada, como reagentes intactos e produtos decorrentes de outras estequiometrias de reação. A ocorrência desses resíduos fez com que se buscassem novas substâncias altamente energéticas, nas quais essa característica indesejável não fosse observada⁴.

Cronologicamente, o segundo explosivo a ser preparado foi o fulminato de mercúrio (Hg(ONC)_2), sintetizado por Edward Howard por volta de 1800 (há relatos de que esse composto havia sido sintetizado no século 17 por Johann Kunkel von Löwenstern), a partir de mercúrio, ácido nítrico e álcool etílico⁴. Ao contrário da pólvora, ele explode quando submetido a calor, impacto ou fricção. A decomposição dessa substância é descrita pela reação:

A reação também pode originar uma mistura de CO_2 e C e produz quantidade suficiente de energia para detonar pólvora, sendo por esse motivo empregada em cápsulas de percussão a partir de 1815 e que são usadas em armas de fogo ainda hoje.

Em 1832, Henri Braconnot descobriu que a ação de ácido nítrico sobre fibras de madeira produzia um material explosivo que ele denominou *xiloidina*. Seis anos mais tarde, outro químico francês (Théophile-Jules Pelouze) tratou de forma análoga papel, obtendo também um composto inflamável e explosivo batizado de nitramidina. A alta instabilidade desses compostos não permitia que pudessem ser utilizados como explosivos, devido às dificuldades inerentes à sua manipulação⁵.

A solução para esse problema surgiu, de acordo com a literatura, acidentalmente quando, em 1846, Christian Friedrich Schönbein utilizou um pano de algodão para limpar a superfície de uma mesa na qual havia derramado ácido nítrico. Esse pano, ao secar, explodiu permitindo que uma forma reprodutível de preparação de nitrocelulose pudesse ser formulada: uma certa quantidade de tecido de algodão era imerso por dois minutos em uma mistura de volumes iguais de ácidos nítrico e sulfúrico, após o que era lavado com água gelada e seco lentamente

⁴ - Akhavan J. – *The Chemistry of Explosives*, Reprinted, The Royal Society of Chemistry, **2001**

⁵ - Tosi L., *Química Nova*, 12, 33-56, **1989**

a temperaturas inferiores a 100°C. A reação converte celulose ($C_{24}H_{40}O_{20}$) em nitrocelulose ($C_{24}H_{32}(NO_2)_8O_{20}$) e água, a qual é retida pelas moléculas de ácido sulfúrico, permitindo o prosseguimento da reação.

A substância assim preparada é também chamada de algodão pólvora, gerando cerca de 6 vezes mais gases que igual volume de pólvora e produzindo menos fumaça. O problema, entretanto, eram os altos riscos associados à sua produção devido à sua sensibilidade, o que fez com que não tivesse sucesso na substituição à pólvora. Apesar disso, o método de preparação foi aperfeiçoado para evitar explosões espontâneas e envolveu tanto um cuidadoso processo de limpeza e secagem do algodão, quanto a mudança da composição da mistura de ácidos que passou a ter duas partes de ácido sulfúrico para uma de ácido nítrico⁶.

Aproximadamente na mesma época em que Schöenbein tratava algodão com uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico, Antonio Sobrero preparava, em Milão, a nitroglicerina, tratando glicerina com a mesma mistura de ácidos. Apesar de poder ser sintetizado de forma mais controlada, ainda era muito sensível a choque para ser empregado com segurança⁷.

Esse composto chamou a atenção de Alfred Nobel que durante anos estudou uma forma de poder manipulá-lo de forma segura, até que em 1865 descobriu que nitroglicerina podia ser detonada por fulminato de mercúrio e, um ano mais tarde, que ela podia se tornar insensível a choque, se absorvida em argila (*kieselguhr*), resolvendo definitivamente o problema de sensibilidade à manipulação. À mistura de 75% de nitroglicerina em 25% de *kieselguhr* Nobel deu o nome de dinamite. Em 1867, os químicos suecos Ohlsson e Norrbin descobriram que as propriedades explosivas das dinamites aumentavam com a adição de nitrato de amônio (NH_4NO_3). Alfred Nobel adquiriu a patente de Ohlsson e Norrbin para o nitrato de amônio e o usou em suas composições explosivas⁷. Em 1875 Nobel descobriu que da mistura de nitrocelulose e nitroglicerina obtinha-se um gel, o qual foi desenvolvido para produzir gelatina explosiva, dinamite gelatinosa e, mais tarde em 1888, *ballistite*, uma mistura de nitrocelulose, nitroglicerina e cânfora⁷.

Data também dessa época (1863) a síntese de 1-Metil-2,4,6-Trinitro-Benzeno TNT ($C_7H_5N_3O_6$), conduzida por Wilbrand como uma mistura de isômeros, como

⁶ - Tosi L., *Química Nova*, 12, 33-56, **1989**

⁷ - Akhavan J. – *The Chemistry of Explosives*, Reprinted, The Royal Society of Chemistry, **2001**

detalhado por Beilstein e Kuhlberh em 1870⁸. 2,4,6- trinitrotolueno puro foi preparado em 1880 por Hepp e sua estrutura foi determinada por Claus e Becker em 1883 e oito anos mais tarde sua produção foi iniciada na Alemanha⁸.

Ainda no mesmo período, a pólvora começou a ser substituída para fins militares por ácido pícrico (2,4,6 – Trinitrofenol) e picrato de amônio foi proposto como explosivo (lidite) por Frederick Abel⁸. Tetril ($C_7H_7N_4O_8$) é outra substância da classe dos nitroderivados desenvolvida nessa época, que começou a ser usado como explosivo a partir de 1906 e foi empregado com frequência em cápsulas de percussão.

Com relação ao algodão pólvora, em 1886 Paul Vieille descobriu que essa substância quando apresentava baixo grau de nitratação (11 a 12% em massa de nitrogênio, denominado *pyrocotton*), dissolvia-se em mistura de éter e álcool originando um gel (chamado de colódio), o qual podia ser laminado, reduzido a grãos e utilizado em substituição à pólvora. Essa substância, chamada de pólvora branca (*poudre B* - de *blanche*) em contraposição à pólvora negra, denominada *poudre N* (de *Noire*), foi a primeira pólvora sem fumaça sintetizada⁸.

Os produtos da reação de detonação de nitroceluloses são CO_2 , H_2O , N_2 e O_2 gerando, portanto, pouca fumaça e outros resíduos além de liberar mais energia e provocar uma expansão de volume maior.

Quando colódio é tratado a quente com cânfora e álcool dá origem à celulóide ou xilonita, o primeiro plástico a ser desenvolvido. Curiosamente, a descoberta foi feita simultaneamente nos Estados Unidos e na Europa (daí a razão de dois nomes diferentes), sendo que nos EUA foi sintetizado por J. W. Hyatt, quando tentava vencer um concurso e preparar um substituto ao marfim usado em bolas de bilhar⁸.

Em 1889 um produto de composição semelhante ao *ballistite*, chamado *cordite*, foi patenteado pelo governo britânico em nome de Frederick Abel e James Dewar, tendo amplo uso militar até cerca de 1940. A diferença entre os dois é mínima, residindo apenas na quantidade relativa de nitroglicerina e nitrocelulose (58% e 37% no *ballistite*, contra 45% e 45% no *cordite*), e na substituição de cânfora por vaselina. Um problema apresentado pela *ballistite* é que a cânfora tendia a evaporar-se, deixando um resíduo instável, por esse motivo, formulações atuais desse explosivo empregam difenilamina em seu lugar⁸.

⁸ - Akhavan J. – *The Chemistry of Explosives*, Reprinted, The Royal Society of Chemistry, 2001

A maioria dos explosivos mais potentes utilizados hoje em dia começou a ser sintetizado nessa época. 1,3-Propanodiol, 2,2-bis[(nitro-oxi)metil]-dinitrato (éster) PETN ($C_5H_8N_4O_{12}$) foi o primeiro deles, sendo preparado em 1894 pela nitração do pentaeritritol, um composto sintetizado a partir de formaldeído e acetaldeído, os quais só se tornaram comercialmente viáveis pouco antes da Segunda Guerra Mundial. Misturas contendo 50% de PETN e 50% de TNT foram desenvolvidas, chamadas de “*Pentrolit*” ou “*Pentolite*” e usadas em granadas antitanque e detonadores⁹.

1,3,5-Triazina, hexahidro-1,3,5-trinitro-Ciclonite RDX ($C_6H_6N_6O_6$) surgiu em 1899, sintetizado pelo alemão Henning para usos medicinais⁹. Seu valor como um explosivo não foi reconhecido até 1920 quando Herz preparou RDX pela nitração direta de hexamina, porém, o processo era caro e de baixo rendimento, não sendo atrativo para produção em larga escala. A partir daí novas rotas sintéticas foram implementadas, inclusive aquela desenvolvida por Bachmann, que apresenta alto rendimento (RDX Tipo B) e baixo nível de impurezas (apenas de 8 a 12%) as quais eram, na verdade, um outro composto explosivo, posteriormente identificado como Octagen ou HMX ($C_4H_8N_8O_8$). Uma rota de síntese para a obtenção de RDX puro foi desenvolvida por Brockman e o produto ficou conhecido por RDX Tipo A^{9,10}. Durante a Segunda Grande Guerra o uso do RDX foi superior ao do PETN, por ter menor sensibilidade a impacto e ser mais estável quimicamente.

Em 1902, o TNT foi adotado pelo exército alemão em substituição a ácido pícrico e acabou constituindo-se no explosivo padrão para todos os exércitos na Primeira Guerra Mundial. O uso de uma mistura de TNT com nitrato de amônio, chamada *amatol*, tornou-se bastante utilizada e explosivos desenvolvidos para serem usados sob água tinham a mesma formulação, porém, também continham alumínio e foram chamados de *aminal*⁹.

Pesquisas e desenvolvimentos contínuos durante a guerra criaram novas composições explosivas e explosivos poderosos. O Torpex (TNT/RDX/Alumínio) e o HMX (ciclotetrametilenotetramina, conhecido como Octagen e de fórmula $C_4H_8N_8O_8$), tornaram-se disponíveis no final da II Guerra Mundial. A Tabela 1.1.1

⁹ - Akhavan J. – *The Chemistry of Explosives*, Reprinted, The Royal Society of Chemistry, **2001**

¹⁰ - J.Kohler, R. Meyer, *Explosives*, 4th, 54-374 **1993**.

mostra, a título de ilustração, alguns dos explosivos mais empregados durante a Segunda Grande Guerra⁹.

Tabela 1.1.1 – Exemplos de composições explosivas usadas na II Guerra Mundial ¹¹.

NOME	COMPOSIÇÃO
Baronal	Nitrato de Bário, TNT e Alumínio.
Composição A	88,3% RDX e 11,7% Plastificantes não explosivos.
Composição B (Ciclotol)	RDX, TNT e cera.
H-6	45% RDX, 30% TNT, 20% Alumínio e 5% cera.
Minol-2	40% TNT, 40% Nitrato de Amônio e 20% Alumínio.
Pentolites	50% PETN e 50% TNT.
Picratol	52% Ácido Pícrico e 48% TNT.
PTX-1	30% RDX, 50% Tetryl e 20% TNT.
PTX-2	41-44% RDX, 26-28% PETN e 28-33% TNT.
PVA-4	90% RDX, 8% PVA e % Dibutil Ftalato.
Tetrytols	70% Tetryl e 30% TNT.
Torpex	42% RDX, 40% TNT e 18% Alumínio.

1.2 - EXPLOSIVOS E EXPLOSÕES

Pode se definir um explosivo como toda substância ou mistura de substâncias que sofre uma reação muito rápida e auto-sustentada de decomposição. Nesse processo, é produzida uma grande quantidade de energia em um intervalo de tempo de centésimos de segundo¹¹.

As explosões podem ser divididas em quatro etapas: iniciação, deflagração, transição da deflagração para detonação e crescimento da detonação¹¹, mas é também possível que ocorra a iniciação direta da detonação, sem passar pelo processo de deflagração.

O que diferencia a deflagração da detonação é a velocidade com que o evento ocorre, situando-se entre 1500 m.s⁻¹ e 5000 m.s⁻¹ (12.600 e 19.800 km.h⁻¹) para deflagração e entre 1500 m.s⁻¹ a 9000 m.s⁻¹ (12.600 a 32.400 km.h⁻¹) no caso da detonação¹¹.

¹¹ - Akhavan J. – *The Chemistry of Explosives*, Reprinted, The Royal Society of Chemistry, **2001**

Um explosivo que sofre deflagração queima em ambiente não confinado, mas sob confinamento, o aumento da pressão ocasionado pelos gases gerados provoca um aumento significativo na velocidade do processo. Se essa velocidade atinge a faixa de $1000-1800 \text{ m.s}^{-1}$ ($3600 - 6480 \text{ km.h}^{-1}$) tem-se uma detonação de baixa ordem e se for maior ainda, até 5000 m.s^{-1} (18000 km.h^{-1}), tem-se uma detonação de alta ordem. Como será visto adiante, alguns explosivos (chamados de explosivos de baixa ordem ou baixos explosivos) não detonam, apenas sofrem deflagração; os explosivos de alta ordem (ou simplesmente altos explosivos) não sofrem deflagração, apenas detonam¹².

Explosivos que sofrem detonação são sensíveis à passagem de ondas de choque e sua velocidade de decomposição é determinada pela velocidade com que são capazes de transmitir essa onda e não pelo calor que é gerado por ela.

Neste Trabalho, o interesse reside nos processos de iniciação a qual, como já foi dito, pode anteceder uma deflagração ou uma detonação. Os elementos centrais na iniciação de explosões são pontos localizados no material, capazes de atingir temperaturas elevadas, denominados *hot spots*¹³. A existência desses centros foi postulada a partir da constatação que as velocidades de deflagração determinadas experimentalmente eram muito maiores do que as obtidas considerando o aquecimento do explosivo homogêneo até sua temperatura de ignição. Foge ao escopo deste texto discutir detalhes a respeito de *hot spots*, mas há na literatura informações detalhadas a respeito tanto para processos de transição da deflagração para detonação¹⁴, quanto para a detonação diretamente¹⁵. Em termos gerais, trata-se de heterogeneidades transientes no material, que tem tempo de vida de 10^{-5} a 10^{-3} segundos, diâmetro de 0,1 a 10 μm e podem atingir temperaturas de 900°C.

No caso de explosivos sólidos, as ondas de choque produziram a elevação de temperatura em pequenas bolhas de gases aprisionadas na estrutura do sólido *hot-spots*, e/ou a elevação de temperatura por atrito ou deformação dos cristais do material energético. De uma maneira geral, em explosivos, a ação de qualquer agente externo é de alguma forma convertida em calor o qual é, então, transferido

¹² - Akhavan J. – *The Chemistry of Explosives*, Reprinted, The Royal Society of Chemistry, **2001**

¹³ - J.F. Clarke, Prog. Energy Combust. Sci. 15, 241-271 (**1989**)

¹⁴ - E.S. Oran e A.M. Khokhlov, Phil Trans. R. Soc. Lond. A, 357, 3539-3551, (**1999**)

¹⁵ - J.H.S. Lee e A.J. Higgins, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 357, 3503-3521, (**1999**)

para os graus de liberdade internos do explosivo daí evoluindo para a detonação ou deflagração. A etapa de transferência de energia para os modos de vibração da substância é o ponto de interesse deste Trabalho, uma vez que um dos objetivos que se pretende alcançar é avaliar quais modos de vibração são mais afetados quando se submete um explosivo a aquecimento em temperaturas inferiores a seu ponto de fusão.

A maioria das substâncias que são classificadas como explosivos químicos geralmente contém oxigênio, nitrogênio e elementos oxidáveis (combustíveis) tais como carbono e hidrogênio. O oxigênio está geralmente ligado a nitrogênio, como nos grupos NO, NO₂ e NO₃. A exceção à regra são as azidas, tais como azida de chumbo (Pb(N₃)₂) e compostos de nitrogênio tais como triiodeto de nitrogênio (NI₃) e azoimida (NH₃NI₃), que não contém oxigênio¹⁶.

A classificação dos explosivos é feita de acordo com sua natureza química e seu desempenho. De acordo com o primeiro critério podem ser divididos em dois grupos: o das substâncias explosivas e o das misturas explosivas tais como a pólvora negra¹⁶.

Quanto ao seu desempenho, os explosivos podem ser classificados em altos explosivos e baixos explosivos ou explosivos de alta e baixa ordem, respectivamente, como já foi abordado acima. Podem ainda ser classificados em primários e secundários, de acordo com sua susceptibilidade à iniciação. Como exemplos de explosivos primários podem ser citados o estifnato e a azida de chumbo. Explosivos secundários são menos susceptíveis e mais adequados ao uso militar porque se deseja que detonem apenas em condições determinadas. Exemplos de explosivos secundários são TNT, tetryl, ácido pícrico, nitrocelulose, nitroglicerina, nitroguanidina, RDX, HMX e PETN.

A primeira tentativa de relacionar a estrutura de uma molécula com suas propriedades explosivas foi feita por Van't Hoff em 1909 e complementada Plets em 1953¹⁶. De acordo com Plets, as propriedades explosivas de qualquer substância dependem da presença de grupos estruturais definidos, como os presentes em nitro compostos, ésteres nítricos, nitraminas, derivados de ácido perclórico e clórico, azidas e outros como fulminatos, acetilenos, compostos ricos em nitrogênio (tal como tetrazeno), peróxidos, ozonóides etc.

¹⁶ - Akhavan J. – *The Chemistry of Explosives*, Reprinted, The Royal Society of Chemistry, **2001**

Conforme mostra a Tabela 1.2.1, Plets dividiu os explosivos em oito classes¹⁷.

Tabela 1.2.1 – Classes dos explosivos segundo Plets¹⁷:

GRUPO	COMPOSTO EXPLOSIVO
-O-O- e -O-O-O-	Peróxidos orgânicos e inorgânicos e ozonóides.
-OCIO ₂ e -OCIO ₃ -	Percloratos e Cloratos orgânicos e inorgânicos.
-N-X ₂ -	Onde X é um halogênio.
NO ₂ e -ONO ₂	Substâncias orgânicas e inorgânicas.
-N=N- e -N=N=N-	Azidas orgânicas e inorgânicas.
-N=C-	Fulminatos.
-C≡C-	Acetileno e metais acetilenos.
M-C	Metais ligados com carbono em algum composto organometálico.

Um tipo de explosivo pouco usual é o triperóxido de triacetona (TATP) o qual é um dos explosivos mais sensíveis conhecidos, podendo por esse motivo tanto atuar como explosivo primário quanto como secundário. O que o torna especial é o fato de gerar uma quantidade muita pequena de calor, ao contrário da grande maioria de explosivos conhecida; esse calor é utilizado para dar prosseguimento à reação. Por esse motivo ele é denominado de explosivo entrópico, para enfatizar o fato de que a energia liberada não é significativa, mas ocorre grande expansão de volume devido à formação de um número muito grande de moléculas no estado gasoso¹⁸. A reação de obtenção do composto é mostrada a seguir:

Neste trabalho serão estudados os altos explosivos RDX, HMX, PETN e TNT, cuja importância em termos de uso pode ser avaliada a partir dos aspectos históricos abordados anteriormente. São, ainda hoje, alguns dos explosivos mais utilizados e apesar de terem todos eles grupos nitro, apresentam estruturas químicas diferentes, à exceção do RDX e HMX, que são alifáticos e cíclicos. O TATP é um explosivo com características distintas das dos anteriores e foi incluído

¹⁷ - Akhavan J. – *The Chemistry of Explosives*, Reprinted, The Royal Society of Chemistry, **2001**

¹⁸ - Keinan E., Alt A., Itzhaky H., Boese R., Dubrikova F., Kosloff R. Among J., and Zeiri Y., *J.Am.Chem. Soc.*, 127, 1146-1150 (**2005**).

neste trabalho, uma vez que se trata de um alto explosivo, largamente empregado por terroristas devido à facilidade de preparação.

A observação de diferentes estruturas químicas é importante quando se pretende estudar, através de espectroscopia vibracional, os mecanismos de relaxação de energia em explosivos submetidos a aquecimento. Por esse motivo, serão apresentadas a seguir as características principais de cada um deles, assim como uma pequena explanação sobre as técnicas de espectroscopia vibracional empregadas neste trabalho, em especial a espectroscopia Raman.

A Figura 1.2.1 mostra a fórmula estrutural plana dos explosivos estudados neste trabalho.

RDX

HMX

TNT

PETN

TATP

Figura 1.2.1 – Fórmula Estrutural Plana dos Explosivos

1.3 - EXPLOSIVOS INVESTIGADOS

1.3.1 - TNT

Dos seis isômeros do trinitrotolueno ($C_7H_5N_3O_6$) o que é usado na indústria de explosivos é o 2,4,6 identificado no TNT. É insolúvel em água, ligeiramente solúvel em etanol e solúvel em benzeno, tolueno e acetona. Escurece se exposto à luz e com o tempo, impurezas constituídas por dinitrotoluenos e outros isômeros de trinitrotolueno exudam, criando rachaduras e cavidades que podem causar detonação prematura¹⁹. Seu ponto de fusão é 80-81°C e sofre decomposição logo depois de fundido²⁰.

1.3.2 - PETN

Tetranitrato de pentaeritritol ($C_5H_8N_4O_{12}$), abreviadamente conhecido como PETN, é o mais estável e menos reativo dos ésteres nítricos. É insolúvel em água, ligeiramente solúvel em álcool, éter e benzeno e solúvel em acetona e acetato de metila. Funde a 141-142°C e decompõe-se quando no estado líquido^{19, 20}.

1.3.3 - RDX

RDX ($C_3H_6N_6O_6$) é um sólido branco, para o qual existem duas formas cristalinas: α (mais estável) e β . Do mesmo modo que o PETN é comercializado embebido em uma matriz polimérica para diminuir sua sensibilidade e evitar detonação acidental. É insolúvel ou pouco solúvel na maioria dos solventes orgânicos usualmente empregados, exceto pela acetona. Segundo dados registrados na literatura a temperatura de fusão é 204°C, mas ao contrário do que acontece com o PETN e TNT, começa a decompor-se em temperaturas substancialmente inferiores à temperatura de fusão²⁰.

¹⁹ - Akhavan J. – *The Chemistry of Explosives*, Reprinted, The Royal Society of Chemistry, 34-36 **2001**

²⁰ - J. Kohler, R. Meyer, *Explosives*, 4th, 54-374 **1993**.

1.3.4 - HMX

Da mesma família química que o RDX, o HMX é um sólido cristalino branco, não higroscópico e insolúvel em água. Existe em quatro formas cristalinas, sendo a forma β menos susceptível a impacto. A temperatura de fusão dessa forma cristalina é 275-276°C e, do mesmo modo que o RDX, sofre decomposição térmica em temperaturas bastante inferiores à de fusão. Weese estudou algumas das propriedades das várias formas do HMX que são apresentadas na Tabela 1.3.4.1.²¹

Tabela 1.3.4.1 – Propriedades das formas cristalinas do HMX²¹.

PROPRIEDADE	α HMX	β HMX	γ HMX	δ HMX
Faixa de Estabilidade / °C	146-156	Até 146	>156	Meta-Estável Todas as T.
Densidade / g.mL ⁻¹	1,82	1,90	1,76	1,78
Sensibilidade a Impacto / Cm	5-50	31-32	6-25	6-12

1.3.5 – TATP

Triperóxido de triacetona ou TATP é o nome com o qual é comumente descrito o 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,4,7-ciclononaperoxano. Além de ser de difícil detecção, é facilmente preparado a partir de acetona e peróxido de hidrogênio, o que o torna o explosivo preferido em atentados terroristas, como os ocorridos em Londres no mês de julho de 2005. Era também o explosivo que um terrorista tinha em seu sapato e tentava detonar em dezembro de 2001 em um voo da American Airlines. Sua instabilidade, entretanto, rendeu-lhe um apelido expressivo por parte dos palestinos ("a mãe de satã") e custou muitas vidas entre os próprios terroristas.

Trata-se de um sólido branco, monoclinico, volátil, com ponto de fusão de 91°C. Sob aquecimento à pressão ambiente sublima originando uma mistura de TATP com DADP (diperóxido de diacetona).

Sua reação de decomposição gera moléculas de acetona e ozônio:

²¹ - Weese R.K., *Kinetics of $\beta \rightarrow \delta$ Solid-Solid Phase Transition of HMX*, A University Thesis Presented to The Faculty of California State University, Hayward, **2000**.

A Tabela 1.3.1 mostra algumas informações técnicas dos altos explosivos estudados neste Trabalho.

Tabela 1.3.1 - Informações técnicas dos altos explosivos e do TATP^{22, 23}.

	HMX	PETN	RDX	TNT	TATP
Fórmula molecular	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	C ₅ H ₈ N ₄ O ₁₂	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	C ₉ H ₁₈ O ₆
Massa Molecular / g.mol⁻¹	296,2	316,1	222,1	227,1	222.1
Ponto de Fusão / °C	275	141,3	204	82	91
Energia Específica / kJ/kg	1387	220	1394	870	-
Densidade / g.cm⁻³	1,96 (forma β)	1,76	1,82	1,654	-
Velocidade de detonação / km.h⁻¹	32.760	30.240	31.500	24.840	-
Sensibilidade a impacto / N.m	7,4	3	7,5	15	0,3
Sensibilidade à fricção / N	120	60	120	353	0,1
Solubilidade Total Parcial Insolúvel	Acetona Éter e Etanol Água	Acetona Éter e Etanol Água	Acetona Éter e Etanol Água	Acetona/Tolueno Etanol Água	Acetona - Água

1.4 - ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

O fato da espectroscopia vibracional ter sido escolhida como a técnica de referência nesta Dissertação tem dois motivos: em primeiro lugar a energia recebida pelos explosivos é transferida para modos de liberdade internos dos mesmos e espera-se que os modos mais afetados pelo aquecimento sejam aqueles que envolvam ligações químicas mais susceptíveis à ruptura; em segundo lugar, há a

²² - J.Kohler, R. Meyer, *Explosives*, 4th, 54-374 **1993**.

²³ - Akhavan J. – *The Chemistry of Explosives*, Reprinted, The Royal Society of Chemistry, **2001**

motivação forense, pelo uso de técnicas de caracterização não destrutivas em criminalística. Por essa razão, um dos tópicos deste Trabalho diz respeito exatamente a estudos comparativos e aplicação de efeito SERS na tentativa de aumentar a capacidade de detectar essa classe de substâncias.

As técnicas de espectroscopia vibracional compreendem a espectroscopia de absorção no infravermelho (IR) e a espectroscopia Raman, as quais ocupam posição de destaque dentre outras técnicas espectroscópicas porque oferecem informações mais detalhadas sobre as substâncias em estudo. Isso ocorre porque as vibrações de ligações interatômicas aparecem em posições que são características do tipo de átomos envolvidos na ligação ou ligações químicas que estabelece; tanto a posição de uma banda vibracional quanto sua intensidade são influenciadas pelo meio no qual se encontram e pelo tipo de interação que estabelecem com moléculas e átomos vizinhos²⁴.

As duas técnicas de espectroscopia vibracional disponíveis no laboratório diferem em seus princípios básicos. Quando se expõe uma molécula à radiação infravermelha de frequência ν , se existirem níveis de energia adjacentes (E_1 e E_2) nessa molécula, tal que $E_2 - E_1 = h\nu$ (onde h é a constante de Planck e ν a frequência vibracional), ela absorverá energia e vibrará com um movimento de maior amplitude^{24, 25}.

As bandas presentes em um espectro Raman têm origem diferente. Quando se incide sobre uma molécula uma radiação monocromática de frequência ν_0 tipicamente na região do visível, verificam-se dois tipos de espalhamento dessa radiação. Um mais intenso ocorre com a mesma frequência ν_0 e é chamado de espalhamento Rayleigh. O outro, fraco (aproximadamente 10^{-8} de intensidade da radiação incidente), ocorre com uma frequência um pouco maior ou um pouco menor da radiação incidente. Este é o chamado espalhamento Raman²⁴.

Quando um fóton interage com uma molécula, ele é aniquilado transferindo energia para a molécula a qual, ao relaxar ao estado fundamental, gera um outro fóton. Usualmente um estado eletrônico que não é um autoestado do sistema (estado virtual) é gerado na aniquilação do fóton, por esse motivo não se trata de um

²⁴ - Branco, Regina P.O., Alexiou, Ana D.P., Faria, Dalva L.A., Toma, Henrique E., Sarkis, Jorge E.S., Souza, Luiz W.C., Branco, Mário O., Salvador, Vera L. R., - *Química Forense Sob Olhares* – Campinas S.P., Millennium Editora, **2005**.

²⁵ - Nakamoto, N, Ferrao, J.R.; *"Introduction to Raman Spectroscopy"*, Academic Press, **1994**.

fenômeno de ressonância. O fóton criado quando a molécula retorna ao estado fundamental tem, na maioria das vezes, a mesma energia do fóton incidente, caracterizando então um choque elástico entre o fóton e a molécula (espalhamento Rayleigh). Em alguns casos, o fóton emerge com uma energia diferente da inicial (espalhamento Raman), resultado de um choque inelástico, isto pode ser exemplificado no diagrama de energia para uma molécula diatômica, o qual está representado na Figura 1.4.1²⁶.

Os fótons de energia ($\nu_0 - \nu_m$) aparecem na região Stokes do espectro e os de energia ($\nu_0 + \nu_m$) aparecem na região anti-Stokes. As bandas observadas na região anti-Stokes são menos intensas que as da região Stokes porque a população de moléculas que se encontram com energia no nível $v = 0$ é muito maior que as moléculas que ocupam o nível $v=1$ (conforme a lei de distribuição de Maxwell – Boltzmann), o que faz com que as transições Stokes ocorram com maior probabilidade, tornando as bandas correspondentemente mais intensas que as da região anti-Stokes. Como a natureza do efeito Raman é fisicamente diferente da do infravermelho (espalhamento no primeiro, absorção no segundo), as regras de seleção para estas duas formas de espectroscopia vibracional são diferentes, o que leva a espectros diferentes. As duas técnicas, portanto, se complementam (já que uma frequência no infravermelho pode não gerar bandas no espectro Raman e vice-versa) e permitem a obtenção de importantes informações sobre a estrutura da molécula^{26, 27}.

²⁶ - Nakamoto, N, Ferrao, J.R.; *"Introduction to Raman Spectroscopy"*, Academic Press, **1994**.

²⁷ - Sala, O; Bassi, D., Santos, P.S., Hase, Y., Forneris, RIMG; Temperini, M.L.A., Kawano, Y., *"Espectroscopia Raman Princípios e Aplicações"*, **1984**

Figura 1.4.1 – Diagrama de energia para uma molécula diatômica²⁸.

Uma vibração é dita ativa no infravermelho quando modifica o momento dipolar da molécula ($(\partial\mu/\partial Q)_0 \neq 0$). No Raman, a vibração é ativa quando provoca uma mudança na polarizabilidade da molécula ($(\partial\alpha/\partial Q)_0 \neq 0$), ou seja, no espectro Raman, não é a variação do momento dipolo com a vibração da molécula o fator determinante, mas sim a existência de um momento de dipolo oscilante induzido na molécula pela radiação incidente.

Há ainda outros fatores que distinguem a espectroscopia de absorção no IR da espectroscopia Raman. Como as regras de seleção são diferentes, isto é, as condições que determinarão se uma banda será observada ou não, não são as mesmas, tem-se que a água é um interferente sério na espectroscopia de absorção no IR (devido à forte absorção de radiação no IR), mas isso não ocorre em espectroscopia Raman, porque a água é uma péssima espalhadora de luz.

A microscopia Raman, a qual pode ser vista como uma combinação de um dos instrumentos científicos mais antigos (o microscópio) com uma das mais recentes invenções (o espectrômetro Raman), foi demonstrada em 1975²⁹.

²⁸ - Nakamoto, N, Ferrao, J.R.; "Introduction to Raman Spectroscopy", Academic Press, **1994**.

²⁹ - Delhaye M., Dhamelinourt P., *Journal of Raman Spectroscopy*, 3 (1), 33-43 (**1975**).

O princípio é ilustrado na Figura 1.4.2; a fonte de excitação do laser é levada até a amostra no compartimento do microscópio através de elementos ópticos e pela objetiva. A radiação Raman espalhada é coletada em um ângulo de espalhamento de 180° pela mesma objetiva do microscópio e captada por uma abertura do espectrômetro usando um *beamsplitter*. Como a intensidade do espalhamento Raman é, entretanto, sempre muito pequena (tipicamente um fator de $10^6 - 10^{12}$) da radiação incidente, e o volume da amostra é pequeno, é necessário que o instrumento utilizado tenha uma alta eficiência ou luminosidade e que a coleta da radiação espalhada seja feita de forma eficiente. Por esse motivo, enquanto não foram desenvolvidos equipamentos dedicados para a microscopia Raman, as objetivas usadas deviam ter uma alta abertura numérica, ou seja, uma distância focal pequena³⁰.

Figura 1.4.2 – Microscópio Raman Convencional³⁰.

A microscopia Raman tem como vantagens, o fato da técnica não ser destrutiva e normalmente não requerer preparo de amostra, cobertura especial e atmosfera controlada. A análise não causa, como regra, danos ou alterações e é possível efetuar investigações posteriores com outras técnicas na mesma amostra.

³⁰ - Delhaye M., Dhamelincoirt P., *Journal of Raman Spectroscopy*, 3 (1), 33-43 (1975).

A principal vantagem, porém, é a capacidade de focalizar o laser em um ponto muito pequeno (tipicamente 1 μm em diâmetro apesar de vários fabricantes fornecerem números menores), sendo que esse diâmetro depende do comprimento de onda de excitação selecionado e da abertura numérica da objetiva. A alta resolução lateral e a profundidade do campo (da ordem de poucos micrômetros) são muito úteis para o estudo de multicamadas finas e permite ao usuário distinguir um ponto de suas vizinhanças e do material contido em camadas inferiores. Essas características, junto com a possibilidade de identificar não somente a estrutura molecular, mas também as formas cristalinas das substâncias presentes na amostra, são muito importantes, por exemplo, na área forense³¹.

Do ponto de vista da instrumentação e amostragem, no caso da absorção no IR, os componentes ópticos dos equipamentos, como lentes, por exemplo, não podem ser de vidro porque esse material não é transparente no infravermelho. Dessa forma o limite inferior do espectro é geralmente determinado pelos componentes ópticos, que são comumente de brometo de potássio (KBr), transparentes apenas acima de 350 cm^{-1} . Na espectroscopia Raman o limite espectral - geralmente os espectros podem ser obtidos sem grandes problemas a partir de 50 cm^{-1} - depende somente da eficiência de remoção da linha Rayleigh (espalhamento elástico) que é mais intensa que as bandas Raman³².

A espectroscopia Raman não requer qualquer tipo de tratamento ou manipulação da amostra, ao passo que no IR há a necessidade de preparação de pastilhas em KBr ou dispersões em óleo mineral. Existe a possibilidade, no caso do IR, da aplicação de modernas técnicas de reflexão, como o ATR (Refletância Total Atenuada) ao invés do método de transmissão tradicional, no entanto, é necessário algum tipo de manipulação, como pulverização ou compressão do material³¹.

A técnica de ATR é usada para obter os espectros no IR de sólidos, líquidos, pastas, géis e filmes finos, através de acessórios específicos, cujo principal componente é um cristal de material transparente de alto índice de reflexão. Dentre os materiais mais usados estão: Seleneto de zinco (ZnSe), KRS-5 (TlI_4 / TlBr_4) e Germânio (Ge). Espelhos no interior do acessório guiam a radiação no IR para um

³¹ - Ospitali F., Sabetta T., Tullini F., Nannetti M.C., and Di Lornardo G., *J. Raman Spectroscopy*, 36, 18-23 (2005).

³² - Branco, Regina P.O., Alexiou, Ana D.P., Faria, Dalva L.A., Toma, Henrique E., Sarkis, Jorge E.S., Souza, Luiz W.C., Branco, Mário O., Salvador, Vera L. R., - *Química Forense Sob Olhares* – Campinas S.P., Millennium Editora, 2005.

foco na face do cristal. Após passar através do cristal alcançando o seu topo, esperar-se-ia que a radiação atravessasse a superfície do mesmo, entretanto, se o cristal tem um índice de refração muito maior que o do ar e se a radiação incide em um ângulo adequado, a radiação experimenta o fenômeno de refletância interna total³³.

Como a radiação no infravermelho encontra-se no interior do cristal, o espectro no IR somente pode ser obtido através da existência da **onda evanescente**, conforme ilustra a Figura 1.4.3³⁴.

Figura 1.4.3 – Reflexão interna total na interface do cristal - DP da onda evanescente = 1 μm³⁴.

A onda evanescente é atenuada pela absorção da amostra, daí o nome refletância total atenuada (ATR). Um bom contato entre a amostra e o cristal é essencial para assegurar a penetração da onda evanescente. Essa é a razão fundamental para que o cristal seja mantido limpo e livre de riscos. Uma certa pressão é algumas vezes aplicada em amostras para compactá-las contra o cristal possibilitando um bom acoplamento onda evanescente / amostra³³.

A profundidade de penetração da radiação no infravermelho (D.P.) na amostra é semelhante à idéia de caminho óptico nas técnicas de transmissão e é dada pela equação:

$$DP = \frac{1}{2\pi V N_c (\sin^2 \theta - N_{sc}^2)^{1/2}}$$

Onde : DP = Profundidade de Penetração θ = ângulo de incidência
 V = número de onda $N_{sc} = N_{amostra} / N_{cristal}$
 N_c = índice de refração do cristal

³³ - Smith B.C., *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press Inc., 1996.

³⁴ - http://www.micromemanalytical.com/ATR_Ken/Atr.gif.

Nota-se que a DP (Profundidade de Penetração) é dependente do número de onda, assim radiação de números de onda baixos penetra mais profundamente na amostra, se comparada com a radiação de alto número de onda, como um resultado, os espectros ATR mostram picos mais intensos em números de onda baixos em relação aos de números de onda altos.

Ocorre também, uma dependência com o índice de refração do cristal, desse modo Ge, por exemplo, com índice de refração 4,0 tem uma DP menor em relação ao ZnSe (índice de refração 2,5) e, assim, é um material que causa uma maior atenuação espectral^{35, 36}.

1.5 – OBJETIVOS

A partir das considerações feitas nos itens anteriores fica claro que o estudo de altos explosivos por espectroscopia Raman tem duas possibilidades de abordagem. Por um lado, o estudo dos processos de transferência de energia e dos mecanismos de decomposição de materiais altamente energéticos, propostos em simulações, é um campo de investigação ainda pouco explorado do ponto de vista experimental. Por outro lado, o interesse forense nesse tipo de substância faz com que se busquem formas de diminuir os limites de detecção, de aprimorar as metodologias de análise e de ampliar o conhecimento sobre produtos comerciais. Nesta Dissertação procurou-se conduzir a investigação de forma a contemplar esses dois aspectos.

Este Trabalho teve, portanto, como objetivos gerais:

- ◆ Caracterizar altos explosivos por espectroscopia vibracional.
- ◆ Estudar o efeito da temperatura sobre o espectro Raman de altos explosivos.
- ◆ Avaliar possibilidades e limitações da espectroscopia vibracional na detecção e identificação de altos explosivos

Os objetivos específicos foram:

- ◆ Avaliar o efeito de técnicas de amostragem distintas sobre os espectros de absorção no IR dos altos explosivos HMX, RDX, PETN, TNT e TATP, uma vez

³⁵ - Smith B.C., *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press Inc., **1996**.

³⁶ - Milosevic, M., *Applied Spectroscopy Reviews*, 39 (3), 365-384 (**2004**).

que se sabe que as propriedades dessa classe de substâncias dependem bastante de seu estado de agregação, hábito cristalino, pureza etc.

- ♦ Realizar a atribuição do espectro vibracional dos explosivos acima citados com o auxílio de cálculos teóricos.
- ♦ Avaliar a possibilidade de obtenção de espectros SERS de altos explosivos.

A proposição original de trabalho incluía o estudo do efeito de pressão estática sobre os espectros Raman, entretanto, um problema no acessório (*anvil cell*) inviabilizou sua utilização.

2 – EXPERIMENTAL

2.1 – Materiais

Inicialmente, trabalhou-se com amostras dos altos explosivos HMX, RDX, PETN e TNT, cedidas pela perita criminal *Patrícia Eloin* vinculada ao **CEAP - Núcleo de Química do Centro de Exames, Análises e Pesquisas do Instituto de Criminalística do Estado de São Paulo**. Posteriormente, foi possível obter amostras dos mesmos compostos citados acima, através da empresa **ORICA BRASIL LTDA**. O explosivo **TATP** (Peróxido de tricicloacetona) foi inserido neste trabalho pela relativa exigüidade de dados a seu respeito e pelo interesse despertado devido aos atentados terroristas ocorridos em Julho de 2005 na cidade de Londres.

2.1.1 – Explosivos.

Foram escolhidos para estudo neste trabalho, os altos explosivos **HMX** (High DeMolition EXplosive ou Ciclo-1,3,5,7-tetrametileno-2,4,6,8-tetranitramina) e **RDX** (Royal Demolition EXplosive ou Ciclo-1,3,5-trimetileno-2,4,6-Trinitramina), devido ao fato de pertencerem à mesma classe de compostos. Já o **PETN** e **TNT** foram selecionados devido ao uso extensivo. Esses compostos foram obtidos através de doação do fabricante, conforme mencionado anteriormente, e foram estudados sem qualquer tipo de tratamento, com exceção do **RDX**, no qual foi feita uma recristalização com acetona para retirar o corante rodamina, que é adicionado pela indústria durante a fabricação do explosivo para diferenciá-lo do **HMX**, uma vez que através da síntese de Bachmann^{37,38} podem ser obtidos ambos os produtos na mesma linha de produção.

O explosivo **TATP** foi sintetizado através da reação da acetona com peróxido de hidrogênio catalisada por ácido clorídrico, de acordo com o procedimento descrito na literatura^{39, 40}. A acetona havia sido previamente tratada com permanganato de

³⁷ - Akhavan J. – *The Chemistry of Explosives*, Reprinted, *The Royal Society of Chemistry*, **2001**.

³⁸ - J. Köhler, R. Meyer, *Explosives*, 4th Edition, 54-374 **1993**.

³⁹ – Dubinakova F., Kosloff R., Almog J. Zeiri Y., Boese R., Itzhaky H., All A. e Keinan E., *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 1146-1159 (**2005**).

potássio, posteriormente seca com sulfato de magnésio, destilada e mantida em peneira molecular tipo 4 A. Misturou-se 6,0 mL de acetona com 8,0 mL de peróxido de hidrogênio 30% e adicionou-se 5 gotas de ácido clorídrico concentrado a 0°C. Após 24 horas (temperatura ambiente $T \approx 25^\circ\text{C}$) filtrou-se o sólido obtido^{39,40}.

2.1.2 – Superfícies SERS ativas.

Filmes finos metálicos foram preparados de acordo com o procedimento descrito por Sant'Ana⁴¹ em uma câmara de vácuo (Edwards, mod. Scancoat Six Sputter Coater) acoplada a uma balança de quartzo (Edwards, mod. FTM6). Os filmes de ilhas metálicas de Au foram construídos pela deposição de vapor metálico sobre placas de vidro de 1 cm², obtidas de lâminas de microscópio, as quais foram tratadas com solução concentrada de hidróxido de sódio e funcionalizadas com 3-mercaptopropil-trimetoxisilano, para melhorar a aderência do metal. A funcionalização foi realizada expondo-se as placas de vidro à solução etanólica 10 %v de 3-mercaptopropil-trimetoxisilano à temperatura ambiente durante 12h. Os filmes metálicos foram submetidos a recozimento térmico (1h a 160°C) para a formação de estruturas metálicas na forma de ilhas.

Este procedimento foi realizado em um forno constituído de uma placa de latão polida, aquecida por intermédio de uma resistência (fio Ni-Cr enrolado sobre mica). O conjunto era inserido em um recipiente de vidro e mantido sob atmosfera de nitrogênio durante o aquecimento para minimizar a formação de óxidos metálicos. O acompanhamento da temperatura de recozimento foi realizado através de termopar do tipo T, acoplado a um indicador digital de temperatura, ambos da marca Ilope.

Utilizaram-se, também, placas de Cu (99,99%) como superfícies metálicas. As placas foram previamente lixadas e tratadas com HNO₃ 0,5 mol.L⁻¹ por 5 minutos. Após o tratamento da placa de cobre, uma solução 1,0x10⁻⁴ mol.L⁻¹ em acetona do explosivo HMX foi adicionada sobre a placa por 1 hora e assim registraram-se os espectros Raman.

⁴⁰ – Bellamy A.J., *Journal of Forensic Sciences*, 44 (3), 603 – 608 (1999).

⁴¹ - Sant'Ana A. C., Tese de Doutorado Caracterização do ácido esquárico e materiais derivados por espectroscopia Raman intensificada (uso de substratos metálicos SERS de alto desempenho) - Universidade de São Paulo, USP, Brasil, *Ano de Obtenção do Título*: 2005.

No caso dos filmes de ouro, uma solução 0,01% em massa de poli-L-Lisina foi adicionada sobre as placas, após 1 hora retirou-se o excesso dessa solução e adicionou-se uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetona do explosivo HMX, também por 1 hora e registraram-se os espectros Raman com potência do laser atenuada para evitar a queima das amostras.

2.2 – Equipamentos e Acessórios

2.2.1 – Espectroscopia Raman

Empregaram-se neste trabalho dois tipos de equipamentos: um dispersivo e o outro interferométrico. No equipamento dispersivo (Microscópio Raman Renishaw) os espectros foram obtidos na região do visível em 632,8 nm. Já o equipamento interferométrico (FT-Raman Bruker) emprega o laser em 1064 nm e praticamente elimina a interferência da fluorescência e luminescência de um modo geral, seja intrínseca à substância em estudo, seja devido à presença de impurezas.

2.2.1.1 – Microscópio Raman Renishaw

Os espectros Raman dispersivos foram obtidos em microscópio Raman marca Renishaw que é composto de um monocromador de 25 cm de distância focal dotado de rede holográfica de 1800 linhas/mm, acoplado a um detector CCD (Wright, 600 x 400 pixels) refrigerado termoeletricamente por Peltier. A focalização do laser na amostra e a coleta da radiação espalhada são feitas através da objetiva de um microscópio metalúrgico Olympus (mod. BH2-UMA) e para a excitação dos espectros foram usadas as linhas em 488 nm e 514,5 nm de um laser de Ar^+ (Omnichrome) e 632,8 nm de um laser He-Ne (Spectra-Physics mod. 127) com potência de 4 mW na amostra. A Figura 2.2.1.1.1 mostra o equipamento e seu esquema de funcionamento.

Figura 2.2.1.1.1 – Microscópio Raman Renishaw

2.2.1.1.1 – Variação de Temperatura

Os experimentos com variação de temperatura foram feitos no Microscópio Raman Renishaw somente. A variação de temperatura foi feita em um acessório para temperatura variável **TS 1500** da marca Linkam. Uma observação importante a ser feita é que, devido à alta sensibilidade da técnica, quantidades mínimas dos compostos foram empregadas, o que diminuiu bastante os riscos na manipulação de amostras deste tipo. A variação de temperatura para aquisição dos espectros foi efetuada considerando o ponto de fusão dos explosivos. Assim sendo, para o **PETN** obtiveram-se espectros na faixa de 296 – 415 K, com intervalo de 303 K (30°C), para o **HMX**, variou-se a temperatura de 298 K a 548 K, também com acréscimo de 30 K por etapa. No caso do **RDX** empregou-se o mesmo intervalo de variação na faixa de temperatura de 298 K a 518 K, já para o **TNT** os espectros foram adquiridos na faixa de 296 K – 358 K, com acréscimo de 10°C (10 K) por etapa.

A Figura 2.2.1.1.2 mostra o acessório usado para adquirir espectros Raman dos altos explosivos em diferentes temperaturas. A lente do microscópio foi posicionada sobre o disco de quartzo que cobre o compartimento contendo a amostra. A rampa de temperatura de interesse foi programada no compartimento do acessório responsável pelo levantamento da mesma, o qual possibilita a variação da velocidade de aquecimento, do tempo e da temperatura.

Figura 2.2.1.1.2 – Acessório para Variação de Temperatura

Os espectros foram obtidos com a rede de difração parada e tendo como única variável a temperatura do composto. Além disso, ao final de cada ciclo de programa de temperatura, retomava-se a temperatura ambiente, obtinha-se novamente o espectro comparando-o com o registrado antes da aplicação da rampa de temperatura.

2.2.1.2 - Espectroscopia FT-Raman

O espectrômetro FT – Raman utilizado é um Bruker RFS100/S que emprega a linha em 1064 nm do laser Nd:YAG (Coherent COMPASS 1064-500N) para a excitação do espectro, com divisor de feixe de quartzo e detector de Ge refrigerado por Nitrogênio líquido. Os espectros foram adquiridos com resolução de 4 cm^{-1} , com 256 ou 512 scans e potência do laser de 210 mW na amostra. A Figura 2.2.1.2.1 mostra a foto do equipamento ao lado do esquema ilustrativo.

Figura 2.2.1.2.1 – Espectrômetro FT-Raman Bruker RFS100/S

Os espectros FT-Raman também foram obtidos no microscópio metalúrgico Nikon Eclipse E400 dotado de objetiva DIN 40 0.65, com 512 scans, resolução de 4 cm^{-1} e potência do laser de 150 mW na amostra.

2.2.2 - Espectroscopia FT-IR

Os espectros FT-IR foram obtidos em modo de transmissão em espectrômetro FT-IR Bomem MB 100 equipado com detector **DTGS**, beamsplitter (divisor de feixe) de KBr revestido com ouro e, também, em acessório de ATR (Refletância Total Atenuada).

2.2.2.1 – Transmissão

Os espectros FT-IR por transmissão foram obtidos através de pastilhas de KBr na proporção de 4 mg da amostra : 400 mg de KBr. O Brometo de Potássio empregado foi previamente seco em estufa por 8 horas e mantido em frasco de vidro âmbar. As pastilhas foram confeccionadas em pastilhador sob carga de 6,5 toneladas durante 20 minutos. Após a obtenção do espectro de referência contra o ar, o compartimento de amostra é purgado com nitrogênio durante a obtenção dos espectros para amenizar a interferência devida à presença de umidade e gás carbônico (CO_2) da atmosfera.

2.2.2.2 – Refletância Total Atenuada (ATR)

O acessório ATR utilizado é um modelo **SILVER GATE™ SINGLE BOUNCE** da **SPECAC**, que contém um cristal plano de **Ge** fixado em unidade óptica em ângulo de 45° e montado em um espectrômetro **FT-IR Bomem MB 100** via base plana tipo **benchmark**. A amostra foi colocada diretamente sobre o cristal de Ge e levemente pressionada com o auxílio do pistão de compactação e os espectros foram registrados com resolução de 4 cm⁻¹ e 256 scans após a obtenção do espectro de referência contra o ar com purga de nitrogênio. Por ATR os espectros são observados somente a partir de 675 cm⁻¹ devido ao detector de Germânio e mostraram bandas de pequena intensidade na região de 2800 a 3200 cm⁻¹ (estiramento do C-H) provavelmente devido à menor penetração da radiação no cristal. A Figura 2.2.2.1 mostra a foto do acessório ATR usado na obtenção dos dados e ao lado o esquema de funcionamento.

Figura 2.2.2.1 – Acessório ATR Specac SILVER GATE™

2.3 – Métodos de Cálculo

As simulações teóricas, dos modos vibracionais dos altos explosivos HMX, PETN, RDX e TNT, foram feitas com o programa Gaussian 98⁴², utilizando DFT, como método de cálculo. O funcional utilizado foi o **B3PW91** e a base empregada foi **6-31G(d)**. A escolha desses parâmetros baseou-se em dados disponíveis para o PETN⁴³, também aplicáveis aos outros altos explosivos.

⁴² - Gaussian 03, Revision B.04,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven,
K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi,
V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega,
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota,
R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,
H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross,
C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev,
A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala,
K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg,
V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain,
O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,
J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford,
J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,
I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,
C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,
B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

⁴³ - Y. A. Gruzdkov e Yogendra M. Gupta, *J. Phys. Chem. Part A*, 108, 6216 (2004).

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme já foi descrito, um dos objetivos deste trabalho é entender através de quais modos vibracionais ocorre a relaxação de energia cedida por aquecimento a alguns altos explosivos. Por esse motivo, um conhecimento detalhado dos espectros vibracionais dessas substâncias, com uma atribuição consistente das bandas é essencial.

Este capítulo está estruturado, portanto, de modo a abordar os espectros FT-IR e Raman obtidos experimentalmente, compará-los com resultados de simulações teóricas e propor uma atribuição dos modos vibracionais. A seguir será feita a análise da dependência dos espectros Raman com a temperatura, buscando contribuir para a compreensão dos mecanismos de relaxação de energia que podem estar relacionados aos processos de detonação dos explosivos considerados.

Além disso, devido ao óbvio interesse em criminalística, aspectos práticos do uso de espectroscopia vibracional como ferramenta de análise em química forense serão discutidos, com especial ênfase à comparação entre as técnicas de absorção no IR e de espalhamento Raman.

3.1 – ESPECTROS FT-IR e RAMAN

3.1.1 - ESPECTROS FT-IR

As técnicas de espectroscopia vibracional (FT-IR e Raman) são complementares e como anteriormente abordado na Introdução desta Dissertação, estão baseadas em fenômenos físicos diferentes (absorção no caso do FT-IR e espalhamento inelástico de luz na espectroscopia Raman). A atribuição dos espectros vibracionais dos explosivos depende, portanto da análise dos espectros Raman e FT-IR desses compostos.

É fato que a espectroscopia FT-IR é mais difundida que a espectroscopia Raman devido a razões históricas, de custo e de facilidade de operação dos equipamentos, tendo se tornado uma ferramenta de rotina em laboratórios de pesquisa. Por esse motivo há na literatura um maior número de trabalhos empregando essa técnica, conforme referências citadas a seguir.

Alguns artigos publicados na literatura mostram a utilização de FT-IR no estudo de explosivos, nos quais o interesse é essencialmente analítico como, por exemplo, no caso da quantificação de RDX e HMX em misturas dessas substâncias, conduzida por Mattos *et al*⁴⁴. Em outros trabalhos os espectros no infravermelho foram registrados com a finalidade de dar suporte à atribuição de bandas vibracionais obtidas através de cálculos^{45, 46 e 47} (nesses casos os espectros Raman também são reportados).

Um problema da espectroscopia FT-IR é que a técnica convencional de preparação de amostra (pastilha de KBr) pode afetar significativamente o espectro da substância em questão ou por decomposição da mesma quando sujeita à pressão ou por mudança na fase cristalina ou, ainda, por efeito da matriz.

As Figuras de 3.1.1.1 a 3.1.1.4 mostram os espectros FT-IR dos altos explosivos **TNT**, **PETN**, **RDX** e **HMX**, respectivamente obtidos de pastilhas de KBr e por ATR à temperatura ambiente.

⁴⁴ – Mattos E.C., Viganó I., Dutra R.C.L., Diniz M.F. e Iha K., *Química Nova*, 25 (5) 722-728 (2002)

⁴⁵ – Janni J., Gilbert B.D., Field R.W., and Steinfeld J.I., *Spectrochimica Acta Part A*, 53, 1375-1381 (1997)

⁴⁶ – Gruzdkov Y.A. and Gupta Y. M., *J. Phys. Chem. A*, 108, 6197-6202 (2001)

⁴⁷ - Gruzdkov Y.A., Zbigniew D.A., and Gupta Y. M., *J. Phys. Chem. A*, 108, 6216-6221 (2004)

FIGURA 3.1.1.1 – Espectros FT-IR de TNT em pastilha de KBr (256 scans, resolução de 4 cm⁻¹, de 400 a 3200 cm⁻¹) e ATR (256 scans, resolução de 4 cm⁻¹, de 675 a 3200 cm⁻¹).

FIGURA 3.1.1.2 – Espectros FT-IR de PETN em pastilha de KBr (256 scans, resolução de 4 cm⁻¹, de 400 a 3200 cm⁻¹) e ATR (256 scans, resolução de 4 cm⁻¹, de 675 a 3200 cm⁻¹).

FIGURA 3.1.1.3 – Espectros FT-IR de RDX em pastilha de KBr (256 scans, resolução de 4 cm⁻¹, de 400 a 3200 cm⁻¹) e ATR (256 scans, resolução de 4 cm⁻¹, de 675 a 3200 cm⁻¹).

FIGURA 3.1.1.4 – Espectros FT-IR de HMX em pastilha de KBr (256 scans, resolução de 4 cm⁻¹, de 400 a 3200 cm⁻¹) e ATR (256 scans, resolução de 4 cm⁻¹, de 675 a 3200 cm⁻¹).

Comparando os espectros apresentados nas Figuras de 3.1.1.1 a 3.1.1.4 pode-se concluir que no caso do **TNT**, **RDX** e **HMX**, os espectros feitos por transmissão (KBr) e reflexão (ATR) são semelhantes em termos de posição de bandas, mostrando que as substâncias não apresentam transição de fase nem sofrem efeitos da matriz.

No caso do **PETN** há um conjunto de bandas ao redor de 1650 cm^{-1} no espectro de ATR que se encontra deslocado para energias maiores quando em pastilha, ocorrendo também, o aparecimento de uma banda nova em 1660 cm^{-1} o que sugere a possibilidade de ter ocorrido desdobramento dos modos vibracionais nessa região. Essa diferença de comportamento sugere a decomposição do explosivo durante a preparação da amostra no caso da pastilha de KBr, por esse motivo foi preparada uma dispersão em fluorolube visando esclarecer esse comportamento conforme ilustra a Figura 3.1.1.5, porém, a comparação dos espectros não permite que se chegue a alguma conclusão a respeito da decomposição do PETN.

FIGURA 3.1.1.5 – Espectros FT-IR de PETN em ATR (256 scans, resolução de 4 cm^{-1} , de 675 a 3200 cm^{-1}), em dispersão de fluorolube e pastilha de KBr (256 scans, resolução de 4 cm^{-1} , de 400 a 3200 cm^{-1}).

Apesar da concordância nas posições das bandas, os espectros feitos através de pastilha de KBr e ATR diferem substancialmente em termos de intensidades absolutas, conforme esperado⁴⁸. Uma das características mais marcantes nos espectros de ATR é a atenuação das bandas na região de estiramento C-H, que em alguns casos tornam-se quase imperceptíveis. Isso ocorre porque há uma dependência entre a profundidade de penetração da onda evanescente na substância em estudo e o número de onda da radiação incidente, fazendo com que quanto maior for sua energia (maior número de onda) menor seja a penetração na amostra. Isso ocasiona uma queda na intensidade das bandas observadas na região de maiores energias do espectro FT-IR e é um comportamento bem conhecido e descrito na literatura⁴⁹.

Também deve ser chamada a atenção para o fato de que o cristal usado no acessório de ATR (veja Figura 2.2.2.1 na página 25 desta Dissertação) ser de Germânio, o que faz com que a janela espectral tenha limite inferior de 675 cm^{-1} . Em pastilha de KBr os espectros foram registrados a partir de 400 cm^{-1} .

Concluindo, os espectros feitos por transmissão e reflexão são semelhantes e, a partir desse fato, optou-se por empregar os dados obtidos por reflexão total atenuada nas comparações feitas com os espectros FT-Raman, uma vez que, no caso das pastilhas de KBr (i) há a possibilidade de alteração dos espectro devido à técnica de amostragem; (ii) os espectros podem não ser significativos porque trata-se de uma solução sólida e sabe-se que a estrutura cristalina de explosivos é extremamente importante para suas propriedades físicas e químicas e (iii) a comparação dos espectros FT-IR com os Raman não é tão confiável quanto seria caso se utilizasse a técnica ATR, porque as amostras não estão em condições semelhantes. É bom lembrar que na espectroscopia Raman as amostras são estudadas sem qualquer manipulação e que por ATR o mesmo ocorre, exceto por uma ligeira compactação da amostra feita no próprio acessório.

A Tabela 3.1.1.1 mostra as posições e intensidades relativas das bandas dos espectros FT-IR em pastilha de KBr e ATR para os altos explosivos **TNT**, **PETN**,

⁴⁸ – Hind R.A., Bhargava S.K, and McKinnon A., *Advances in Colloid and Interface Science*, 93 (1-3), 91-114 (2001)

⁴⁹ – Milosevic, M. *Applied Spectroscopy Reviews*, 39 (3), 365-384 (2004).

RDX e HMX. A intensidade das bandas está definida como **w** (fraca), **m** (média), **s** (forte) e **vs** (muito forte); ombros são representados por **sh**.

TABELA 3.1.1.1 – Dados obtidos por FT-IR (pastilha de KBr e ATR) para os altos explosivos TNT, PETN, RDX e HMX (valores de posições de banda em cm^{-1}).

TNT		PETN		RDX		HMX	
KBr	ATR	KBr	ATR	KBr	ATR	KBr	ATR
419 w	-			411 w	-		
462 w	-	459 w	-	461 w	-	417 w	-
505 w	-	619 sh	-	484 w	-	438 w	-
566 w	-	623 m	-	530 w	-	600 s	-
579 w	-	703 s	703 s	557 w	-	627 s	-
638 m	-	746 s	745 s	589 m	-	658 s	658 m
663 w	-		837 sh	604 m	-	754 sh	754 m
704 s	704 s	850 vs	845 vs	671 w	672 w	761 m	760 s
718 s	718 s	869 vs	867 vs	-	720 w	772 m	772 m
735 s	735 s	898 sh	897 sh	738 w	738 w	830 m	830 w
760 w	759 w	939 m	939 m	753 w	753 s	871 w	871 w
769 w	769 w	1002 s	1000 s	782 s	787 m	947 vs	945 vs
793 m	793 m	1037 s	1037 m	843 m	844 m	966 s	964 s
824 w	-	1192 w	1192 w	852 w	852 m	1088 m	1087 m
907 s	908 m	1271 vs	1268 vs	882 m	882 m	1145 s	1142 m
924 m	925 w	1285 vs	1283 vs	914 sh	911 vs	1203 s	1202 m
938 m	937 m	1306 m	1305 m	924 s	922 vs	1239 s	1239 m
1026 w	1025 w	1385 m	-	946 m	946 m	-	1266 vs
1086 m	1085 m	1396 m	1397 w	1018 m	1018 w	1284 vs	-
1170 m	1171 w	1474 m	1473 m	1039 s	1040 m	1298 sh	1293 sh
1207 w	1207 w	1509 w	-	1218 s	1218 m	1325 s	1325 m
1305 w	1306 w	1644 vs	1641 vs	1233 s	1234 m	1347 s	1348 m
1353 vs	1351 vs	1651 vs	1652 s	1270 vs	1267 vs	-	1357 sh
1380 w	1381 w	1660 vs	1657 m	1311 s	1310 s	1395 s	1394 m
1405 m	1405 w	2542 w	-	1320 sh	1320 sh	1399 sh	1400 sh
1437 w	-	2559 w	-	-	1339 w	1433 s	1432 m
1464 w	-	2660 w	-	1351 s	1351 s	1563 s	1462 m
1538 vs	1536 vs	2669 w	-	-	1377 s	-	1482 w
1603 m	1602 w	2910 w	-	1390 s	1388 vs	-	1502 w
1617 m	1617 w	2984 w	2985 w	-	1403 sh	1532 vs	1533 s
1810 w	-	3023 w	3024 w	1423 s	1423 m	1546 vs	1551 s
1843 w	-			1434 s	1435 m	1565 vs	1564 s
2877 w	-			1459 s	1450 sh	2983 w	-
2954 w	-			-	1507 m	2992 w	2998 s
3013 w	-			1532 s	1531 m	3027 m	3027 w
3056 w	3056 w			1537 sh	1539 m	3036 m	3037 w
-	3073 w			-	1558 m	417 w	-
3085 w	3086 w			-	1570 sh	438 w	-
3097 w	3097 w			1575 vs	1578 vs	600 s	-
				1594 vs	1591 s	627 s	-
				-	1716 m	658 s	658 m
				2851 w	2851 s	754 sh	754 m
				-	2870 sh	761 m	760 s
				2921 m	2920 vs	772 m	772 m

Continuação da Tabela 3.1.1.1							
TNT		PETN		RDX		HMX	
KBr	ATR	KBr	ATR	KBr	ATR	KBr	ATR
				2950 sh	2953 sh	830 m	830 w
				3001 w	-	871 w	871 w
				3066 m	3066 w	947 vs	945 vs
				3075 m	3075 w	966 s	964 s
						1088 m	1087 m
						1145 s	1142 m
						1203 s	1202 m
						1239 s	1239 m
						-	1266 vs
						1284 vs	-
						1298 sh	1293 sh
						1325 s	1325 m
						1347 s	1348 m
						-	1357 sh
						1395 s	1394 m
						1399 sh	1400 sh
						1433 s	1432 m
						1563 s	1462 m
						-	1482 w
						-	1502 w
						1532 vs	1533 s
						1546 vs	1551 s
						1565 vs	1564 s
						2983 w	-
						2992 w	2998 s
						3027 m	3027 w
						3036 m	3037 w

3.1.2 - ESPECTROS RAMAN

Apesar da técnica mais difundida ser a espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR), a espectroscopia Raman vem sendo crescentemente empregada devido à diminuição dos custos e ao fato de que os equipamentos disponíveis hoje são mais fáceis de operar e instalar, principalmente, por causa dos detectores refrigerados termoeletricamente (Peltier) e dos lasers refrigerados a ar.

A princípio, radiações com qualquer comprimento de onda podem ser usadas na obtenção de espectros, uma vez que a posição absoluta das bandas Raman depende da radiação excitante empregada, mas não a posição relativa (*Raman Shift*) que é a informação apresentada no espectro. Há, entretanto, um efeito da frequência da radiação excitante sobre as intensidades relativas, mesmo em amostras incolores onde o efeito Raman Ressonante não está presente, porque a intensidade Raman é descrita pela equação abaixo, oriunda da teoria da dispersão

de Kamers-Heisenberg, na qual é explícita a dependência da intensidade com a 4ª potência da radiação espalhada⁵⁰.

$$I_0(\pi/2) = \pi^2 / \epsilon_0^2 (\nu_0 \pm \nu_f)^4 \tau_0 (\alpha_{p\sigma})_{mn} = (1/h) \Sigma_e \{A+B\}$$

Onde:

τ_0 = radiância da radiação incidente

ν_0 = número de onda da linha de excitação.

ν_f = número de onda da transição Raman.

ϵ_0 = permissividade do espaço livre.

h = constante de Planck.

$A = M_{me} M_{en} / (\nu_{em} - \nu_0)$

$B = M_{me} M_{en} / (\nu_{en} + \nu_0)$

$M_{me} = \int \Psi_m^* \mu_\sigma \Psi_e d\tau$

$M_{me} = \int \Psi_m^* \mu_\sigma \Psi_e d\tau$

$M_{en} = \int \Psi_e^* \mu_\sigma \Psi_n d\tau$

Assim, o espalhamento Raman de uma substância excitada no infravermelho próximo (1064 nm) tem uma intensidade substancialmente menor em comparação com a que apresentaria se a amostra fosse excitada no visível.

Há outros fatores relevantes na escolha da radiação a ser utilizada na obtenção do espectro Raman, como por exemplo, a existência ou não de cor (que pode permitir o uso do efeito Raman Ressonante) e de fluorescência, que pode ser contornada com o uso de uma radiação menos energética (como em 1064 nm).

Neste trabalho foram utilizadas excitações no visível (632,8 nm) e no infravermelho próximo (1064 nm) porque, por um lado, há uma melhor precisão nas leituras de posição de bandas com a espectroscopia FT-Raman, porém as medidas de temperatura não são factíveis nesse tipo de equipamento devido ao fato dos detectores usados (InGaAs, Ge etc.) serem sensíveis ao calor (emissão do corpo negro). Em uma etapa preliminar à atribuição vibracional, portanto, foi feito um estudo comparativo entre os dois tipos de equipamento, uma vez que se pretendia usar os dados de FT-Raman na atribuição das bandas vibracionais.

⁵⁰ - Robin J.H. Clark and Trevor J. Dines, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25, 131-158 (1986)

As Figuras de 3.1.2.1 a 3.1.2.4 mostram os espectros Raman (632,8 nm) e FT-Raman (1064 nm) dos altos explosivos **TNT**, **PETN**, **RDX** e **HMX**, respectivamente. Observou-se uma excelente concordância na intensidade relativa e na posição das bandas desses espectros.

No caso do RDX, nota-se um fundo de fluorescência no espectro Raman com excitação no visível, devido à presença do corante rodamina usado pelo fabricante para diferenciá-lo do HMX na linha de produção. No espectro FT-Raman esse fundo fluorescente não é observado, uma vez que a radiação em 1064 nm não popula os estados eletrônicos da rodamina a partir dos quais ocorre emissão.

As diferenças observadas nas intensidades relativas refletem apenas dois fatores: (i) a dependência com a ν^4 já discutida e (ii) a resposta do equipamento que é diferente nos dois casos. Os dados da Tabela 3.1.2.1 confirmam que os espectros são equivalentes e por esse motivo justificam a escolha dos dados de FT-Raman na discussão dos resultados das simulações.

FIGURA 3.1.2.1 – Espectro Raman de TNT (632,8 nm, 80-3200 cm^{-1} , aquisição de 1 min com potência de 4 mW na amostra) e FT-Raman (512 scans, resolução de 4 cm^{-1} , 210 mW de potência do laser na amostra e de 80 a 3200 cm^{-1}).

FIGURA 3.1.2.2 – Espectro Raman de PETN (632,8 nm, 80-3200 cm⁻¹, aquisição de 1 min com potência de 4 mW na amostra) e FT-Raman (512 scans, resolução de 4 cm⁻¹, 210 mW de potência do laser na amostra e de 80 a 3200 cm⁻¹).

FIGURA 3.1.2.3 – Espectro Raman de RDX (632,8 nm, 80-3200 cm⁻¹, aquisição de 1 min com potência de 4 mW na amostra) e FT-Raman (512 scans, resolução de 4 cm⁻¹, 210 mW de potência do laser na amostra e de 80 a 3200 cm⁻¹).

TABELA 3.1.2.1 – Dados obtidos por Espectroscopia Raman com excitação no visível e por FT - Raman para os altos explosivos TNT, PETN, RDX e HMX (valores de posições de pico em cm^{-1}).

TNT		PETN		RDX		HMX	
Raman	FT-Raman	Raman	FT-Raman	Raman	FT-Raman	Raman	FT-Raman
109 (100)	103 (37)	98 (90)	95 (100)	-	88 (100)	-	97 (34)
118 (50)	113 (32)	105 (90)	106 (40)	107 (40)	107 (90)	-	121 (3)
-	121 (18)	142 (85)	145 (50)	113 (40)	-	131 (10)	128 (62)
141 (50)	142 (13)	147 (90)	-	124 (100)	-	-	138 (59)
-	148 (11)	194 (6)	192 (7)	127 (10)	127 (5)	143 (8)	146 (39)
160 (20)	161 (16)	227 (95)	227 (34)	-	135 (10)	153 (100)	155 (100)

51

Continuação da Tabela 3.1.2.1

TNT		PETN		RDX		HMX	
Raman	FT-Raman	Raman	FT-Raman	Raman	FT-Raman	Raman	FT-Raman
190 (50)	191 (55)	259 (32)	258 (10)	145 (45)	144 (7)	176 (50)	180 (45)
265 (25)	270 (8)	272 (6)		150 (4)	150 (40)	228 (17)	229 (23)
273 (15)	279 (4)	278 (37)	278 (12)	-	158 (4)	280 (14)	281 (12)
326 (4)	328 (26)	321 (10)	321 (3)	204 (6)	205 (6)	310 (2,6)	314 (5)
360 (17)	355 (4)	457 (30)	459 (5)	208 (3)		316 (2,7)	-
368 (10)	368 (13)	536 (40)	539 (13)	218 (3)	223 (2)	360 (18)	362 (25)
441 (1)		582 (4)		225 (11)	226 (35)	413 (13)	415 (10)
445 (3)		589 (40)	590 (12)	-	292 (1)	434 (13)	436 (10)
451 (6)		619 (92)	618 (7)	-	302 (1)	595 (9,8)	596 (7)
637 (5)	640 (3)	623 (50)	625 (30)	340 (2)		637 (9)	638 (7)
658 (0,5)		667 (10)		346 (20)	347 (30)	658 (5,5)	660 (5)
704 (4)	705 (1)	675 (28)	675 (7)	411 (8)	414 (10)	718 (1,6)	
711 (0,5)		702 (13)	703 (3)	420 (4)		758 (3,3)	759 (2)
717 (2,5)	719 (2)	743 (10)	745 (4)	441 (4)		832 (77,5)	833 (63)
722 (0,5)		746 (5)		461 (30)	463 (17)	881 (38,3)	882 (30)
732 (2)		755 (0,5)	755 (0,5)	486 (7)	489 (10)	950 (44)	951 (40)
760 (5)	761 (2)	837 (65)	836 (4)	587 (7)	590 (4)	-	965 (2)
770 (0,5)	771 (1)	849 (20)	843 (5)	603 (9)	607 (16)	1077 (3,6)	1079 (2)
786 (4)		862 (72)	867 (28)	667 (4)	670 (4)	1089 (1,8)	
790 (10)	793 (23)	871 (100)	873 (28)	735 (2)	738 (2)	1165 (11)	1167 (15)
795 (5)		892 (30)	899 (3)	754 (1)	757 (1)	1185 (10)	1189 (10)
817 (10)		-	930 (1)	785 (4)	788 (7)	1194 (4,5)	1198 (2)
821 (6)	823 (39)	935 (35)	939 (8)	846 (11)	847 (95)	1246 (24)	1248 (27)
834 (15)	908 (5)	993 (7)		-	858 (4)	1264 (11)	1266 (8)
-		1001 (9)	1003 (3)	882 (50)	885 (20)	1309 (4,5)	1309 (36)
-	925 (1)			942 (7)	944 (10)	-	1317 (10)
-	940 (12)	1031 (14)	1030 (4)	-	1017 (0,5)	-	1324 (7)
1025 (7)	1027 (2)	1037 (11)		1027 (5)	1031 (7)	1346 (13)	1349 (22)
1085 (17)	1088 (6)	1042 (17)	1042 (10)	1213 (35)	1217 (50)	1364 (5)	1367 (7)
1169 (8)	1171 (1)	1184 (2)		1229 (6)	1232 (8)	1414 (13)	1417 (18)
1208 (30)	1211 (35)	1190 (15)	1193 (4)	1240 (3)		1433 (4)	1435 (6)
1353 (14)	1355 (100)	1246 (25)		-	1266 (2)	1452 (7)	1452 (8)
1365 (100)	1366 (95)	1250 (8)	1250 (12)	1270 (25)	1274 (18)	-	1459 (2)
1378 (55)	1377 (17)	-	1269 (2)	1306 (30)	1310 (55)	1522 (6)	1518 (3)
-	1384 (30)	1273 (40)	1275 (5)	1332 (1)		1525 (6)	1525 (4)
1435 (3)		1285 (70)	1283 (5)	1343 (2)	1345 (5)	-	1533 (2)
1443 (2,5)		1290 (75)	1291 (44)	1348 (1)	1351 (2)	1556 (5)	1557 (3)
1461 (1,5)		1297 (20)		1374 (1)	1377 (7)	1566 (4)	1568 (7)
1465 (2,5)		-	1300 (6)	1384 (7)	1388 (9)	2782 (0,3)	-
1531 (19)		1390 (11)	1393 (3)	1420 (3)	1421 (4)	2805 (0,3)	2805 (0,5)
1536 (45)	1533 (46)	1399 (15)	1403 (5)	-	1426 (2)	2832 (0,3)	2831 (1)
-	1543 (17)	1465 (40)	1468 (17)	1431 (4)	1435 (8)	2868 (0,3)	2865 (1)
-	1606 (5)	1506 (9)	1508 (4)	1454 (1)	1458 (3)	2910 (0,4)	2908 (2)
1615 (40)	1617 (56)	1623 (8)		1505 (1)	1509 (3)	2919 (1)	2916 (0,5)
2958 (15)	2955 (47)	1627 (3)	1628 (4)	1514 (0,3)		-	2923 (1)
-	2984 (0,5)	-	1644 (1)	1531 (0,5)	1533 (1)	-	2930 (3)
3014 (4)	3010 (16)	1652 (12)		1538 (0,5)	1541 (4)	2985 (5,5)	2981 (15)
3027 (0,5)	3023 (4)	1654 (30)	1655 (5)	1569 (1)	1571 (8)	2995 (75)	2993 (82)
-	3055 (3)	1658 (3)	1660 (7)	1591 (5)	1593 (9)	3025 (1,5)	3027 (25)
3063 (2)		1669 (10)	1671 (5)	-	1600 (4)	3030 (7)	-
-	3084 (1)	-	2759 (0,5)	-	2657 (1)	3039 (7)	3038 (17)
3093 (2)	3097 (5)	2765 (3)	2767 (0,5)	-	2667 (1)		
3106 (2,5)	3103 (6)	-	2778 (0,5)	-	2748 (1)		
		-	2801 (0,5)	-	2766 (1)		

Continuação da Tabela 3.2.1.1							
TNT		PETN		RDX		HMX	
Raman	FT-Raman	Raman	FT-Raman	Raman	FT-Raman	Raman	FT-Raman
		2919 (20)	2916 (16)	-	2775 (1)		
		2988 (80)	2984 (75)	-	2833 (1)		
		3027 (45)	3023 (37)	-	2841 (1)		
				-	2861 (1)		
				-	2865 (2)		
				-	2881 (1)		
				2907 (1)	2907 (15)		
				2916 (1)			
				2950 (30)	2948 (85)		
				3004 (25)	3002 (60)		
				3069 (2)	3066 (9)		
				3078 (4)	3076 (20)		

Como mencionado na introdução desta Dissertação, foi inserido neste trabalho o explosivo **TATP**. A Figura 3.1.2.5 mostra os espectros FT-IR do **TATP** obtidos de pastilhas de KBr e por ATR. Os espectros são bastante concordantes e no caso do espectro obtido por transmissão (KBr) nota-se uma inclinação da linha base causada, provavelmente pelo espalhamento da radiação, devido a opacidade da pastilha.

FIGURA 3.1.2.5 – Espectros FT-IR de TATP em pastilha de KBr (256 scans, resolução de 4 cm⁻¹, de 400 a 3200 cm⁻¹) e ATR (256 scans, resolução de 4 cm⁻¹, de 675 a 3200 cm⁻¹).

A Figura 3.1.2.6 mostra, respectivamente, os espectros Raman (632,8 nm) e FT-Raman (1064 nm) do **TATP**. Observou-se uma excelente concordância na intensidade relativa e na posição das bandas desses espectros.

FIGURA 3.1.2.6 – Espectro Raman de TATP (632,8 nm, 80-3200 cm^{-1} , aquisição de 1 min com potência de 4 mW na amostra) e FT-Raman (512 scans, resolução 4 cm^{-1} , 210 mW de potência do laser na amostra e de 80 a 3200 cm^{-1}).

A tabela 3.1.2.2 mostra as posições das bandas dos espectros Raman (632,8 nm) e FT-Raman para o explosivo **TATP**. O valor percentual da intensidade relativa de cada banda é mostrado entre parênteses e tanto a intensidade quanto a posição foram obtidas após deconvolução de bandas do espectro inteiro, através do programa GRAMS 32 AI 5.0 da (Galactic 1997) usando forma de linha Voigt⁵². Empregou-se o menor número possível de bandas por deconvolução e em cada caso considerou-se como referência de 100 % a banda mais intensa observada no espectro. A tabela 3.1.2.2 Também mostra as posições e intensidades relativas das bandas dos espectros FT-IR em pastilha de KBr e ATR para o explosivo **TATP**. A

⁵²- Lorenz-Fonfria VA, Villaverde J, Padros E., *Applied Spectroscopy*, 56 (2), 232-242 (2002).

intensidade das bandas está definida como **w** (fraca), **m** (média), **s** (forte) e **vs** (muito forte); ombros são representados por **sh**.

TABELA 3.1.2.2 – Dados obtidos por Espectroscopia Raman com excitação no visível, FT - Raman e, também, por FT-IR (pastilha de KBr e ATR) para o explosivo TATP (valores de posições de pico em cm^{-1}).

RAMAN		FT-IR	
<i>FT - Raman</i>	<i>632,8 nm</i>	<i>KBr</i>	<i>ATR</i>
107 (1,5)	108 (8)	-	-
118 (5)	118 (10)	-	-
-	162 (6)	-	-
164 (5)	163 (10)	-	-
236 (20)	234 (85)	-	-
244 (15)	242 (50)	-	-
-	304 (70)	-	-
307 (20)	307 (25)	-	-
-	320 (10)	-	-
328 (7)	329 (20)	-	-
-	394 (30)	-	-
401 (8)	400 (45)	-	-
-	434 (3)	-	-
440 (1,5)	438 (1)	-	-
-	467 (0,5)	-	-
-	469 (1)	468 w	-
473 (1)	472 (3)	-	-
479 (0,5)	-	-	-
514 (0,5)	-	513 vw	-
548 (6)	550 (20)	520 vw	-
-	552 (80)	550 m	-
558 (25)	556 (25)	574 m	-
-	613 (10)	-	-
618 (6)	616 (5)	617 m	-
816 (3)	813 (5)	785 s	786 m
-	837 (10)	-	-
844 (20)	842 (15)	844 m	844 w
867 (35)	863 (100)	866 vs	862 vw
-	879 (80)	-	886 vs
888 (30)	886 (45)	-	-
930 (1)	930 (20)	938 m	939 m
946 (30)	943 (95)	948 m	946 m
993 (0,5)	994 (1)	-	965 sh
-	997 (1)	999 w	996 w
1002 (1,5)	1006 (5)	-	1003 sh
1017 (1)	1014 (2)	1131 sh	-
-	1187 (10)	1182 vs	1181 vs
1193 (5)	1197 (10)	1192 vs	1188 s
1202 (5)	-	1203 vs	1201 sh
1274 (6)	1270 (20)	1235 m	1235 w
-	1365 (0,5)	1275 m	1275 w
1370 (0,5)	1367 (0,5)	1364 m	1363 m
1381 (0,5)	-	1371 s	1372 w
1448 (25)	1446 (70)	1435 m	-
1450 (5)	1456 (5)	1446 w	-
1460 (0,5)	-	1462 m	-
1488 (1)	-	1470 sh	-

Continuação da Tabela 3.1.2.2			
RAMAN		FT-IR	
<i>FT - Raman</i>	<i>632,8 nm</i>	<i>KBr</i>	<i>ATR</i>
2716 (1)	-	-	-
2724 (2)	-	-	-
2749 (0,5)	-	-	-
2759 (0,5)	-	-	-
-	2864 (0,5)	2870 w	-
2898 (5)	2893 (50)	-	-
2929 (25)	-	-	-
-	2938 (60)	-	-
2948 (100)	2949 (70)	2947 m	2946 w
2993 (10)	-	-	-
2999 (30)	3000 (60)	2999 m	3000 w
3014 (45)	3015 (60)	3007 m	3010 w

3.2 – ESPECTROS TEÓRICOS E ATRIBUIÇÕES

A atribuição das bandas em um espectro vibracional tem nos cálculos teóricos uma ferramenta indispensável, uma vez que mesmo laboratórios que disponham apenas de computadores pessoais têm hoje à disposição métodos sofisticados de cálculo, capazes de proporcionar informações estruturais e eletrônicas de moléculas com um tamanho considerável, comparáveis com dados experimentais.

No caso dos explosivos que são objeto deste estudo, há vários trabalhos na literatura^{53, 54, 55, 56, 57, 58, 59 e 60}, que propõem atribuições baseadas em comparações com moléculas modelo. Apesar dessas atribuições serem aparentemente consistentes, existem hoje diversos métodos computacionais de análise que podem

⁵³ – Gruzdkov Y.A. and Gupta Y. M., *J. Phys. Chem. A*, 108, 6197-6202 (2001)

⁵⁴ – Gruzdkov Y.A., Zbigniew D.A., and Gupta Y. M., *J. Phys. Chem. A*, 108, 6216-6221 (2004)

⁵⁵ – Ji Zhang and Heming Xiao, *J. Chem. Phys.*, 116 (24), 10674-10683 (2002)

⁵⁶ – Clarkson J., Smith W.E., Batchelder N., Smith A.D., and Coats A.M, *J. Mol. Structure*, 648, 203-214 (2003)

⁵⁷ – Brand H.V., Rabie R.L., Funk D.J., Diaz-Acosta I., Pulay P., and Lippert T.K, *J. Phys. Chem. B*, 106, 10594-10604 (2002).

⁵⁸ – Lyman J.L., Liao Y.C. and Brand H.V., *Combustion and Flame*, 130, 185-203 (2002)

⁵⁹ – Torres P., Mercado L., Cotte I., Hernández S.P., Mina N., Santana A., Chamberlain R.T., Lareau R., and Castro. M.E., *J. Phys. Chem. B*, 108, 8799-8805 (2004)

⁶⁰ – Qiu L., Ju X. H., and Xiao H.M., *J. Chin. Chem. Soc.*, 52, 405-413 (2005)

ser usados na corroboração de atribuições tentativas e que vêm sendo rotineiramente empregados.

Alguns anos atrás, somente métodos semi-empíricos tais como AM4 e PM3 eram viáveis quando a espécie química de interesse era formada por muitos átomos (tipicamente acima de 15 átomos). Esses métodos, entretanto, se por um lado fornecem resultados bastante concordantes em termos de estrutura geométrica, por outro são deficientes em termos de estrutura eletrônica, o que tem implicação direta no cálculo de freqüências vibracionais^{61, 62 e 63}.

Cálculos *ab-initio*, que não necessitam de parametrizações, geralmente requerem recursos computacionais consideráveis e, nesse sentido, o desenvolvimento da Teoria do Funcional Densidade (DFT) tem permitido o estudo de moléculas grandes e até mesmo de sólidos⁶⁴. Este é o caso das moléculas de explosivos investigadas neste trabalho e, do ponto de vista dos métodos teóricos, há essencialmente quatro tipos de problemas que vêm sendo abordados: (i) estrutura geométrica em fase gasosa e sólida, (ii) freqüências vibracionais, (iii) rotas de decomposição e (iv) efeitos de agentes externos como solventes, temperatura e pressão.

Além disso, DFT permite bons resultados para vibrações do grupo nitro em compostos aromáticos^{65, 66, 67 e 68}, ao passo que os cálculos Hartree Fock não são satisfatórios⁶⁹. No que diz respeito à determinação de estrutura geométrica, a maior parte dos trabalhos refere-se às moléculas no estado gasoso. Esse é o caso dos artigos sobre PETN^{70, 71}, TNT⁷², HMX^{73, 74} e RDX⁷⁵, que utilizavam o método

⁶¹ – Drozd M., and Marchewka M.K., *J. Mol. Structure (Theochem)*, 716, 175-192 (2005)

⁶² – Huang M.J., and Leszczunski J., *J. Mol. Structure (Theochem)*, 592, 105-113 (2002)

⁶³ – Kuklja M. M., and Kunz B., *J. Applied Phys.*, 86 (8), 4428-4434 (1999)

⁶⁴ – Byrd E.F.C., Scuseria G.E., and Chabalowski C.F., *J. Phys. Chem. B*, 108, 13100-13106 (2004)

⁶⁵ - P. Urbanowicz, T. Kupka, R. Wrzaliki, K. Pasterny, *J. Mol. Structure*, 409, 482-483 (1994).

⁶⁶ - I.F. Shishkov, L.V. Vilkov, A. Kovacs, J. Hargitta, *J. Mol. Structure*, 445, 259 (1998).

⁶⁷ - V. Kovacs, V. Izveko, G. Keresztury, G. Pongor, *Chem. Phys.*, 238, 231 (1998).

⁶⁸ - T. Vladimiroff, *J. Mol. Struct.*, 453, 119 (1998).

⁶⁹ - J. Janni, B.D. Gilbert, R.W. Field, J.J. Steinfeld, *Spectrochim. Acta A*, 53, 1375 (1997).

⁷⁰ – Gruzdkov Y.A. and Gupta Y. M., *J. Phys. Chem. A*, 108, 6197-6202 (2001)

B3LYP 6-311+G^{}**, já cálculos para o estado sólido são muito mais raros⁷⁶. O mesmo acontece para o cálculo de frequências vibracionais, já que a maioria dos artigos da literatura restringem-se a espécies no estado gasoso, provavelmente porque os métodos DFT disponíveis não dão boa resposta no estado sólido, como será discutido adiante.

As rotas de decomposição simuladas e disponíveis na literatura referem-se a processos unimoleculares, o que também está relacionado às dificuldades inerentes à previsão de rotas de desativação de energia em sistemas mais complexos. Finalmente, como o interesse nesse tipo de moléculas está ligado à determinação dos mecanismos de detonação, justifica-se o estudo do efeito da temperatura e pressão, como, por exemplo, nos trabalhos publicados por Gupta e col^{77, 78}.

Um aspecto importante a ser destacado nesses cálculos são os grandes erros associados aos valores calculados de densidade dos cristais, de até 9,6 %, como determinado por Byrd e col.⁷⁹ para o RDX e HMX, usando os métodos DFT PW91 (Perdew-Wang 91)⁸⁰ e PBE (Perdew – Burke – Ernzerhof)⁸¹. Nesse trabalho, os autores atribuem esse erro à não incorporação de forças de van der Waals nos funcionais atualmente utilizados e ressaltam que cálculos de estrutura eletrônica nesse tipo de cristais dependem do desenvolvimento de novos métodos DFT que incluam essas forças.

⁷¹ - Gruzdkov Y.A., Zbigniew D.A., and Gupta Y. M., *J. Phys. Chem. A*, 108, 6216-6221 (2004)

⁷² – Clarkson J., Smith W.E., Batchelder N., Smith A.D., and Coats A.M, *J. Mol. Structure*, 648, 203-214 (2003)

⁷³ – Brand H.V., Rabie R.L., Funk D.J., Diaz-Acosta I., Pulay P., and Lippert T.K, *J. Phys. Chem. B*, 106, 10594-10604 (2002).

⁷⁴ – Lyman J.L., Liao Y.C. and Brand H.V., *Combustion and Flame*, 130, 185-203 (2002)

⁷⁵ – Torres P., Mercado L., Cotte I., Hernández S.P., Mina N., Santana A., Chamberlain R.T., Lareau R., and Castro. M.E., *J. Phys. Chem. B*, 108, 8799-8805 (2004)

⁷⁶ – Reed E.J., and Joannopoulos D.J., *Phys. Rev. B*, 62(24), 16500-16509 (2004)

⁷⁷ – Gruzdkov Y.A. and Gupta Y. M., *J. Phys. Chem. A*, 108, 6197-6202 (2001)

⁷⁸ - Gruzdkov Y.A., Zbigniew D.A., and Gupta Y. M., *J. Phys. Chem. A*, 108, 6216-6221 (2004)

⁷⁹ – Byrd E.F.C., Scuseria G.E., and Chabalowski C.F., *J. Phys. Chem. B*, 108, 13100-13106 (2004)

⁸⁰ – Chakraborty D., Muller R.P., Dasgupta S., Godbard W.A. III, *J. Phys. Chem. A*, 105, 1302 (2005)

⁸¹ – Perdew J.P., *In Electronic Structures of Solids*, 91, Ziesche, P. Eschrig, H. Eds, Akademie-Verlag: Berlin, 1991

A densidade é um fator crítico em explosivos, porque pressões e velocidades de detonação em materiais energéticos de uma maneira geral, são proporcionais à densidade dos sólidos cristalinos, conforme as equações de Kamlet-Jacobs^{82, 83}:

$$D = 1,01 (NM^{1/2}Q^{1/2}).(1 + 1,30\rho_0) \quad \text{equação (1)}$$

$$P = 1,558\rho_0^2 NM^{1/2}Q^{1/2} \quad \text{equação (2)}$$

Sendo:

D = Velocidade de detonação (km.s⁻¹)

P = Pressão de detonação (GPa)

N = mols de gases de detonação por grama de explosivo

M = massa molar média dos gases gerados

Q = energia química de detonação (kJ.mol⁻¹)

ρ₀ = densidade do explosivo (g.cm⁻³)

É, portanto, questionável que para finalidade de determinação de mecanismos de detonação sejam utilizadas estruturas de confôrmeros otimizadas para o estado gasoso, mesmo que haja uma boa concordância entre os parâmetros geométricos calculados e dados experimentais de raios-x. Esse procedimento é adotado, por exemplo, por Gupta e col. no caso do PETN⁸⁴.

Apesar disso, é preciso enfatizar que os métodos DFT apresentam ótima concordância com dados experimentais obtidos de sólidos, mesmo considerando nos cálculos a molécula isolada. Isso permite que esse recurso seja utilizado na atribuição de modos vibracionais.

Neste Trabalho, foram calculadas as frequências vibracionais para todos os explosivos estudados exceto para o TATP. O método utilizado foi o **B3PW91** e a base empregada foi a **6-31G(d)**, no caso do **PETN**, esse procedimento fornece resultados comparáveis com o **B3LYP** empregando a base **6-311+G(d,p)**. Não foram encontrados valores imaginários ou negativos de frequências vibracionais para nenhum dos explosivos estudados.

⁸² – Xiao J.X., Xiao H.M., Xue D. C., Xue H.J., and Zhao X.C., *J. Phys. Chem. A*, 109, 11268-11274 (2005)

⁸³ – McGrane D.S., Barber J., and Quennville J., *J. Phys. Chem. A*, 109, 9919-9927 (2005)

⁸⁴ – Gruzdkov Y.A. and Gupta Y. M., *J. Phys. Chem. A*, 108, 6197-6202 (2001)

3.2.1 – TNT

Há um trabalho na literatura sobre o cálculo de freqüências vibracionais do TNT usando **B3LYP/6-31G*** e **B3LYP/6-311G****⁸⁵. Os cálculos foram feitos considerando a molécula isolada e os autores concluíram que apenas a base **6-311G**** foi capaz de prever adequadamente o acoplamento vibracional entre os grupos nitro e fenil, assim como de apresentar, também, resultados coerentes para os isotopômeros de TNT obtidos com ¹³C e ¹⁵N⁸⁵.

A Tabela 3.2.1.1 mostra os valores de freqüências vibracionais calculados neste trabalho por **B3PW91/6-31G(d)** e os da literatura (**B3LYP/6-311G****)⁸⁵. Observa-se que há uma boa concordância entre os valores calculados, apesar de terem sido obtidos usando métodos e bases distintas. Esse fato reforça a efetividade de métodos DFT nesse tipo de cálculo e corrobora a afirmação feita de que mesmo métodos menos rigorosos fornecem resultados bastante satisfatórios no cálculo das freqüências vibracionais. A legenda das atribuições se encontra no indicie de sinônimos desta Dissertação.

Tabela 3.2.1.1 – Valores teóricos de freqüências vibracionais para o TNT (valores de posição de banda em cm⁻¹).

<i>V</i>	<i>Freqüências Teóricas (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)</i>	<i>Literatura B3LYP 6-311+G**</i> ⁸⁵	<i>Intensidade IR (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)</i>	<i>Atividade Raman (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)</i>	<i>Atribuição Vibracional (Este Trabalho) B3PW91/6-31G(d)</i>
1	46	43	0,448	0,153	Torsão da ligação 4 – NO ₂
2	49	46	0,004	1,564	Torsão da ligação 2,6 – NO ₂
3	53	52	0,437	2,821	Torsão da ligação 2,6 – NO ₂
4	92	91	5,512	1,206	Def. do CH ₃ + Torsão 2,6 – NO ₂
5	118	116	4,596	0,831	C-C anel (b) fora do plano
6	149	146	2,910	0,589	Def. do CH ₃ + C-C anel (b) fora do plano
7	177	163	0,790	1,379	Def. do CH ₃
8	183	180	0,100	1,847	Anel (b) fora do plano
9	183	181	5,498	0,813	C-NO ₂ (b) no plano
10	287	285	3,169	1,046	Def. do anel fora do plano

⁸⁵ – Clarkson J., Smith W.E., Batchelder N., Smith A.D., and Coats A.M, *J. Mol. Structure*, 648, 203-214 (2003)

Continuação da Tabela 3.2.1.1

<i>V</i>	Frequências Teóricas (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)	Literatura B3LYP 6-311+G⁸⁶	Intensidade IR (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)	Atividade Raman (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)	Atribuição Vibracional (Este Trabalho) B3PW91/6-31G(d)
11	312	313	0,225	0,453	2,4,6 NO ₂ (r) no plano + Anel (t)
12	324	318	0,362	5,859	2,4,6 C-N torção no plano + Anel (b)
13	353	352	2,709	2,705	Anel no plano (b)
14	358	357	2,302	2,313	Anel no plano (b)
15	375	375	0,126	2,428	Def. do CH ₃ + Anel (b) fora do plano
16	466	466	2,049	2,847	C-CH ₃ wag fora do plano
17	474	474	0,103	0,114	Torsão do anel
18	533	531	1,892	0,135	4 C-N wag fora do plano
19	547	546	2,101	1,183	NO ₂ (r)
20	651	648	4,889	2,337	2,4,6 C-N (b) fora do plano
21	669	668	0,086	0,033	2,6 C-N (b) fora do plano
22	709	705	24,61	2,141	Torsão do anel
23	737	728	54,48	1,249	2,6 NO ₂ (sc)
24	746	738	28,28	0,763	4 NO ₂ umb
25	786	781	3,388	1,057	2,4,6 NO ₂ umb
26	788	785	0,159	1,011	2,6 NO ₂ umb
27	808	806	14,24	7,167	C-CH ₃ str
28	840	844	1,966	14,98	2,4,6 NO ₂ (sc)
29	928	917	31,51	2,940	2,6 C-N str
30	944	940	28,57	1,398	C-H do anel (b) fora do plano
31	954	948	1,505	0,060	C-H do anel (b) fora do plano
32	960	955	24,06	8,465	Def. CH ₃ + 2,4,6 C-N str
33	1053	1047	1,479	3,312	Def. CH ₃
34	1054	1049	2,722	1,571	Def. CH ₃ + 2,6 C-N str
35	1107	1097	51,71	8,426	C-H do anel (b) fora do plano
36	1196	1179	12,70	8,837	2,4,6 C-N str + C-CH ₃ str
37	1224	1219	13,68	0,149	C-H do anel (b)
38	1240	1219	0,299	66,26	C-H do anel (b)
39	1381	1343	2,489	0,629	Anel str
40	1414	1370	369,6	123,4	4 NO ₂ str(s) + C-N str
41	1422	1380	305,8	23,75	2,6 NO ₂ str(s) + C-N str
42	1430	1389	0,910	178,3	2,4,6 NO ₂ str(s) + C-N str
43	1432	1419	10,35	20,12	CH ₃ umb
44	1439	1421	20,09	0,890	Anel str
45	1491	1475	13,50	6,333	Def. CH ₃
46	1493	1476	1,686	2,700	CH ₂ (b) + C-H do metil (b)
47	1513	1498	10,01	4,577	CH ₂ (b)
48	1630	1589	74,03	40,53	C-C str (a)
49	1650	1603	146,2	101,1	NO ₂ str (a) + Anel str
50	1666	1603	5,941	7,638	NO ₂ str (a)
51	1689	1646	345,1	13,72	C-C str (a) do anel + NO ₂ str (a)
52	1691	1651	244,7	5,118	C-C str (a) do anel + NO ₂ str (a)
53	3093	3065	1,590	229,8	CH ₃ str (s)
54	3166	3128	4,971	68,97	CH ₃ str (a)
55	3190	3155	4,057	46,99	CH ₂ str (s)
56	3265	3233	13,78	64,56	CH str (a) do anel
57	3265	3233	28,99	17,44	CH str (a) do anel

⁸⁶ – Clarkson J., Smith W.E., Batchelder N., Smith A.D., and Coats A.M, *J. Mol. Structure*, 648, 203-214 (2003)

A atribuição feita neste Trabalho difere da fornecida na literatura⁸⁷ apenas por um modo: a vibração 37 que os autores atribuíram à respiração do anel e aqui está descrita como bending do C-H do anel. Não foi encontrada uma vibração que possa ser descrita como respiração do anel. A Tabela 3.2.1.2 mostra os valores das frequências vibracionais experimentais obtidas neste Trabalho por FT-Raman, Raman (632,8 nm) e FT-IR (Pastilhas de KBr e por ATR) para o TNT.

Tabela 3.2.1.2 - Posições de bandas (em cm^{-1}) e intensidades relativas de espectros Raman (visível e NIR) e FT-IR (KBr e ATR) de TNT.

<i>V</i>	<i>Frequências Teóricas (Este Trabalho)</i>	<i>FT - Raman (Este Trabalho)</i>	<i>Raman 632,8 nm (Este trabalho)</i>	<i>FT-IR (Pastilha de KBr) (Este Trabalho)</i>	<i>FT-IR (ATR) (Este Trabalho)</i>	<i>Atribuição Vibracional (Este Trabalho)</i>
1	46					Torsão da ligação 4 – NO ₂
2	49					Torsão da ligação 2,6 – NO ₂
3	53					Torsão da ligação 2,6 – NO ₂
4	92					Def. do CH ₃ + Torsão 2,6 – NO ₂
5	118	113 (32)	118 (50)			C-C anel (b) fora do plano
6	149	148 (41)	141 (50)			Def. do CH ₃ + C-C anel (b) fora do plano
7	177	161 (16)	160 (20)			Def. do CH ₃
8	183	191 (55)	190 (50)			Anel (b) fora do plano
9	183					C-NO ₂ (b) no plano
10	287	279 (4)	273 (15)			Def. do anel fora do plano
11	312					2,4,6 NO ₂ (r) no plano + Anel (t)
12	324	328 (26)	326 (4)			2,4,6 C-N torsão no plano + Anel (b)
13	353	355 (4)	360 (17)			Anel no plano (b)
14	358					Anel no plano (b)
15	375	368 (13)	368 (10)	419 w		Def. do CH ₃ + Anel (b) fora do plano
16	466		451 (6)	462 w		C-CH ₃ wag fora do plano
17	474			505 w		Torsão do anel
18	533			566 w		4 C-N wag fora do plano
19	547			579 w		NO ₂ (r)
20	651		658(0,5)	658 w		2,4,6 C-N (b) fora do plano
21	669			633 w		2,6 C-N (b) fora do plano
22	709	705 (1)	704 (4)	704 vs	704 s	Torsão do anel
23	737	719 (2)	717 (2)	735 s	735 s	2,6 NO ₂ (sc)
24	746					4 NO ₂ umb
25	786	771 (0,5)	770 (0,5)			2,4,6 NO ₂ umb

⁸⁷ – Clarkson J., Smith W.E., Batchelder N., Smith A.D., and Coats A.M, *J. Mol. Structure*, 648, 203-214 (2003)

Continuação 3.2.1.2						
<i>V</i>	<i>Frequências Teóricas (Este Trabalho)</i>	<i>FT - Raman (Este Trabalho)</i>	<i>Raman 632,8 nm (Este trabalho)</i>	<i>FT-IR (Pastilha de KBr) (Este Trabalho)</i>	<i>FT-IR (ATR) (Este Trabalho)</i>	<i>Atribuição Vibracional (Este Trabalho)</i>
26	788			793 m	793 m	2,6 NO ₂ umb
27	808	823 (40)	821 (6)			C-CH ₃ str
28	840					2,4,6 NO ₂ (sc)
29	928	925 (0,5)		924 m	925 w	2,6 C-N str
30	944	940 (12)		938 m	937 w	C-H do anel (b) fora do plano
31	954					C-H do anel (b) fora do plano
32	960					Def. CH ₃ + 2,4,6 C-N str
33	1053	1027 (2)	1025 (7)	1026 w	1025 w	Def. CH ₃
34	1054					Def. CH ₃ + 2,6 C-N str
35	1107	1088 (6)	1085 (17)	1086 m	1085 m	C-H do anel (b) fora do plano
36	1196	1171 (1)	1169 (8)	1170 m	1171 m	2,4,6 C-N str + C-CH ₃ str
37	1224	1211 (35)	1208 (30)	1207 w	1207 w	C-H do anel (b)
38	1240					C-H do anel (b)
39	1381	1384 (30)	1378 (55)	1380 w	1381 w	Anel str
40	1414			1405 m	1405 w	4 NO ₂ str(s) + C-N str
41	1422					2,6 NO ₂ str(s) + C-N str
42	1430					2,4,6 NO ₂ str(s) + C-N str
43	1432		1435 (3)			CH ₃ umb
44	1439		1443 (3)	1437 w		Anel str
45	1491					Def. CH ₃
46	1493					C-H do metil (b)
47	1513	1533 (46)	1531 (19)	1538 vs	1536 vs	CH ₂ (b)
48	1630	1606 (5)		1603 m	1602 w	C-C str (a)
49	1650	1617 (60)	1615 (40)	1617 m	1617 w	NO ₂ str (a) + Anel str
50	1666					NO ₂ str (a)
51	1689					C-C str (a) do anel + NO ₂ str (a)
52	1691					C-C str (a) do anel + NO ₂ str (a)
53	3093	3097 (5)	3097 (2)	3097 w	3097 w	CH ₃ str (s)
54	3166	3103 (6)	3106 (3)			CH ₃ str (a)
55	3190					CH ₃ str (s)
56	3265					CH str (a) do anel
57	3265					CH str (a) do anel

3.2.2 – PETN

Como já foi dito, o PETN foi estudado por Gruzdkov e Gupta⁸⁸ e os resultados por eles obtidos com o método **B3LYP** estão reportados na Tabela 3.2.2.1. Efetivamente, como destacado por esses autores, os valores de frequência obtidos através desse método e neste trabalho pelo **B3PW91** são equivalentes. A

⁸⁸ – Gruzdkov Y.A. and Gupta Y. M., *J. Phys. Chem. A*, 105, 6197-6202 (2001)

única divergência reside no fato de que a simetria determinada por eles é S_4 e nesta Dissertação foi obtida a simetria C_1 . Isso pode ter ocorrido devido as diferentes maneiras de otimizar a geometria do composto (PETN). Neste trabalho, se fez uma primeira otimização com métodos *ab-initio* (MP3) e o resultado foi posteriormente submetido a cálculos Hartree Fock. No caso do trabalho de Gupta⁸⁹, a geometria da molécula foi otimizada somente através do método *Second-order Moeller-Plesset - MP2*⁹⁰.

Os modos degenerados encontrados pelos autores foram correlacionados com valores de frequência compatíveis com a menor simetria encontrada.

A Tabela 3.2.2.1 mostra os valores de frequências vibracionais calculados neste trabalho por **B3PW91/6-31G(d)** e os da literatura (**B3LYP/6-311 + G (d,p)**)⁸⁹. Observa-se que há uma boa concordância entre os valores calculados, apesar de terem sido obtidos usando métodos e bases distintas.

Tabela 3.2.2.1 - Valores teóricos de frequências vibracionais para o PETN (valores de posição de banda em cm^{-1}).

ν	Frequências Teóricas (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)	Literatura B3LYP 6-311 + G (d,p) ⁸⁹	Intensidade IR (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)	Atividade Raman (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)	Atribuição Vibracional (Este Trabalho) B3PW91/6-31G(d)
1	10	23	0,215	1,477	O'-N (b) + C ₅ skl
2	22	24	0,180	2,210	O'-N (b)
3	29	37	1,192	0,350	NO wag + C ₅ skl
4	32	37	1,350	0,095	ONO ₂ wag
5	44	38	0,316	0,841	O'-N (t)
6	49	45	0,033	0,693	ONO ₂ (r)
7	50	50	0,605	1,729	O'-N (t) + C ₅ skl
8	58	53	0,592	1,774	C-CO wag
9	70	53	2,763	0,936	C-C (t)
10	93	119	0,604	0,447	C-O-N wag
11	117	119	1,925	0,309	CONO ₂ (r)
12	143	130	0,160	2,435	O-CH ₂ (t) + Def. C-C-C
13	160	144	0,924	0,211	CONO ₂ (r)
14	162	168	0,766	0,932	ONO ₂ (r) + C ₅ skl
15	198	191	0,064	0,177	CH ₂ (r) + ONO ₂ (r) + C ₅ skl

⁸⁹ – Gruzdkov Y.A. and Gupta Y. M., *J. Phys. Chem. A*, 108, 6197-6202 (2001)

⁹⁰ - Moeller, C.; Plesset, M.S., *Phys. Rev. B*, 37, 785 (1998).

Continuação da Tabela 3.2.2.1

<i>V</i>	Frequências Teóricas (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)	Literatura B3LYP 6-311 + G (d,p)⁹¹	Intensidade IR (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)	Atividade Raman (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)	Atribuição Vibracional (Este Trabalho) B3PW91/6-31G(d)
16	217	191	0,169	5,091	CONO ₂ (r)
17	240	208	1,846	3,474	CH ₂ (r)
18	243	248	0,410	2,687	CONO ₂ (r) + CH ₂ (r)
19	265	251	4,229	1,221	CONO ₂ (r)
20	294	251	7,009	1,455	CH ₂ (r) + ONO ₂ (r)
21	322	307	2,695	0,321	CH ₂ (r)
22	370	316	3,864	0,518	CH ₂ (r) + Def. N-C-C
23	407	447	2,877	1,535	CH ₂ (r) + NO ₂ (r)
24	528	447	19,19	3,716	Def. C-C-C + CH ₂ (r) + O'-N str
25	542	525	2,921	1,599	Def. C-C-C + O'-N str
26	595	586	1,641	1,508	NO ₂ (sc) + CH ₂ (r)
27	607	618	1,664	3,274	C ₅ skl
28	640	620	6,285	4,318	C-C (b) + ONO ₂ (r)
29	650	620	34,77	10,61	O'-N str + CH ₂ (r)
30	662	670	2,225	11,67	Def. C-C-C + O'-N str
31	698	704	6,127	8,412	O'-N str + C-C str (s) + NO ₂ (sc)
32	732	704	26,67	2,981	Def. C-C-C + O'-N str
33	748	751	32,50	4,496	Def. C-C-C + O'-N str
34	765	761	11,72	0,321	ONO ₂ umb
35	773	761	2,389	0,183	Def. C-C-C + ONO ₂ umb
36	774	763	26,51	0,099	ONO ₂ umb
37	775	763	14,56	0,727	ONO ₂ umb
38	851	839	9,812	4,167	C-C str (s) + O'-N str
39	855	843	310,9	4,002	O'-N str
40	877	843	325,6	16,34	O'-N str
41	881	845	720,4	0,866	O'-N str
42	908	873	60,06	54,06	C-C str (s) + O'-N str
43	928	918	15,98	14,69	C-C str (a) + CH ₂ (r)
44	938	941	19,40	6,721	CH ₂ (r) + Def. C-C-C
45	943	941	10,22	0,934	CH ₂ (r)
46	1042	1006	151,3	2,941	CO str + CH ₂ (r)
47	1058	1019	134,1	0,462	CO str + Def. C-C-C
48	1068	1019	17,54	3,211	CO str + CH ₂ (r)
49	1077	1055	7,031	0,682	CO str
50	1102	1058	2,917	3,308	CO str + Def. C-C-C
51	1187	1176	3,545	0,513	CH ₂ (r) + Def. C-C-C
52	1195	1199	1,159	0,945	CH ₂ (r) + Def. C-C-C
53	1259	1199	1,035	8,022	CH ₂ (b) + Def. C-C-C
54	1270	1265	1,607	8,626	CH ₂ (b) + C ₅ skl
55	1290	1284	3,058	20,21	CH ₂ (b)
56	1310	1284	63,36	1,021	CH ₂ (b) + CH ₂ wag + NO ₂ str (s)
57	1328	1306	138,8	2,159	CH ₂ (b) + CH ₂ wag + NO ₂ str (s)
58	1354	1318	77,61	4,188	CH ₂ wag + NO ₂ str (s)
59	1366	1318	278,4	2,522	Def. C-C-C + CH ₂ wag + CH ₂ (t) + NO ₂ str (s)
60	1371	1331	242,8	2,705	NO ₂ str (s) + CH ₂ wag + CH ₂ (t)
61	1375	1335	205,4	7,334	NO ₂ str (s) + CH ₂ wag
62	1418	1404	48,27	0,588	CH ₂ wag + C ₅ skl + NO ₂ str (a)

⁹¹ – Gruzdkov Y.A. and Gupta Y. M., *J. Phys. Chem. A*, 108, 6197-6202 (2001)

Continuação da Tabela 3.2.2.1

<i>V</i>	<i>Frequências Teóricas (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)</i>	<i>Literatura B3LYP 6-311 + G (d,p)⁹²</i>	<i>Intensidade IR (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)</i>	<i>Atividade Raman (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)</i>	<i>Atribuição Vibracional (Este Trabalho) B3PW91/6-31G(d)</i>
63	1429	1404	65,43	1,331	CH ₂ wag + C-C str (a) + NO ₂ str (a)
64	1432	1408	95,03	1,189	CH ₂ wag + C-C str (a) + NO ₂ str (a)
65	1449	1423	7,159	8,922	CH ₂ wag + C ₅ skl + NO ₂ (r)
66	1501	1513	20,19	8,991	CH ₂ (sc)
67	1527	1513	2,521	6,564	CH ₂ (sc)
68	1529	1520	3,659	10,64	CH ₂ (sc)
69	1541	1520	14,92	1,879	CH ₂ (sc)
70	1815	1731	116,0	2,878	NO ₂ str (a)
71	1816	1732	268,7	3,190	NO ₂ str (a)
72	1818	1734	413,3	1,581	NO ₂ str (a)
73	1822	1734	542,7	3,281	NO ₂ str (a)
74	3098	3077	4,914	17,87	CH ₂ str (s)
75	3105	3078	5,965	89,81	CH ₂ str (s)
76	3106	3078	3,068	59,87	CH ₂ str (s)
77	3117	3080	8,009	111,9	CH ₂ str (s)
78	3155	3134	5,792	14,64	CH ₂ str (a)
79	3165	3136	10,16	39,36	CH ₂ str (a)
80	3166	3136	7,025	21,71	CH ₂ str (a)
81	3183	3138	1,534	33,75	CH ₂ str (a)

A Tabela 3.2.2.2 mostra os valores das frequências vibracionais experimentais obtidas neste Trabalho por FT-Raman, Raman (632,8 nm) e FT-IR (Pastilhas de KBr e por ATR) para o PETN.

Tabela 3.2.2.2 - Posições de bandas (em cm⁻¹) e intensidades relativas de espectros Raman (visível e NIR) e FT-IR (KBr e ATR) de PETN.

<i>V</i>	<i>Frequências Teóricas (Este Trabalho)</i>	<i>FT - Raman (Este Trabalho)</i>	<i>Raman 632,8 nm (Este trabalho)</i>	<i>FT-IR (Pastilha de KBr) (Este Trabalho)</i>	<i>FT-IR (ATR) (Este Trabalho)</i>	<i>Atribuição Vibracional (Este Trabalho)</i>
1	10					O'-N (b) + C ₅ skl
2	22					O'-N (b)
3	29					NO wag + C ₅ skl
4	32					ONO ₂ wag
5	44					O'-N (t)
6	49					ONO ₂ (r)
7	50					O'-N (t) + C ₅ skl
8	58					C-CO wag
9	70					C-C (t)
10	93	95 (100)	98 (90)			C-O-N wag
11	117	106 (40)	105 (90)			CONO ₂ (r)
12	143	145 (50)	142 (85)			O-CH ₂ (t) + Def. C-C-C
13	160					CONO ₂ (r)

⁹² – Gruzdkov Y.A. and Gupta Y. M., *J. Phys. Chem. A*, 108, 6197-6202 (2001)

Continuação da Tabela 3.2.2.2

<i>V</i>	<i>Frequências Teóricas (Este Trabalho)</i>	<i>FT - Raman (Este Trabalho)</i>	<i>Raman 632,8 nm (Este trabalho)</i>	<i>FT-IR (Pastilha de KBr) (Este Trabalho)</i>	<i>FT-IR (ATR) (Este Trabalho)</i>	<i>Atribuição Vibracional (Este Trabalho)</i>
14	162					ONO ₂ (r) + C ₅ skl
15	198	192 (7)	194 (6)			CH ₂ (r) + ONO ₂ (r) + C ₅ skl
16	217	227(35)	227 (45)			CONO ₂ (r)
17	240					CH ₂ (r)
18	243					CONO ₂ (r) + CH ₂ (r)
19	265	258 (10)	259 (32)			CONO ₂ (r)
20	294	278 (12)	278 (37)			CH ₂ (r) + ONO ₂ (r)
21	322	321 (3)	321 (10)			CH ₂ (r)
22	370					CH ₂ (r) + Def. N-C-C
23	407					CH ₂ (r) + NO ₂ (r)
24	528					Def. C-C-C + CH ₂ (r) + O'-N str
25	542	539 (13)	536 (40)			Def. C-C-C + O'-N str
26	595	590 (12)	589 (40)			NO ₂ (sc) + CH ₂ (r)
27	607	618 (7)	619 (92)	619		C ₅ skl
28	640			623		C-C (b) + ONO ₂ (r)
29	650					O'-N str + CH ₂ (r)
30	662	675 (7)	675 (28)			Def. C-C-C + O'-N str
31	698	703 (3)	702 (13)	703 s	703 s	O'-N str + C-C str (s) + NO ₂ (sc)
32	732					Def. C-C-C + O'-N str
33	748	745 (4)	743 (10)	745 s	745 s	Def. C-C-C + O'-N str
34	765					ONO ₂ umb
35	773					Def. C-C-C + ONO ₂ umb
36	774					ONO ₂ umb
37	775					ONO ₂ umb
38	851	843 (5)	849 (20)	850 vs	845 vs	C-C str (s) + O'-N str
39	855					O'-N str
40	877	873 (28)	871 (100)	869 vs	867 vs	O'-N str
41	881					O'-N str
42	908	899 (3)	892 (30)	898 sh	897 sh	C-C str (s) + O'-N str
43	928	930 (1)				C-C str (a) + CH ₂ (r)
44	938	939 (8)	935 (33)	939 m	939 m	CH ₂ (r) + Def. C-C-C
45	943					CH ₂ (r)
46	1042	1042 (10)	1042 (17)	1037 s	1037 m	CO str + CH ₂ (r)
47	1058					CO str + Def. C-C-C
48	1068					CO str + CH ₂ (r)
49	1077					CO str
50	1102					CO str + Def. C-C-C
51	1187					CH ₂ (r) + Def. C-C-C
52	1195	1193 (4)	1190 (15)	1192 w	1192 w	CH ₂ (r) + Def. C-C-C
53	1259	1250 (12)	1250 (8)			CH ₂ (b) + Def. C-C-C
54	1270	1269 (2)		1271 vs	1268 vs	CH ₂ (b) + C ₅ skl
55	1290					CH ₂ (b)
56	1310	1300 (6)		1306 m	1305 m	CH ₂ (b) + CH ₂ wag + NO ₂ str (s)
57	1328					CH ₂ (b) + CH ₂ wag + NO ₂ str (s)
58	1354					CH ₂ wag + NO ₂ str (s)
59	1366					Def. C-C-C + CH ₂ wag + CH ₂ (t) + NO ₂ str (s)

Continuação da Tabela 3.2.2.2						
<i>V</i>	<i>Frequências Teóricas (Este Trabalho)</i>	<i>FT - Raman (Este Trabalho)</i>	<i>Raman 632,8 nm (Este trabalho)</i>	<i>FT-IR (Pastilha de KBr) (Este Trabalho)</i>	<i>FT-IR (ATR) (Este Trabalho)</i>	<i>Atribuição Vibracional (Este Trabalho)</i>
60	1371					NO ₂ str (s) + CH ₂ wag + CH ₂ (t)
61	1375	1393 (3)	1390 (11)	1396 m	1397 w	NO ₂ str (s) + CH ₂ wag
62	1418					CH ₂ wag + C ₅ skl + NO ₂ str (a)
63	1429					CH ₂ wag + C-C str (a) + NO ₂ str (a)
64	1432					CH ₂ wag + C-C str (a) + NO ₂ str (a)
65	1449	1468 (17)	1465 (40)			CH ₂ wag + C ₅ skl + NO ₂ (r)
66	1501	1508 (2)	1506 (9)			CH ₂ (sc)
67	1527					CH ₂ (sc)
68	1529					CH ₂ (sc)
69	1541					CH ₂ (sc)
70	1815					NO ₂ str (a)
71	1816					NO ₂ str (a)
72	1818					NO ₂ str (a)
73	1822					NO ₂ str (a)
74	3098					CH ₂ str (s)
75	3105					CH ₂ str (s)
76	3106	2916 (16)	2919 (20)	2910 w		CH ₂ str (s)
77	3117	2984 (75)	2988 (80)	2984 w	2985 w	CH ₂ str (s)
78	3155	3023 (37)	3027 (45)	3023 w	3024 w	CH ₂ str (a)
79	3165					CH ₂ str (a)
80	3166					CH ₂ str (a)
81	3183					CH ₂ str (a)

3.2.3 – HMX

Do ponto de vista de cálculos teóricos há para o HMX na literatura dois artigos que registram frequências vibracionais, sendo que um deles utiliza método HF (Lyman *et al.*)⁹³ e o outro DFT (Brand *et al.*)⁹⁴.

Os valores calculados neste Trabalho foram comparados com os obtidos por Brand *et al.*⁹⁴. As diferenças nos valores calculados da frequência situam-se, em sua maioria, dentro de uma faixa de 8,5%. Esses valores são comparáveis aos obtidos no caso do PETN.

⁹³ – Lyman J.L., Liao Y.C. and Brand H.V., *Combustion and Flame*, 130, 185-203 (2002)

⁹⁴ – Brand H.V., Rabie R.L., Funk D.J., Diaz-Acosta I., Pulay P., and Lippert T.K, *J. Phys. Chem. B*, 106, 10594-10604 (2002).

A Tabela 3.2.3.1 mostra os valores de frequências vibracionais calculados neste trabalho por **B3PW91/6-31G(d)** e os da literatura (**B3LYP/6-311 + G**)⁹⁵.

Observa-se que há uma boa concordância entre os valores calculados, apesar de terem sido obtidos usando métodos e bases distintas

Tabela 3.2.3.1 - Valores teóricos de frequências vibracionais para o HMX (valores de posição de banda em cm^{-1}).

<i>V</i>	Frequências Teóricas (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)	Literatura B3LYP 6-311G⁹⁵	Intensidade IR (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)	Atividade Raman (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)	Atribuição Vibracional (Este Trabalho) B3PW91/6-31G(d)
1	30	15	1,855	0,773	N-NN (b)
2	33	51	6,226	0,356	N-NN (b)
3	49	60	2,997	1,784	(NCNN) (t)
4	68	64	0,000	0,767	N-NN (b)
5	90	66	2,261	3,294	N-NN (b)
6	98	87	0,052	1,848	N-NO ₂ (t)
7	105	92	0,409	1,760	N-NO ₂ (t)
8	119	115	1,453	0,398	N-NO ₂ (t)
9	129	125	1,709	0,262	N-NO ₂ (t)
10	132	154	0,163	1,047	C-N-C wag
11	152	166	0,604	0,333	N-N-C (b)
12	194	206	10,91	0,207	C-N-C wag
13	230	217	5,022	1,801	N-N-C (b)
14	274	270	0,222	0,908	N-N-C (b) + N-N-C (b)
15	288	299	0,514	0,614	N-N-C (b)
16	362	337	0,670	6,259	C-N str + N-N str + N-C-N (b)
17	371	342	0,127	0,176	N-N str + C-N str + C-N-C (b)
18	406	371	7,565	1,905	C-N-C (b)
19	420	399	9,359	0,670	C-N-C (b)
20	428	402	0,418	4,411	CH ₂ (r) + C-N-C (b)
21	435	420	2,899	0,962	CH ₂ (r) + C-N-C (b)
22	459	425	9,068	1,801	CH ₂ (r) + C-N-C (b)
23	598	594	2,544	3,378	NO ₂ (r)
24	609	594	32,87	0,721	N-N str + NO ₂ (r) + NO ₂ (b)
25	634	622	32,77	1,601	N-N str + NO ₂ (r) + NO ₂ (b)
26	649	625	1,840	4,747	N-N str + NO ₂ (b)
27	657	644	0,225	1,794	NO ₂ (r)
28	672	650	8,582	1,610	N-N str + NO ₂ (b)
29	747	726	2,856	1,008	C-N-C Torsão do anel+ NO ₂ (b)
30	767	740	0,012	0,493	C-N-C Torsão do anel+ NO ₂ (b)
31	773	741	6,864	0,210	NO ₂ umb
32	773	745	11,54	0,090	NO ₂ umb
33	782	746	11,91	0,244	NO ₂ umb
34	783	778	34,28	0,236	NO ₂ umb
35	855	826	8,740	20,52	C-N-C str (s) + NO ₂ (b)
36	857	828	0,110	0,374	C-N-C str (s) + NO ₂ (b)
37	898	862	9,530	2,621	NNC ₂ str (s) + NO ₂ (b)

⁹⁵ – Lyman J.L., Liao Y.C. and Brand H.V., *Combustion and Flame*, 130, 185-203 (2002).

Continuação da Tabela 3.2.3.1					
<i>V</i>	<i>Frequências Teóricas (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)</i>	<i>Literatura B3LYP 6-311G⁹⁶</i>	<i>Intensidade IR (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)</i>	<i>Atividade Raman (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)</i>	<i>Atribuição Vibracional (Este Trabalho) B3PW91/6-31G(d)</i>
38	912	872	18,95	5,141	NNC ₂ str (s) + NO ₂ (b)
39	938	922	236,7	0,931	NNC ₂ str (s) + NO ₂ (b)
40	953	925	171,1	8,166	NNC ₂ str (s) + NO ₂ (b)
41	975	936	86,21	5,429	C-N-C str (s) + N-N str
42	1003	937	0,475	0,690	C-N str + CH ₂ (r)
43	1072	1057	44,03	6,430	NNC ₂ str (s)
44	1123	1061	139,4	1,466	NNC ₂ str (s) + CH ₂ (r)
45	1178	1137	60,52	3,492	CH ₂ (r) + NNC ₂ str (s)
46	1239	1167	42,99	12,67	N-N str + NO ₂ str (s)
47	1240	1197	110,1	3,791	C-N-C str (a) + CH ₂ (b)
48	1266	1213	0,537	2,187	C-N-C str (a)
49	1277	1236	134,8	0,361	CH ₂ wag + C-N-C str (a)
50	1305	1238	32,38	1,313	CH ₂ (b) + C-N-C str (a)
51	1336	1272	195,0	16,07	CH ₂ (b) + NO ₂ str (s) + N-N str + C-N-C str (s)
52	1338	1280	716,6	1,635	CH ₂ (b) + C-N-C str (a) + N-N str + NO ₂ str (s)
53	1357	1294	143,9	1,793	NO ₂ str (s) + CH ₂ wag + CH ₂ (t) + N-N str
54	1367	1311	95,81	5,807	NO ₂ str (s) + CH ₂ wag + CH ₂ (t) + N-N str
55	1374	1322	66,33	8,241	C-N-C str (a)
56	1383	1323	71,56	12,47	CH ₂ (t)
57	1392	1347	11,47	4,953	CH ₂ wag + CH ₂ (t)
58	1395	1348	15,03	2,906	CH ₂ wag + CH ₂ (t)
59	1412	1369	79,78	22,29	CH ₂ (t)
60	1433	1397	34,67	6,158	CH ₂ wag
61	1443	1404	142,4	1,184	CH ₂ wag
62	1467	1422	51,29	5,520	CH ₂ wag
63	1481	1446	0,962	6,793	CH ₂ (b)
64	1501	1448	4,884	0,964	CH ₂ (b)
65	1503	1461	102,1	6,016	CH ₂ (b)
66	1513	1464	29,90	11,81	CH ₂ (b)
67	1705	1611	1,819	2,029	NO ₂ str (a)
68	1712	1615	540,7	0,209	NO ₂ str (s)
69	1720	1624	209,2	0,788	NO ₂ str (s)
70	1732	1626	328,1	2,475	NO ₂ str (s)
71	3108	2966	4,425	1,591	CH ₂ str (s)
72	3117	2967	1,205	1,948	CH ₂ str (s)
73	3117	2982	17,72	105,3	CH ₂ str (s)
74	3122	2983	6,476	144,0	CH ₂ str (s)
75	3171	3046	0,069	15,90	CH ₂ str (a)
76	3177	3046	0,570	52,61	CH ₂ str (a)
77	3198	3049	15,68	13,47	CH ₂ str (a)
78	3201	3049	6,312	41,42	CH ₂ str (a)

⁹⁶ – Lyman J.L., Liao Y.C. and Brand H.V., *Combustion and Flame*, 130, 185-203 (2002).

A Tabela 3.2.3.2 mostra os valores das frequências vibracionais experimentais obtidas neste Trabalho por FT-Raman, Raman (632,8 nm) e FT-IR (Pastilhas de KBr e por ATR) para o HMX.

Tabela 3.2.3.2 - Posições de bandas (em cm^{-1}) e intensidades relativas de espectros Raman (visível e NIR) e FT-IR (KBr e ATR) de HMX.

<i>V</i>	<i>Frequências Teóricas (Este Trabalho)</i>	<i>FT - Raman (Este Trabalho)</i>	<i>Raman 632,8 nm (Este trabalho)</i>	<i>FT-IR (Pastilha de KBr) (Este Trabalho)</i>	<i>FT-IR (ATR) (Este Trabalho)</i>	<i>Atribuição Vibracional (Este Trabalho)</i>
1	30					NO ₂ wag + NO ₂ (t)
2	33					NO ₂ wag + NO ₂ (t)
3	49					NO ₂ wag
4	68					NO ₂ (t)
5	90					NO ₂ (t)
6	98	97 (34)				NO ₂ (t)
7	105					Def. C-N-C
8	119	121 (3)				Def. C-N-C
9	129	128 (62)	131 (10)			NO ₂ (r)
10	132					N-C-N (b) + CH ₂ (r)
11	152	155 (100)	153 (100)			N-C-N (b) + CH ₂ (r)
12	194	180 (50)	176 (50)			CH ₂ (r)
13	230	229 (23)	228 (17)			CH ₂ (r)
14	274	281 (12)	280 (14)			CH ₂ (r)
15	288					Respiração do anel
16	362	362 (25)	360 (18)			NO ₂ (r) + CH ₂ (r)
17	371					N-N str + C-N str + C-N-C (b)
18	406	415 (10)	413 (13)			C-N-C (b)
19	420			417 w		C-N-C (b)
20	428					CH ₂ (r) + C-N-C (b)
21	435	436 (10)	434 (13)	438 w		CH ₂ (r) + C-N-C (b)
22	459					CH ₂ (r) + C-N-C (b)
23	598	596 (7)	595 (10)			NO ₂ (r)
24	609			600 s		N-N str + NO ₂ (r) + NO ₂ (b)
25	634	638 (7)	637 (9)			N-N str + NO ₂ (r) + NO ₂ (b)
26	649					N-N str + NO ₂ (b)
27	657	660 (5)	658 (5)	658 s	658 m	NO ₂ (r)
28	672					N-N str + NO ₂ (b)
29	747					C-N-C Torsão do anel+ NO ₂ (b)
30	767	759 (2)	758 (3)	761 m	760 s	C-N-C Torsão do anel+ NO ₂ (b)
31	773					NO ₂ umb
32	773			772 m	772 m	NO ₂ umb
33	782					NO ₂ umb
34	783					NO ₂ umb
35	855	833 (63)	832 (78)	830 m	830 m	C-N-C str (s) + NO ₂ (b)
36	857					C-N-C str (s) + NO ₂ (b)
37	898	882 (30)	881 (38)	871 w	871 w	NNC ₂ str (s) + NO ₂ (b)

Continuação da Tabela 3.2.3.2						
<i>V</i>	<i>Frequências Teóricas (Este Trabalho)</i>	<i>FT - Raman (Este Trabalho)</i>	<i>Raman 632,8 nm (Este trabalho)</i>	<i>FT-IR (Pastilha de KBr) (Este Trabalho)</i>	<i>FT-IR (ATR) (Este Trabalho)</i>	<i>Atribuição Vibracional (Este Trabalho)</i>
38	912					NNC ₂ str (s) + NO ₂ (b)
39	938					NNC ₂ str (s) + NO ₂ (b)
40	953	951 (11)	950 (44)	947 vs	945 vs	NNC ₂ str (s) + NO ₂ (b)
41	975	965 (2)		966 s	964 s	C-N-C str (s) + N-N str
42	1003					C-N str + CH ₂ (r)
43	1072	1079 (2)	1077 (4)	1088 m	1087 m	NNC ₂ str (s)
44	1123					NNC ₂ str (s) + CH ₂ (r)
45	1178	1189 (10)	1185 (10)			CH ₂ (r) + NNC ₂ str (s)
46	1239			1239 m	1239 m	N-N str + NO ₂ str (s)
47	1240	1248 (27)	1246 (24)			C-N-C str (a) + CH ₂ (b)
48	1266	1266 (8)	1264 (11)		1266 vs	C-N-C str (a)
49	1277			1284 vs		CH ₂ wag + C-N-C str (a)
50	1305	1309 (76)	1309 (46)			CH ₂ (b) + C-N-C str (a)
51	1336	1324 (7)		1325 s	1325 s	CH ₂ (b) + NO ₂ str (s) + N-N str + C-N-C str (s)
52	1338					CH ₂ (b) + C-N-C str (a) + N-N str + NO ₂ str (s)
53	1357	1349 (22)	1346 (13)		1357 sh	NO ₂ str (s) + CH ₂ wag + CH ₂ (t) + N-N str
54	1367	1367 (7)	1364 (5)			NO ₂ str (s) + CH ₂ wag + CH ₂ (t) + N-N str
55	1374					C-N-C str (a)
56	1383					CH ₂ (t)
57	1392					CH ₂ wag + CH ₂ (t)
58	1395			1399 sh	1400 sh	CH ₂ wag + CH ₂ (t)
59	1412	1417 (18)	1414 (13)			CH ₂ (t)
60	1433	1435 (6)	1433 (4)	1433 s	1432 m	CH ₂ wag
61	1443					CH ₂ wag
62	1467					CH ₂ wag
63	1481					CH ₂ (b)
64	1501					CH ₂ (b)
65	1503					CH ₂ (b)
66	1513	1518 (3)	1522 (6)	1532 vs	1533 s	CH ₂ (b)
67	1705					NO ₂ str (a)
68	1712					NO ₂ str (s)
69	1720					NO ₂ str (s)
70	1732					NO ₂ str (s)
71	3108	2805 (0,5)	2805 (0,5)			CH ₂ str (s)
72	3117	2865 (1)	2868 (1)			CH ₂ str (s)
73	3117	2908 (2)	2910 (0,5)			CH ₂ str (s)
74	3122	2916 (0,5)	2919 (1)			CH ₂ str (s)
75	3171	2981 (15)	2985 (6)	2983 w		CH ₂ str (a)
76	3177	2993 (82)	2995 (75)	2992 w	2998 s	CH ₂ str (a)
77	3198	3027 (25)	3025 (1,5)	3027 m	3027 w	CH ₂ str (a)
78	3201	3038 (17)	3038 (7)	3036 m	3037 w	CH ₂ str (a)

3.2.4 – RDX

RDX é um dos explosivos mais estudados. Em relação a cálculos DFT há dois artigos na literatura^{97, 98}, que apresentam cálculos de frequências vibracionais.

Esse explosivo existe como duas formas sólidas (α e β), sendo a forma α estável à temperatura ambiente. Os dados publicados por Castro e col.⁹⁷ não se referem à atribuição vibracional, mas aos valores de fatores de depolarização usados equivocadamente pelos autores. Sabe-se que fator de depolarização é uma grandeza útil na atribuição de bandas vibracionais de espécies em solução líquidas puras ou monocristais⁹⁹. Em sólidos microcristalinos, essa informação é perdida devido às múltiplas reflexões que a radiação incidente sofre. Como os resultados fornecidos pelos autores do trabalho em questão⁹⁸, referem-se à fase β no estado sólido, os valores dos fatores de depolarização não tem significado. Os valores teóricos publicados por Rice e Chabalowski⁹⁹, estão em concordância com os obtidos por este Trabalho.

As diferenças nos valores calculados de frequência situam-se, em sua maioria, dentro de uma faixa de 6%. Esse valor é comparável com o adquirido para o PETN e, portanto, mostra que os cálculos usando métodos diferentes são bastante compatíveis.

A Tabela 3.2.4.1 mostra os valores de frequências vibracionais calculados neste trabalho por **B3PW91/6-31G(d)** e os da literatura (**B3LYP6-311+G**)⁹⁸. Observa-se que há uma boa concordância entre os valores calculados, apesar de terem sido obtidos usando métodos e bases distintas.

⁹⁷ – Torres P., Mercado L., Cotte I., Hernández S.P., Mina N., Santana A., Chamberlain R.T., Lareau R., and Castro. M.E., *J. Phys. Chem. B*, 108, 8799-8805 (2004)

⁹⁸ - Rice B.M., and Chabalowski C.F., *J. Phys. Chem. A*, 101, 8720-8736 (1997).

⁹⁹ – Sala, O; Bassi, D.; Santos, PS; Hase, Y; Forneris, RIMG; Temperini, MLA; Kawano, Y; "Espectroscopia Raman. Princípios e Aplicações", 1984.

Tabela 3.2.4.1 - Valores teóricos de frequências vibracionais para o RDX (valores de posição de banda em cm^{-1}).

<i>V</i>	Frequências Teóricas (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)	Literatura B3LYP 6-311+G¹⁰⁰	Intensidade IR (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)	Atividade Raman (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)	Atribuição Vibracional (Este Trabalho) B3PW91/6-31G(d)
1	36	31	0,019	2,296	NO ₂ wag + NO ₂ (t)
2	39	35	0,019	2,307	NO ₂ wag + NO ₂ (t)
3	65	64	1,103	2,959	NO ₂ wag
4	73	65	0,000	0,002	NO ₂ (t)
5	103	99	0,002	1,057	NO ₂ (t)
6	104	100	0,000	1,067	NO ₂ (t)
7	224	215	4,479	1,856	Def. C-N-C
8	226	219	4,626	1,868	Def. C-N-C
9	305	304	0,001	0,000	NO ₂ (r)
10	367	361	0,075	0,302	N-C-N (b) + CH ₂ (r)
11	369	362	0,070	0,299	N-C-N (b) + CH ₂ (r)
12	413	406	2,141	1,399	CH ₂ (r)
13	416	408	2,034	1,425	CH ₂ (r)
14	440	439	15,06	1,425	CH ₂ (r)
15	476	455	15,42	7,003	Respiração do anel
16	600	590	14,75	4,076	NO ₂ (r) + CH ₂ (r)
17	601	592	14,72	4,071	NO ₂ (r) + CH ₂ (r)
18	605	595	0,025	0,009	NO ₂ (r)
19	670	659	2,751	0,126	N-C-N (b) + NO ₂ (b) + N-N str
20	670	661	2,797	0,128	C-N-C (b) + NO ₂ (b)
21	760	751	1,819	0,871	C-N-C (b) + NO ₂ (b)
22	769	752	1,403	0,124	NO ₂ umb
23	769	753	1,387	0,121	NO ₂ umb
24	792	780	106,7	1,108	N-C-N (b) + NO ₂ umb
25	876	863	4,091	2,134	NNC ₂ str (s) + NO ₂ (b)
26	877	863	4,736	2,124	NNC ₂ str (s) + NO ₂ (b)
27	905	887	14,84	22,26	N-C-N (b) + NO ₂ (b)
28	931	907	226,8	0,731	NNC ₂ str (s)
29	933	909	227,1	0,730	C-N-C str (s) + Torsão do anel
30	958	936	127,6	6,359	Respiração do Anel + N-N str
31	1030	1006	94,14	5,074	C-N-C str do anel + N-N str
32	1030	1007	95,71	5,058	C-N-C str do anel + N-N str
33	1179	1143	0,012	0,000	C-N-C str do anel
34	1264	1244	22,22	3,172	NNC ₂ str (s)
35	1277	1251	2,030	0,074	N-C-N str (a) + CH ₂ (t)
36	1281	1253	57,41	2,436	N-C-N str (a)
37	1283	1274	59,92	2,484	N-C-N str (s)
38	1330	1292	163,8	7,665	NO ₂ str (s) + N-N str
39	1330	1294	165,2	7,705	NO ₂ str (s) + N-N str
40	1363	1345	0,042	0,004	CH ₂ wag
41	1394	1363	11,51	5,135	CH ₂ (t)
42	1394	1381	10,61	5,328	CH ₂ (t)
43	1398	1383	296,5	15,69	N-N str + NO ₂ str (s) + CH ₂ (b)
44	1418	1402	63,90	11,06	CH ₂ wag
45	1419	1403	62,78	11,20	CH ₂ wag
46	1474	1465	17,68	10,09	CH ₂ (b)
47	1475	1466	18,12	10,27	CH ₂ (b)

¹⁰⁰ - Rice B.M., and Chabalowski C.F., *J. Phys. Chem. A*, 101, 8720-8736 (1997).

Continuação da Tabela 3.2.4.1					
<i>V</i>	<i>Frequências Teóricas (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)</i>	<i>Literatura B3LYP 6-311+G¹⁰¹</i>	<i>Intensidade IR (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)</i>	<i>Atividade Raman (Este Trabalho) B3PW91 6-31G(d)</i>	<i>Atribuição Vibracional (Este Trabalho) B3PW91/6-31G(d)</i>
48	1498	1483	141,2	2,085	NO ₂ str (s) + N-N str + CH ₂ (b)
49	1720	1627	0,000	0,000	NO ₂ str (a)
50	1746	1657	357,7	3,380	NO ₂ str (a)
51	1746	1658	357,8	3,385	NO ₂ str (a)
52	3094	3062	1,016	19,42	CH ₂ str (a)
53	3094	3064	0,993	19,24	CH ₂ str (a)
54	3100	3069	43,25	287,8	CH ₂ str (a)
55	3227	3190	15,17	8,831	CH ₂ str (a)
56	3228	3190	15,14	10,26	CH ₂ str (a)
57	3229	3193	13,31	48,28	CH ₂ str (a)

A Tabela 3.2.4.2 mostra os valores das frequências vibracionais experimentais obtidas neste Trabalho por FT-Raman, Raman (632,8 nm) e FT-IR (Pastilhas de KBr e por ATR) para o RDX.

Tabela 3.2.4.2 - Posições de bandas (em cm⁻¹) e intensidades relativas de espectros Raman (visível e NIR) e FT-IR (KBr e ATR) de RDX.

<i>V</i>	<i>Frequências Teóricas (Este Trabalho)</i>	<i>FT - Raman (Este Trabalho)</i>	<i>Raman 632,8 nm (Este trabalho)</i>	<i>FT-IR (Pastilha de KBr) (Este Trabalho)</i>	<i>FT-IR (ATR) (Este Trabalho)</i>	<i>Atribuição Vibracional (Este Trabalho)</i>
1	36					NO ₂ wag + NO ₂ (t)
2	39					NO ₂ wag + NO ₂ (t)
3	65					NO ₂ wag
4	73	88 (100)				NO ₂ (t)
5	103	107 (90)	107 (40)			NO ₂ (t)
6	104					NO ₂ (t)
7	224	223 (2)	218 (3)			Def. C-N-C
8	226	226 (35)	225 (11)			Def. C-N-C
9	305	302 (1)				NO ₂ (r)
10	367	347 (30)	346 (20)			N-C-N (b) + CH ₂ (r)
11	369					N-C-N (b) + CH ₂ (r)
12	413	414 (10)	411 (8)	411 w		CH ₂ (r)
13	416					CH ₂ (r)
14	440	463 (17)	461 (30)	461 w		CH ₂ (r)
15	476	489 (10)	486 (7)	484 w		Respiração do anel
16	600					NO ₂ (r) + CH ₂ (r)
17	601					NO ₂ (r) + CH ₂ (r)
18	605	607 (16)	603 (9)	604 m		NO ₂ (r)
19	670	670 (4)	667 (4)	671 w	672 w	N-C-N (b) + NO ₂ (b) + N-N str

¹⁰¹ - Rice B.M., and Chabalowski C.F., *J. Phys. Chem. A*, 101, 8720-8736 (1997).

Continuação da Tabela 3.2.4.2						
<i>V</i>	<i>Frequências Teóricas (Este Trabalho)</i>	<i>FT - Raman (Este Trabalho)</i>	<i>Raman 632,8 nm (Este trabalho)</i>	<i>FT-IR (Pastilha de KBr) (Este Trabalho)</i>	<i>FT-IR (ATR) (Este Trabalho)</i>	<i>Atribuição Vibracional (Este Trabalho)</i>
20	670					C-N-C (b) + NO ₂ (b)
21	760	757 (1)	754 (1)	753 w	753 s	C-N-C (b) + NO ₂ (b)
22	769					NO ₂ umb
23	769					NO ₂ umb
24	792	788 (7)	785 (4)	782 s	787 m	N-C-N (b) + NO ₂ umb
25	876	847(95)	846 (11)			NNC ₂ str (s) + NO ₂ (b)
26	877	885 (20)	882 (50)	882 m	882 m	NNC ₂ str (s) + NO ₂ (b)
27	905					N-C-N (b) + NO ₂ (b)
28	931			924 s	922 vs	NNC ₂ str (s)
29	933	944 (10)	942 (7)	946 m	946 m	C-N-C str (s) + Torsão do anel
30	958					Respiração do Anel + N-N str
31	1030	1031 (7)	1027 (5)	1039 s	1040 s	C-N-C str do anel + N-N str
32	1030					C-N-C str do anel + N-N str
33	1179					C-N-C str do anel
34	1264					NNC ₂ str (s)
35	1277	1274 (18)	1270 (25)	1270 vs	1267 vs	N-C-N str (a) + CH ₂ (t)
36	1281					N-C-N str (a)
37	1283					N-C-N str (s)
38	1330	1310 (55)	1306 (30)	1320 sh	1320 sh	NO ₂ str (s) + N-N str
39	1330					NO ₂ str (s) + N-N str
40	1363	1351 (2)	1348 (1)	1351 s	1351 ns	CH ₂ wag
41	1394					CH ₂ (t)
42	1394	1388 (9)	1384 (7)	1390 s	1388 vs	CH ₂ (t)
43	1398					N-N str + NO ₂ str (s) + CH ₂ (b)
44	1418	1420 (4)	1420 (3)			CH ₂ wag
45	1419			1423 s	1423 m	CH ₂ wag
46	1474					CH ₂ (b)
47	1475					CH ₂ (b)
48	1498	1533 (1)	1531 (0,5)	1532 s	1531 m	NO ₂ str (s) + N-N str + CH ₂ (b)
49	1720				1716 m	NO ₂ str (a)
50	1746					NO ₂ str (a)
51	1746					NO ₂ str (a)
52	3094	3002 (60)	3004 (90)	3001 w		CH ₂ str (a)
53	3094	3066 (9)	3069 (6)			CH ₂ str (a)
54	3100	3076 (20)	3078 (4)			CH ₂ str (a)
55	3227					CH ₂ str (a)
56	3228					CH ₂ str (a)
57	3229					CH ₂ str (a)

3.3 - ESTUDOS COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

A investigação sobre a iniciação de ondas de choque em explosivos é importante porque se pode conhecer mais sobre sua sensibilidade, segurança e desempenho. Durante a compressão causada pela onda de choque a fricção entre os cristais do explosivo ou a compressão adiabática de pequenas bolhas de gases existentes em sua estrutura causam aquecimento local e interno da molécula. Assim são esperadas alterações no espectro vibracional desses compostos quando submetidos à variação de temperatura e/ou pressão as quais resultam em sua detonação.

3.3.1 - PETN

Sabe-se que PETN (P.F. = 141 - 142 °C) decompõe-se na temperatura de fusão. Como esse processo de decomposição poderia afetar os espectros medidos em diferentes temperaturas, a primeira etapa deste estudo foi analisar se a decomposição aconteceria próxima à temperatura de fusão, porém, antes de alcançá-la.

As Figuras de 3.3.1.1 a 3.3.1.3 mostram o comportamento do espectro Raman em 23°C (296 K) e a 140°C (413 K) e novamente a 23°C (296 K) em um segundo ciclo de aquecimento. O fato dos espectros obtidos à temperatura ambiente serem perfeitamente equivalentes mostra que, efetivamente, a decomposição somente acontece após a fusão.

Repetindo o mesmo procedimento, porém, indo até a temperatura de 142°C (fusão) é possível observar alterações substanciais no espectro, como mostrado na Figura 3.3.1.4.

FIGURA 3.3.1.1 – Espectro Raman de PETN (632,8 nm, aquisição de 45 s, com potência de 4 mW na amostra de 1180 a 1680 cm^{-1} em 296K e 413K).

FIGURA 3.3.1.2 – Espectro Raman de PETN (632,8 nm, aquisição de 45 s, com potência de 4 mW na amostra de 680 a 1240 cm^{-1} em 296K e 413K).

FIGURA 3.3.1.3 – Espectro Raman de PETN (632,8 nm, aquisição de 45 s, com potência de 4 mW na amostra de 120 a 730 cm^{-1} em 296K e 413K).

FIGURA 3.3.1.4 – Espectro Raman de PETN (632,8 nm, aquisição de 45 s, com potência de 4 mW na amostra de 1180 a 1680 cm^{-1} em 296 K e 415 K).

No espectro a 415 K aparecem novas bandas em 1382 cm^{-1} e 1412 cm^{-1} e há o desaparecimento das bandas em 1503 cm^{-1} e 1623 cm^{-1} . Após um segundo ciclo de aquecimento, o espectro em 296 K mostra um aumento na intensidade das bandas em 1247 cm^{-1} e 1623 cm^{-1} e o desaparecimento da banda em 1672 cm^{-1} (Figura 3.3.1.4). Quando novamente fundido, observam-se as mesmas alterações, porém muito mais acentuadas, no espectro Raman desse composto. Esses modos mais sensíveis à decomposição apresentam contribuições do grupo NO_2 .

Com base na instabilidade térmica do PETN o estudo do comportamento do espectro Raman com a temperatura restringiu-se à faixa compreendida entre a temperatura ambiente e 140°C .

As Figuras de 3.3.1.5 a 3.3.1.7 mostram os espectros Raman de PETN em diferentes temperaturas. Os procedimentos de obtenção dos espectros sob aquecimento foram semelhantes para todos os explosivos estudados neste Trabalho, apenas a faixa de temperatura explorada difere, pois está relacionada ao ponto de fusão dos explosivos ou à sua decomposição. Sendo assim, optou-se por apresentar apenas os dados adquiridos para o PETN.

No caso dos outros explosivos, apenas os gráficos mostrando a posição das bandas com a temperatura são mostrados.

FIGURA 3.3.1.5 – Espectro Raman de PETN (632,8 nm, aquisição de 45 s, com potência de 4 mW na amostra, de 80 a 690 cm^{-1} de 300K a 418K).

FIGURA 3.3.1.6 – Espectro Raman de PETN (632,8 nm, aquisição de 45 s, com potência de 4 mW na amostra, de 680 a 1240 cm^{-1} de 299K a 418K).

FIGURA 3.3.1.7 – Espectro Raman de PETN (632,8 nm, aquisição de 45 s, com potência de 4 mW na amostra, de 1180 a 1690 cm^{-1} de 299 K a 418K).

As Figuras 3.3.1.7 e 3.3.1.8 apresentam o comportamento dos deslocamentos dos modos mais sensíveis à variação de temperatura no espectro Raman de PETN.

FIGURA 3.3.1.7 – Comportamento dos deslocamentos dos modos vibracionais de PETN mais sensíveis à variação de temperatura ($1672 \Delta = 5 \text{ cm}^{-1}$, $678 \Delta = 3 \text{ cm}^{-1}$).

FIGURA 3.3.1.8 – Comportamento dos deslocamentos dos modos vibracionais de PETN mais sensíveis à variação de temperatura (283 Δ = 4 cm⁻¹, 148 Δ = 3 cm⁻¹, 107 Δ = 3 cm⁻¹ e 98 Δ = 3 cm⁻¹).

Variações de até 2 cm⁻¹ foram consideradas dentro do erro experimental por avaliação do comportamento de todas as bandas do espectro. A Tabela 3.3.1.1 mostra os modos mais afetados pela temperatura com as respectivas atribuições. A legenda das atribuições encontra-se no índice de sinônimos desta Dissertação.

Tabela 3.3.1.1 – Modos vibracionais de PETN mais afetados pela variação de Temperatura com respectivas atribuições.

MODO (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÃO VIBRACIONAL
1672	NO ₂ str(a)
678	Def. C-C-C + O ⁻ -N str
283	CH ₂ (r) + ONO ₂ (r)
148	CONO ₂ (r)
107	CONO ₂ (r)
98	C-O-N wag

De acordo com o trabalho realizado por Gupta e col.¹⁰², exceto pela banda em 107 cm⁻¹, todos os outros modos do PETN sensíveis à variação de temperatura deslocam-se para frequências ligeiramente menores com o aquecimento, sugerindo que a decomposição de PETN por ondas de choque ocorre através da formação inicial de um carbocátion e do íon NO₃⁻; etapas posteriores da decomposição levam à formação de íons NO₂⁺¹⁰³.

Na introdução desta Dissertação foi abordado o conceito de *hot spots* e sua importância na detonação de explosivos. Ondas de choque em substâncias altamente energéticas causam a formação do *hot spot* por compressão adiabática e daí ocorre a transferência de energia para graus de liberdade internos da substância. É, portanto, adequado comparar os resultados dessa referência¹⁰³ com os obtidos por aquecimento e discutidos neste Trabalho.

No caso do PETN a formação do carbocátion envolve a cisão da ligação carbono-oxigênio. Espera-se, assim, que as vibrações envolvendo essa ligação sejam também bastante afetadas pela temperatura. As atribuições mostradas na Tabela 3.3.1.1 são compatíveis com as considerações feitas acima mostrando que as vibrações mais afetadas pela variação de temperatura são aquelas que envolvem principalmente a ligação C-ONO₂.

3.3.2 - TNT

Assim como o PETN, o TNT (P.F. = 80 - 82°C) também se decompõe na temperatura de fusão. Esse processo de decomposição poderia afetar os espectros medidos em diferentes temperaturas, por esse motivo, a primeira etapa deste estudo

¹⁰² - Gupta V.K., Dreger Z. A., Gruzdkov Y.A., and Dick J.J., *J. Phys. Chem. B*, 106, 247-256 (2002).

com a temperatura foi analisar se a decomposição aconteceria próxima à temperatura de fusão, porém, antes de atingi-la.

As Figuras de 3.3.2.1 a 3.3.2.3 mostram o comportamento do espectro Raman em 23°C (296K) e a 70°C (343K) e novamente a 23°C (296 K) em um segundo ciclo de aquecimento. O fato dos espectros obtidos à temperatura ambiente serem semelhantes mostra que, efetivamente, não ocorre a decomposição na faixa de temperaturas considerada (até 70° C).

FIGURA 3.3.2.1 – Espectro Raman de TNT (632,8 nm, aquisição de 45 s, com potência de 4 mW na amostra, de 120 a 670 cm^{-1} de 296K a 343 K).

FIGURA 3.3.2.2 – Espectro Raman de TNT (632,8 nm, aquisição de 45 s, com potência de 4 mW na amostra, de 710 a 1240 cm^{-1} de 296 K a 343 K).

FIGURA 3.3.2.3 – Espectro Raman de TNT (632,8 nm, aquisição de 45 s, com potência de 4 mW na amostra, de 1180 a 1650 cm^{-1} de 296 K a 343 K).

Pouco acima do ponto de fusão o espectro (não mostrado) já apresenta alterações irreversíveis.

As Figuras 3.3.2.4 e 3.3.2.5 apresentam o comportamento dos deslocamentos dos modos mais sensíveis à variação de temperatura no espectro Raman de TNT.

FIGURA 3.3.2.4 – Comportamento dos deslocamentos dos modos vibracionais de TNT mais sensíveis à variação de temperatura (1405 $\Delta = 4 \text{ cm}^{-1}$, 1378 $\Delta = 4 \text{ cm}^{-1}$, 1365 $\Delta = 9 \text{ cm}^{-1}$ e 828 $\Delta = 5 \text{ cm}^{-1}$).

FIGURA 3.3.2.5 – Comportamento dos deslocamentos dos modos vibracionais de TNT mais sensíveis à variação de temperatura ($821 \Delta = 5 \text{ cm}^{-1}$ e $795 \Delta = 5 \text{ cm}^{-1}$).

Variações de até 2 cm^{-1} foram consideradas dentro do erro experimental por avaliação do comportamento de todas as bandas do espectro. A Tabela 3.3.2.1 mostra os modos mais afetados pela temperatura com as respectivas atribuições. A legenda das atribuições se encontra no índice de sinônimos desta Dissertação.

Tabela 3.3.2.1 - Modos vibracionais de TNT mais afetados pela variação de Temperatura com respectivas atribuições.

MODO (cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO VIBRACIONAL
1405	Def. CH_3 + 2,6 C-N str
1378	4 NO_2 str(s) + C-N str
1365	4 NO_2 str(s) + C-N str
828	2,4,6 NO_2 (sc)
821	2,4,6 NO_2 (sc)
795	NO_2 (umb)

De acordo com a atribuição mostrada na Tabela 3.3.2.1, os modos vibracionais sensíveis à elevação de temperatura são principalmente modos que têm contribuição de estiramento C-N e NO_2 e de deformação angular no plano do grupo NO_2 .

Makashir e Kurian¹⁰³ estudaram a cinética e o mecanismo do estágio inicial de decomposição térmica do TNT por várias técnicas, entre elas a espectroscopia

¹⁰³ - P. S. Makashir e E.M. Kurian, J. Thermal Anal. Cal., 55 (1999) 173-185

de absorção no IR em duas temperaturas diferentes. Os autores, entretanto, somente conseguiram ver a variação na intensidade de alguns modos vibracionais; por outro lado, detectaram CO₂, NO₂, NO e H₂O como os produtos da decomposição térmica de TNT o que seria compatível com a ruptura da ligação C-NO₂. Os resultados obtidos no estudo com variação de temperatura aqui reportados concordam com essa proposta.

3.3.3 - HMX

Os explosivos HMX (P.F. = 270 - 272°C) e RDX, ao contrário do PETN e do TNT, sofrem decomposição térmica antes de atingirem a fusão^{104,105}. Isso foi confirmado experimentalmente, ao se registrar espectros em diferentes temperaturas, conforme ilustram as Figuras de 3.3.3.1 a 3.3.3.3., que mostram o comportamento do espectro Raman do HMX em 30°C (303 K) e em 180°C (453 K) e novamente a 30°C (303 K) em um segundo ciclo de aquecimento (onde se podem observar mudanças significativas).

Até 180 °C (453 K) o espectro do HMX é preservado, exceto pelo alargamento das bandas. Após o retorno a temperatura ambiente o espectro mostra alterações significativas, conforme ilustram as Figuras de 3.3.3.1 a 3.3.3.3. É possível que tenha ocorrido degradação térmica da amostra, mas não se pode descartar a hipótese de transição de fase, uma vez que a literatura reporta a transição das formas cristalinas β para δ em temperaturas entre 180 e 190°C¹⁰⁶.

Em função desse comportamento, o espectro feito em 453 K não foi considerado na discussão que se segue. Os estudos de variação de temperatura ficaram, portanto, limitados a 150°C.

¹⁰⁴ - McNesby K.L, Pesce-Rodriguez R.A., Medlin S.V., Widder J.M., Fell N.F., *Journal of Raman Spectroscopy*, 27, 97-104 (1996).

¹⁰⁵ - McNesby K.L, Pesce-Rodriguez R.A., Vanderhoff J. A., Fell N.F., *Journal of Raman Spectroscopy*, 29, 165-172 (1998).

¹⁰⁶ - Weese R.K., *Kinetics of $\beta \rightarrow \delta$ Solid-Solid Phase Transition of HMX*, A University Thesis Presented to The Faculty of California State University, Hayward, 2000.

FIGURA 3.3.3.3 – Espectro Raman de HMX (632,8 nm, aquisição de 45 s, com potência de 4 mW na amostra, de 1130 a 1600 cm^{-1} de 300 K a 453 K).

Quando submetido a aquecimento até 453 K, o espectro obtido da amostra no retorno à temperatura ambiente mostra grandes alterações (Figuras 3.3.3.2 e 3.3.3.3), principalmente o surgimento de uma banda intensa em 1230 cm^{-1} e outras em 1290 , 1385 e 1392 cm^{-1} , além do desaparecimento das bandas em 1168 , 1192 , 1438 , 1455 , 1525 e 1558 cm^{-1} . Esse comportamento evidencia que o explosivo sofre decomposição térmica a partir de 180°C .

As Figuras 3.3.3.4 e 3.3.3.6 apresentam o comportamento dos deslocamentos dos modos mais sensíveis à variação de temperatura no espectro Raman de HMX.

FIGURA 3.3.3.4 – Comportamento dos deslocamentos dos modos vibracionais de HMX mais sensíveis à variação de temperatura ($1571 \Delta = 8 \text{ cm}^{-1}$, $1457 \Delta = 5 \text{ cm}^{-1}$, $1439 \Delta = 4 \text{ cm}^{-1}$ e $1314 \Delta = 6 \text{ cm}^{-1}$).

FIGURA 3.3.3.5 – Comportamento dos deslocamentos dos modos vibracionais de HMX mais sensíveis à variação de temperatura (1314 $\Delta = 6 \text{ cm}^{-1}$, 1269 $\Delta = 5 \text{ cm}^{-1}$, 1190 $\Delta = 6 \text{ cm}^{-1}$ e 1091 $\Delta = 8 \text{ cm}^{-1}$).

FIGURA 3.3.3.6 – Comportamento dos deslocamentos dos modos vibracionais de HMX mais sensíveis à variação de temperatura (953 $\Delta = 3 \text{ cm}^{-1}$, 235 $\Delta = 5 \text{ cm}^{-1}$, 185 $\Delta = 8 \text{ cm}^{-1}$ e 99 $\Delta = 4 \text{ cm}^{-1}$).

Variações de até 2 cm^{-1} foram consideradas dentro do erro experimental por avaliação do comportamento de todas as bandas do espectro. A Tabela 3.3.3.1 mostra os modos mais afetados pela temperatura com as respectivas atribuições. A legenda das atribuições se encontra no índice de sinônimos desta Dissertação.

Tabela 3.3.3.1 - Modos vibracionais de HMX mais afetados pela variação de Temperatura com respectivas atribuições.

MODO (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÃO VIBRACIONAL
1571	NO ₂ str (a)
1457	CH ₂ (b)
1439	CH ₂ wag
1374	NO ₂ str (s) + CH ₂ wag + CH ₂ (t) + N-N str
1314	CH ₂ (b) + NO ₂ str (s) + N-N str + C-N-C str (s)
1269	CH ₂ wag + C-N-C str (a)
1190	CH ₂ (r) + NNC ₂ str (s)
1091	NNC ₂ str (s) + CH ₂ (r)
953	NNC ₂ str (s)
235	CH ₂ (r)
185	N-C-N (b) + CH ₂ (r)
99	NO ₂ (t)

Estudos teóricos (estado gasoso) mostram que a decomposição de HMX no estado eletrônico fundamental indica a ruptura da ligação N-N para formar NO₂ e a geração de HNO₂¹⁰⁷. As atribuições das bandas mais afetadas pela temperatura na Tab. 3.3.3.1 dizem respeito às vibrações envolvendo os grupos NO₂ e as ligações N-N. Os resultados experimentais aqui reportados são concordantes, portanto, com previsões de simulações teóricas.

As atribuições mostradas na Tabela 3.3.3.1 são compatíveis com as considerações feitas acima mostrando que as vibrações mais afetadas pela variação de temperatura envolvem, principalmente a ligação N-N e o grupo NO₂.

3.3.4 - RDX

À medida que o RDX (P.F. = 201 - 202°C) é aquecido, ocorrem pequenos deslocamentos de bandas. Ao atingir 180° C os efeitos da decomposição aparecem com um fundo de fluorescência e a amostra fica com coloração alaranjada. Por esse motivo, o estudo do efeito da temperatura ficou restrito ao máximo de 150° C (423 K). O espectro do RDX é preservado até 150 °C (423 K), exceto pelo

¹⁰⁷ - S. Zhang and T.N. Truong, *J. Phys. Chem. A*, 105, 2427-2434 (2001).

alargamento das bandas. Após o retorno a temperatura ambiente o espectro não mostra alterações significativas, conforme ilustram as Figuras de 3.3.4.1 a 3.3.4.3.

FIGURA 3.3.4.1 – Espectro Raman de RDX (632,8 nm, aquisição de 45 s, com potência de 4 mW na amostra, de 120 a 700 cm⁻¹ de 299 K a 423 K).

FIGURA 3.3.4.2 – Espectro Raman de RDX (632,8 nm, aquisição de 45 s, com potência de 4 mW na amostra, de 700 a 1230 cm⁻¹ de 299 K a 423 K).

FIGURA 3.3.4.3 – Espectro Raman de RDX (632,8 nm, aquisição de 45 s, com potência de 4 mW na amostra, de 1180 a 1610 cm⁻¹ de 299 K a 423 K).

As Figuras 3.3.4.4 e 3.3.4.5 apresentam o comportamento dos deslocamentos dos modos mais sensíveis à variação de temperatura no espectro Raman de RDX.

FIGURA 3.3.4.4 – Comportamento dos deslocamentos dos modos vibracionais de RDX mais sensíveis à variação de temperatura (1595 $\Delta = 4 \text{ cm}^{-1}$, 1573 $\Delta = 3 \text{ cm}^{-1}$, 1389 $\Delta = 3 \text{ cm}^{-1}$ e 1218 $\Delta = 3 \text{ cm}^{-1}$).

FIGURA 3.3.4.5 – Comportamento dos deslocamentos dos modos vibracionais de RDX mais sensíveis à variação de temperatura (1031 $\Delta = 4 \text{ cm}^{-1}$, 670 $\Delta = 5 \text{ cm}^{-1}$ e 208 $\Delta = 6 \text{ cm}^{-1}$).

Variações de até 2 cm^{-1} foram consideradas dentro do erro experimental por avaliação do comportamento de todas as bandas do espectro. A Tabela 3.3.4.1 mostra os modos mais afetados pela temperatura com as respectivas atribuições. A legenda das atribuições se encontra no índice de sinônimos desta Dissertação

Tabela 3.3.4.1 - Modos vibracionais de RDX mais afetados pela variação de Temperatura com respectivas atribuições.

MODO (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÃO VIBRACIONAL
1595	NO ₂ str (s) + N-N str + CH ₂ (b)
1573	NO ₂ str (s) + N-N str + CH ₂ (b)
1389	CH ₂ (t)
1218	C-N-C str
1031	C-N-C str do anel + N-N str
670	N-C-N (b) + NO ₂ (b) + N-N str
208	Def. C-N-C

Da mesma forma que no caso do HMX, estudos teóricos considerando a molécula isolada e no estado eletrônico fundamental, indicaram que a decomposição desse explosivo pode ocorrer de diversas formas: através da ruptura da ligação N-N com formação de NO₂, fissão do anel para gerar três radicais CH₂NNO₂ e eliminação de OH via uma espécie cíclica intermediária de 5 membros¹⁰⁸.

Considerando as atribuições mostradas na Tabela 3.3.4.1 e os modos mais sensíveis pela elevação de temperatura nota-se que as vibrações mais afetadas são as que envolvem as ligações N-N e N-O, como no caso do HMX. Isso sugere que a principal rota de relaxação de energia leve à ruptura das ligações N-N com liberação de NO₂. Como já foi citado, tanto no caso do HMX quanto do RDX a decomposição térmica leva à alteração da coloração dos compostos que passam de incolores a alaranjados. Isso reforça a explicação acima de que a decomposição induzida por temperatura dessas substâncias leva à geração de NO₂.

3.3.5 - TATP

Devido à possibilidade de contaminação de amostras de TATP por DADP e ao fato de que no estudo com variação de temperatura houvesse a formação dessa espécie a partir do TATP, decidiu-se sintetizar o DADP¹⁰⁹ e verificar a localização de suas bandas características, uma vez que seu espectro não está reportado na literatura.

¹⁰⁸ - Zuckermann H., Greeblatt G.D., and Y.Hass, *J. Phys. Chem.*, 91, 5159 (1987).

¹⁰⁹ – Dubinakova F., Kosloff R., Almog J. Zeiri Y., Boese R., Itzhaky H., All A. e Keinan E., *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 1146-1159 (2005).

O composto foi sintetizado através da dissolução do TATP em clorofórmio na presença de ácido p-tolueno sulfônico¹¹⁰. Essa solução permaneceu uma semana em repouso a temperatura ambiente para evaporação do solvente, com o sólido obtido (quantidades mínimas) registraram-se os espectros Raman.

A Figura 3.3.5.1 mostra os espectros desses dois peróxidos. O espectro Raman do TATP coincide com os já publicados¹¹¹, sendo que as bandas principais já foram atribuídas por comparação e também através de cálculo (DFT)¹¹¹.

O TATP foi a única molécula dentre os explosivos estudados cujo espectro não mostrou qualquer reação frente à variação de temperatura, nem mesmo alargamento. Apesar de ter seu ponto de fusão reportado na literatura como sendo 91°C, esse composto sublima a 70°C. Muito provavelmente todo o calor fornecido à amostra é usado na mudança de estado, daí o fato de não se observarem alterações no espectro com o aquecimento.

FIGURA 3.3.5.1 – Espectro Raman de DADP e TATP (632,8 nm, 80-3200 cm⁻¹, aquisição de 1 min com potência de 4 mW na amostra)

¹¹⁰ – Dubinakova F., Kosloff R., Almog J. Zeiri Y., Boese R., Itzhaky H., All A. e Keinan E., *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 1146-1159 (2005).

3.4 – QUÍMICA FORENSE: DETECÇÃO DE ALTOS EXPLOSIVOS

O termo forense tem origem no latim *forum*, que significa “o mercado”, isso porque a justiça da sociedade romana na época do império era administrada no mercado público. Ainda hoje se usa a palavra *forum* para falar de local público e adota-se o termo forense como relacionado à administração judicial¹¹¹. Criminalística é, obviamente, uma forma derivada da palavra crime, sendo este, tecnicamente descrito como uma ofensa contra uma pessoa ou sociedade^{112, 113, 114}.

A ciência responsável pela análise, determinação e classificação de substâncias e elementos encontrados nos locais de ocorrência de crimes e delitos é definida como Química Forense¹¹⁵.

Apesar da técnica mais difundida ser a espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), a espectroscopia Raman vem ganhando um espaço muito grande na área forense¹¹⁶, por causa do desenvolvimento de equipamentos Raman portáteis, robustos e mais baratos e, particularmente, devido à possibilidade da técnica de estudar a amostra sem que seja necessário destruí-la. A perspectiva de uma análise minuciosa através do microscópio, que aliam a alta especificidade da técnica com resolução espacial, permite a identificação precisa de fragmentos de diminutas dimensões (ca. $1\mu\text{m}^2$); com isso é possível encontrar vestígios que de outra forma passariam despercebidos. É preciso lembrar aqui dos equipamentos FTIR acoplados a microscópio, que tem se mostrado também bastante úteis nas investigações. Entretanto, alguns aspectos desfavoráveis precisam ser lembrados. Em primeiro lugar, a área investigada é substancialmente maior que no caso da espectroscopia Raman (certamente mais de duas ordens de grandeza) já que a

¹¹¹ - Kaye, Brian H. – *Science and the detective: selected reading in forensic science*, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo VCH – **1995**

¹¹² - G. Davis (Ed); *Forensic Science*. ACS Symposium Series 13, American Chemical Society. Washington DC, **1975**.

¹¹³ - J.L. Paterson (Ed.), *Forensic Science: Scientific Investigation in Criminal Justice*, AMS Press, New York, **1975**.

¹¹⁴ – Eckert, William G. – *Introduction to forensic sciences*, 2ª Edition, New York, Elsevier, **1997**.

¹¹⁵ - Branco, Regina P.O., Alexiou, Ana D.P., Faria, Dalva L.A., Toma, Henrique E., Sarkis, Jorge E.S., Souza, Luiz W.C., Branco, Mário.O., Salvador, Vera L.R. - *Química Forense Sob Olhares Eletrônicos* – Campinas S.P., Millennium Editora, **2005**.

¹¹⁶ - P. C. White, *Science and Justice*, 40, 113 (**2000**).

radiação no infravermelho é focalizada em um ponto de pelo menos 20 µm de diâmetro. Além disso, os microscópios no IR operam em modo de transmissão e/ou modo de reflexão, sendo que no primeiro caso a amostra precisa ser manipulada (geralmente comprimida) para produzir uma superfície suficientemente fina que permita a obtenção do espectro, enquanto que no segundo, a eficiência do equipamento é substancialmente diminuída.

Do ponto de vista da criminalística, o fato da espectroscopia Raman não causar a perda ou dano irreversível de amostras é muito atraente, porque pode permitir a repetição da análise de uma determinada evidência quantas vezes forem necessárias. Esses aspectos a tornam também particularmente atrativa no estudo de explosivos, já que pequenas quantidades de material (inferiores à massa crítica) podem ser manipuladas. A espectroscopia FT-Raman tem sido usada para obter espectros de alta qualidade de materiais explosivos¹¹⁷, assim como a espectroscopia Raman com excitação no visível, principalmente no vermelho (632,8 nm e 785 nm)¹¹⁸ onde as chances de decomposição da amostra e a possibilidade de interferência de substâncias fluorescentes eventualmente presentes são menores. Uma vantagem adicional da técnica é que ela permite analisar as amostras contidas em recipientes plásticos ou de vidro¹¹⁹.

Considerando todas essas características, neste Trabalho foi feito um estudo comparativo de técnicas de espectroscopia vibracional aplicadas à identificação dos altos explosivos TNT, PETN, HMX, RDX e TATP.

3.4.1 – ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Empregou-se tanto a espectroscopia Raman com excitação no visível quanto no infravermelho próximo (FT-Raman) para obtenção de espectros. Usando excitação em maiores comprimentos de onda (1064 nm no caso do FT-Raman), a intensidade do sinal é diminuída em relação à excitação no visível (devido ao fator

¹¹⁷ - Ian R. Lewis, Nelson W. Daniel J.R., and Peter R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.*, 51, 1984 (1997).

¹¹⁸ - C. Cheng, T.E. Kirkbridge, D.N. Batchelder, R.J. Lacey e T.G. Sheldon, *Journal of Forensic Science*, 40, 31 (1995).

¹¹⁹ -I.R. Lewis, N.W. Daniel, N.C. Chaffin, P.R. Griffiths and M.W. Tungol, *Spectrochim. Acta A Mol. And Biomol. Spectroscopy*, 51, 1985 (1995).

de ν^4), desta forma, tipicamente emprega-se uma potência maior quando se trabalha com a técnica FT-Raman, o que pode causar danos à amostra. Por outro lado, excitação no visível pode favorecer a fluorescência devido a eventuais impurezas contidas nas amostras.

No caso de amostras consideradas padrões neste trabalho, verificou-se que os espectros com excitação no visível foram adquiridos com praticamente a metade do tempo de aquisição em comparação com os FT-Raman (7 min e 18 s, com excitação em 632,8 nm e 14 min e 40 s com excitação em 1064 nm). Além disso, as potências aplicadas são muito menores no caso de lasers no visível (aproximadamente 4 mW em 632,8 nm contra cerca de 210 mW em 1064 nm). Apesar disso, não ocorreu degradação das amostras por ação da radiação incidente, como mostrado nos espectros das Figuras de 3.1.2.1 a 3.1.2.4 (páginas 40 a 42 desta Dissertação), por exemplo, nos quais a relação sinal/ruído é semelhante.

A máxima resolução espacial (**D**) que se pode atingir em microscópios ópticos é dada pela equação do limite de difração de Bragg¹²⁰.

$$D = 1,22 \lambda / n.a.$$

Onde: λ é o comprimento de onda da radiação incidente e
n.a. é a abertura numérica da lente.

Por essa equação, menores comprimentos de onda de excitação fornecem maiores resoluções espaciais, então os microscópios Raman dispersivos oferecem excelente resolução espacial (< 1 μm) contra (ca. de 20 μm) nos microscópios FT-Raman.

A Figura 3.4.1 mostra os espectros obtidos para o explosivo **TNT** por espectroscopia FT-Raman convencional e através do microscópio e por microscopia Raman (632,8 nm). Nota-se uma excelente concordância dos mesmos, sendo que na região por volta de 3000 cm^{-1} (estiramento C-H) observa-se uma diminuição da intensidade relativa no espectro excitado no visível. Isso ocorre, porque a resposta do detector CCD usado piora quando se aproxima do NIR (Infravermelho Próximo).

¹²⁰ - Kinnegin A. J., *JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION*, 70 (6), 451-453, (1993)

O uso do microscópio FT-Raman exige uma potência maior da radiação incidente na amostra, isso porque o microscópio emprega fibras ópticas e *beam-splitter* e como ocorrem muitas perdas na trajetória desses componentes ópticos há uma queda bastante significativa da resposta obtida. Dessa forma, avaliando o limite de detecção usando microscópio, o FT-Raman tem pior desempenho. No entanto, é mais adequado quando há a presença da fluorescência.

Figura 3.4.1 – Espectros - FT-Raman (512 scans, resolução de 4 cm^{-1} , 210 mW de potência do laser na amostra de 100 – 3200 cm^{-1}), Microscopia FT-Raman (512 scans, resolução de 4 cm^{-1} , 150 mW de potência do laser na amostra de 100 – 3200 cm^{-1}) e Raman (632,8 nm, aquisição de 1 min com 4 mW de potência do laser na amostra de 100 – 3200 cm^{-1}).

A espectroscopia FT-IR também é bastante difundida na caracterização de materiais altamente energéticos. Em comparação com a espectroscopia Raman, por exemplo, o custo é substancialmente menor, com destaque para FT-IR com emprego do acessório de ATR que é mais atrativa levando em consideração a manutenção do equipamento e rapidez na realização da análise. Espectros FT-IR/ATR de boa qualidade, como os mostrados anteriormente nesta Dissertação, são adquiridos em aproximadamente 10 min, contando com tempo gasto com a obtenção do espectro de referência necessário para a eliminação do

CO₂ e umidade presentes no ar. Já os espectros obtidos por transmissão (pastilha de KBr) levam em média 15 minutos para serem registrados, sem contar o tempo necessário para o preparo da pastilha (aproximadamente 30 minutos). Além disso, como mencionado anteriormente, pode ocorrer a destruição da amostra.

A espectroscopia FT-IR com o acessório fotoacústico (PAS) também é bastante empregada para a obtenção de espectros de materiais energéticos, no entanto, alguns aspectos são desfavoráveis: (i) o tempo de análise é maior se comparado com o ATR, (ii) o custo do acessório é substancialmente maior e (iii) o compartimento da amostra deve ser preenchido com gás He, o qual é o melhor condutor da onda de pressão, que é detectada por um microfone ultra-sensível e gerada após a liberação da energia em forma de calor pela superfície da amostra.

Assim sendo, levando em consideração todos esses fatores, a microscopia Raman com excitação no visível possui maiores vantagens, porque pode ser usada em dimutas frações da amostra (ca. de 1 μm^2) o que permite a detecção de picogramas de explosivos, além de ser aplicada diretamente no objeto onde se deseja detectar a substância. Em muitos casos não requer preparação de amostras, não há a necessidade de obtenção de espectros de referência, uma vez que a presença de umidade não causa interferência (água não é boa espalhadora de luz).

No entanto, no caso de restrições eventualmente causadas por impurezas fluorescentes o método mais adequado é a espectroscopia FT-Raman.

3.4.2 – DETECÇÃO DE EXPLOSIVOS ATRAVÉS DO EFEITO SERS

O efeito SERS (Surface Enhanced Raman Scattering – Espalhamento Raman Intensificado por Superfície) ¹²¹. permite uma intensificação da ordem de 10⁶ do espalhamento Raman. Foi descoberto em 1976 por Fleischmann e col. quando estudavam espécies adsorvidas em superfícies de eletrodos de prata através de espectroscopia Raman. Para tentar aumentar a área real da superfície e, portanto, o número de espécies adsorvidas, submeteram um eletrodo de prata a vários ciclos de óxido-redução e como resultado obtiveram uma grande intensificação do espectro, atribuindo-a ao aumento da área efetiva do eletrodo. Trabalhos posteriores, entretanto, mostraram que a intensificação vista (cerca de seis ordens de grandeza)

¹²¹ - Faria D.L.A., Temperini M.L.A., Sala O., *Química Nova*, 22, 541 (1999).

era muito maior do que a esperado apenas pelo simples aumento de área (cerca de 10^2), caracterizando a descoberta desse novo efeito.

Além dos eletrodos, outros tipos de superfícies mostraram-se SERS ativas, como colóides de alguns metais, filmes metálicos depositados em ultra-alto vácuo. Geralmente é utilizado o ouro, a prata e o cobre, apesar de também ter sido divulgado o efeito em outros metais como platina e paládio¹²².

A observação do efeito SERS depende do tipo de metal, da natureza e morfologia do adsorbato, além do comprimento de onda de excitação. Moléculas contendo átomos de enxofre e nitrogênio ou grupos facilmente polarizáveis são promissores a permitirem o efeito. Apesar da técnica requerer a destruição da amostra, permite a detecção de substâncias em concentrações de cerca de 10^{-14} M, ou mesmo menores, como reportado nos experimentos de detecção de "Single Molecules"¹²³. Este limite de detecção extremamente baixo torna a técnica bastante interessante para aplicações forenses.

A principal meta do emprego do efeito SERS em explosivos é a detecção de baixas concentrações em amostras reais. Como a espectroscopia Raman é um método de segunda ordem, em condições normais, não é possível efetuar análise de traços. Sendo assim, recursos para a intensificação do sinal Raman como o efeito SERS, o Raman Ressonante e SERRS (combinação de SERS com Raman Ressonante), são empregados em condições particulares na aplicação da técnica para analisar baixas concentrações de substâncias.

Há poucos artigos na literatura que enfatizam o uso do efeito SERS em análise de explosivos. Os trabalhos realizados por Smith et al. envolvem análise de um derivado do explosivo TNT em colóide de prata através de SERRS^{124, 125}. Estudos de solução de TNT com excitação em 830 nm mostraram o espectro SERS desse composto, porém, provavelmente o espectro observado por Kneipp et al.

¹²² - Hendra P., Jones C., Warnes G., "Fourier Transform Raman Spectroscopy – Instrumentation and chemical applications" Ellis Horwood, **1990**.

¹²³ - Kneippk, Kneipp H., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S. e Dresselhaus M.S., Topics in Applied Physics, 82, 227 (**2002**).

¹²⁴ - Cooper J.M., Keir R., Igata E., Arundell M., Smith E.W., *Anal. Chem.*, 74, 1503-1508 (**2002**).

¹²⁵ - McHugh C.J., Keir R., Graham D., and Smith W.E., *Chemical Communications*, 580-81 (**2002**).

corresponde ao solvente, no caso metanol¹²⁶. Spencer e colaboradores¹²⁷ tentaram viabilizar o emprego do efeito de intensificação em superfícies na análise de vestígios de TNT oriundos de vapores de minas terrestres. Preliminarmente, o teste foi realizado em solução de TNT sobre superfície rugosa de Au com excitação em 785 nm. O espectro obtido, nessas condições, é muito parecido com o do explosivo sólido, assim sendo, não se pode descartar a possibilidade de que os autores tenham registrado o espectro Raman de microcristais formados após a evaporação do solvente. Os dados fornecidos nesse artigo não permitem tirar conclusões, uma vez que não é informado o solvente usado e como foram feitos os cálculos das quantidades de substância analisada.

Em relação ao RDX, foi encontrado apenas um trabalho, o qual mostra o emprego de SERRS para avaliar a funcionalização de produto de redução química desse explosivo¹²⁸.

O interesse no efeito SERS de explosivos, neste trabalho, teve por objetivo otimizar uma metodologia para a detecção de traços desses compostos, que sejam viáveis em laboratórios forenses. Sabe-se, porém que esses materiais não adsorvem com facilidade em superfícies SERS ativas¹²⁵. Estudos anteriores conduzidos no laboratório não tiveram sucesso na tentativa de detectar os explosivos TNT, PETN, HMX e RDX utilizando superfícies de Ag (filmes depositados por sputtering e com reagentes de Tollens, eletrodo e colóide), Au (filmes depositados por sputtering e colóide) e Cu (ativado com ácido nítrico)¹²⁹.

A Figura 3.4.2.2 mostra os espectros SERS de uma solução 10^{-4} M em acetona do explosivo HMX. Nota-se que algumas bandas características do explosivo HMX podem ser identificadas, principalmente em 880, 1165 e 1216 cm^{-1} .

¹²⁶ - Kneipp K., Yang W., Dasari R.R., Feld M.S., Gilbert B.D., Janni J., and Steinfeld J.I., *Spectrochimica Acta Part A*, 51, 2171-2175 (1995).

¹²⁷ - Spencer K.M., Klein J.D., Janni J.A., and James M.S., *Anal. Chem.*, 72, 5834-5840 (2000).

¹²⁸ - McHugh C.J., Lacey R., Graham D., and Smith W.E., *Chemical Communications*, 2514-15 (2002).

¹²⁹ - Hamada A.L., *Espectrometria de Mobilidade Iônica e Efeito SERS na Área Forense: Um Estudo Comparativo*, Iniciação Científica – FAPESP (07/03/2002 a 04/03/2004).

Figura 3.4.2.2 - (a) Espectros SERS de HMX sobre filme de Au (20 nm) e Poli-L-Lisina (0,001%), (b) Espectro SERS de HMX sobre filme de Au (20 nm) e (c) Espectro Raman de HMX (632,8 nm).

A Figura 3.4.2.3 mostra os espectros do filme de Au usado para obtenção dos espectros SERS e, também, o espectro desse filme tratado com solução 0,01 % de Poli-L-Lisina. Notam-se poucas bandas que podem ser atribuídas a Poli-L-Lisina com destaque para os modos em 1585 e 1375 cm⁻¹.

Figura 3.4.2.3 – (a) Espectros SERS de HMX sobre filme de Au (20 nm) e Poli-L-Lisina (0,001%), (b) Espectro SERS de Poli-L-Lisina (0,001%) sobre filme de Au (20 nm).

Como a eficiência do efeito SERS depende, dentre outros fatores, da natureza do adsorbato e os explosivos não adsorvem com facilidade em superfícies SERS ativas, empregou-se uma solução (0,01% em massa) de Poli-L-Lisina^{130, 131} em alguns substratos - filme de Au (20 nm), eletrodo de Ag, reagente de Tollens e placa de Cu – agindo como um modificador dessas superfícies para facilitar a adsorção dos explosivos.

No entanto, o estudo do efeito SERS com o HMX neste trabalho foi apenas preliminar, devendo ser aperfeiçoado e explorado em etapas futuras, uma vez que esses resultados iniciais indicam uma boa perspectiva no emprego dessa ferramenta na análise de traços desses materiais.

¹³⁰ - Munro C.H., Smith W.E. and White P.C., *Analyst*, **118**, 731 (1993).

¹³¹ - Lee P.C. and Meisel D., *Journal of Physical Chemistry*, **86**, 3391 (1982).

4 - CONCLUSÕES

A evolução dos espectros de altos explosivos com aquecimento indicou que apenas modos vibracionais específicos sofrem deslocamento com o aumento na temperatura e que esses modos estão relacionados à coordenada de reação de decomposição térmica. Curiosamente, não foram os modos de rede os mais sensíveis ao aquecimento e sim os modos internos das moléculas dos explosivos.

É interessante observar que no caso do PETN, a suposição de que a energia dada à molécula pela aplicação de pressão estática seria transformada em calor parece ser consistente, já que os produtos de decomposição obtidos de simulações teóricas com pressão indicam a ruptura da ligação C-ONO₂, um fato também observado com a variação de temperatura, sendo que os modos que apresentam maior deslocamento são aqueles ligados a esse grupo e ao grupo NO₂.

Para o TATP não ocorre transferência de energia para os modos internos da molécula, apenas a sublimação do peróxido; os espectros feitos em diversas temperaturas não mostraram qualquer tipo de dependência com o aquecimento mesmo na região de modos de rede, nem como deslocamento, nem como alargamento de bandas.

Apesar das possibilidades com variação de temperatura serem mais limitadas do que com pressão (devido à decomposição térmica do explosivo ocorrer antes de seu ponto de fusão, portanto, em temperaturas baixas) ela permite observar claramente o acompanhamento da distribuição de energia pela molécula. É indispensável, entretanto, que este estudo seja complementado por experimentos nos quais a pressão seja variada, para que se possam determinar quais os mecanismos que levam à transferência de energia para os graus internos das moléculas. Apesar disso, os resultados obtidos podem ser considerados bastante promissores.

Do ponto de vista da aplicação forense da espectroscopia vibracional foi realizado um estudo comparativo entre algumas técnicas mais comumente empregadas para essa finalidade (FT-IR com pastilha de KBr, ATR, espectroscopia fotoacústica, espectroscopia Raman e FT-Raman) e a escolha da microscopia Raman com excitação no visível só apresenta duas restrições: custo e eventual luminescência da amostra.

A necessidade de aumentar a detectabilidade por espectroscopia Raman, para que esta tenha reais possibilidades analíticas, impulsiona o interesse na observação do efeito SERS de explosivos e no desenvolvimento de substratos que sejam suficientemente sensíveis para compostos como os estudados nesta Dissertação. A utilização de filmes de ouro modificados com poli-lisina apresentou resultados promissores no caso do HMX e deve ser explorado em trabalhos futuros.

CURRICULUM VITAE

MARCELO ABREU DE SOUZA

email: marchelo_abreu@yahoo.com.br

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: São Paulo – S.P.

Data de Nascimento: 14/12/1972

1 – FORMAÇÃO ACADÊMICA:

INSTITUIÇÃO: UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CURSO: Mestrado em Química
CONCLUSÃO: Em andamento

INSTITUIÇÃO: UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CURSO: Bacharel em Química
CONCLUSÃO: 1998.

INSTITUIÇÃO: COLÉGIO TÉCNICO PARALELO
CURSO: Técnico em Química Industrial
CONCLUSÃO: 1990.

INSTITUIÇÃO: EEIPSG “SÃO VICENTE DE PAULO”
CURSO: Ensino Fundamental
CONCLUSÃO: 1986.

2 – ATIVIDADES ACADÊMICAS:

D.L.A de FARIA e M.A. de Souza – “Identificação de Altos Explosivos por Espectroscopia Vibracional: Estudo Comparativo”

- Exposto na 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Química para o Desenvolvimento Sustentável e Inclusão Social, realizada de 30/05 a 02/06/2005 em Poços de Caldas – M.G.

Participação como ministrante do treinamento na técnica instrumental – *ESPECTROSCOPIA FT-IR* - com duração de 8 horas, sendo dividido em duas turmas de 20 peritos criminais federais cada, no **I – ENCONTRO DE PERITOS CRIMINAIS FEDERAIS DA ÁREA DE LABORATÓRIO** realizado na ANP (Academia Nacional de Polícia) em Brasília no período de 28 de Junho a 02 de Julho de 2004 e, também, como palestrante com o tema – *ESPECTROSCOPIA RAMAN EM IDENTIFICAÇÃO FORENSE*.

D.L.A de FARIA e M.A. de Souza – “Estudo da Variação da Temperatura no Espectro Raman do Explosivo PETN”.

- Exposto na 26ª Reunião Anual da SBQ (Sociedade Brasileira de Química)

D.L.A de FARIA and M.A. de Souza - “*Raman spectra of human skin and nail excited in the visible region*” – Journal Raman Spectroscopy, **30** 169-171 (1999)

- Exposto no 5º Simpósio de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo

3 - EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL:

03/2002 – Atual

INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Centro de Pesquisa e Instituição de Ensino Superior com
reconhecimento Acadêmico Internacional.

Mestrando em Química.

- Atuação em pesquisa sobre explosivos orgânicos na área forense, utilizando espectroscopia vibracional (**Raman e Infravermelho**).
- Colaboração com outros grupos de pesquisa, tais como, **UNICAMP, INPE, CTA** e para a empresa **Logos Química** do ramo de **papel e celulose** na elaboração de laudos de análise e pesquisa científica.
- Participação em Congressos com publicação científica em jornais de impacto internacional.
- Responsável pelo treinamento dos estagiários de iniciação científica.

01/2004 – 07/2004

CHARIS COMÉRCIO E REPRESENTAÇÃO LTDA.

Empresa representante da THERMO ELECTRON CORPORATION líder mundial no mercado de equipamentos de alta precisão para análises em laboratórios e processos industriais.

Especialista de Desenvolvimento.

- Atuação no desenvolvimento de metodologias de análises empregando as técnicas **FT-IR, FT-NIR, FT-Raman e Raman Dispersivo** para diversos segmentos industriais.
- Responsável pelo treinamento técnico da equipe de representantes comerciais, clientes e usuários sobre técnicas analíticas e manuseio dos equipamentos comercializados pela empresa.
- Ministrante de cursos, palestras e demonstrações sobre aplicações das técnicas e operação dos equipamentos.
- Elaboração de artigos para revistas especializadas para divulgação de técnicas e equipamentos.
- Participação como expositor da **FEICANA 2004** e do **I ENCONTRO DE PERITOS CRIMINAIS FEDERAIS DA ÁREA DE LABORATÓRIO**.

05/2000 – 12/2001

ANTON PAAR DO BRASIL LTDA.

Empresa representante da BÜCHI LABORTECHNIK AG, líder mundial no mercado de equipamentos e ferramentas para análises em laboratórios e processos industriais.

Especialista de Suporte e Aplicações.

- Atuação no desenvolvimento de metodologias de análises empregando técnicas de determinação de proteínas (**Kjeldahl**), de ponto de fusão, extração (**Soxhlet**) e análises por **Espectroscopia FT-NIR** para empresas de diversos segmentos industriais.
- Responsável pelo treinamento técnico da equipe de representantes comerciais, clientes e usuários sobre técnicas analíticas e manuseio dos equipamentos e pela instalação dos mesmos no ambiente de trabalho do usuário final.
- Ministrante de cursos e palestras sobre aplicações das técnicas e operação dos equipamentos.
- Elaboração de periódicos de divulgação e boletins de informação sobre os equipamentos.
- Participação como expositor da **4ª EDIÇÃO DA FEIRA ANALÍTICA DA AMÉRICA LATINA**.