

MODELAGEM DA COMBUSTÃO DA DINITRAMIDA DE AMÔNIO POR SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Rene Francisco Boschi Gonçalves*, José Atílio Fritz Fidel Rocco, Koshun Iha e Francisco Bolivar Correto Machado

Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Praça Mal. Eduardo Gomes, 50, 12228-900 São José dos Campos – SP, Brasil

Recebido em 7/4/08; aceito em 25/3/09; publicado na web em 4/8/09

AMMONIUM DINITRAMIDE COMBUSTION MODELING BY COMPUTATIONAL SIMULATION. In this work, the combustion process of ammonium dinitramide, ADN, has been modeled in two different situations: decomposition in open environment, with abundant air and decomposition in a rocket motor internal environmental conditions. The profiles of the two processes were achieved, based on molar fractions of the species that compose the products of ADN combustion. The velocity of formation and quantity of species in the open environment was bigger than the ones in the rocket motor environment, showing the effect of the different atmosphere in the reactions kinetics.

Keywords: ADN, Chemkin, combustion.

INTRODUÇÃO

A dinitramida de amônio (ADN) é objeto de pesquisa na área de química de materiais energéticos, tendo em vista sua aplicação como material oxidante alternativo ao perclorato de amônio (AP) para emprego em formulações de propelentes sólidos do tipo composto. Isto se deve à alta energia da decomposição térmica da ADN com geração de produtos de combustão não-halogenados.¹⁻³ Entre outras características, a ADN pode aumentar substancialmente o conteúdo energético dos propelentes⁴ pelo aumento do impulso específico (Isp) da formulação. O Isp é o principal parâmetro balístico de um propelente, quer seja sólido, líquido ou híbrido.⁵

Os resíduos gerados pela ADN são menos agressivos ao meio ambiente, se comparados aos resíduos de outros materiais⁶ como, por exemplo, o perclorato de amônio (AP). A ADN já é empregada em diversas formulações de propelentes,⁶ tornando-se assim um forte candidato à substituição dos sais oxidantes convencionais, tais como o nitrato de amônio, nitrato de potássio e o AP na propulsão sólida.⁷

O emprego efetivo da ADN como espécie química oxidante em formulações de propelentes e explosivos, entre outros, necessita ainda de uma investigação detalhada do comportamento de queima do material para que se maximize nestas formulações alto desempenho energético, medido principalmente pelo Isp, aliado à baixa emissão de fumaça (*smokeless*)⁸ e ao comportamento balístico do grão propelente sólido.

No processo de queima do grão propelente sólido, as informações sobre as temperaturas desenvolvidas pela chama, bem como sobre as espécies químicas presentes na região desta, são importantes para a compreensão dos mecanismos envolvidos na fase condensada, além das reações elementares presentes na chama.⁴

A dinitramida de amônio (Figura 1) é obtida por processo de amonólise de dinitraminas, formadas por nitração de uretanos, β,β -iminodipropionitrila ou nitramida, e possui alto balanço de oxigênio e alta entalpia de formação.¹ Por balanço de oxigênio compreende-se a massa de O₂ faltante ou em excesso para transformar todo o carbono, ou fonte de combustível, em CO₂ e todo o hidrogênio em H₂O dividida pela massa molar da espécie química considerada (ADN) multiplicada por 100 (%). Algumas das propriedades físico-químicas importantes da dinitramida de amônio obtidas da literatura¹⁹ são apresentadas na Tabela 1.

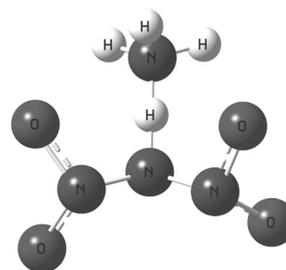


Figura 1. Fórmula estrutural da ADN

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da ADN

Propriedade	Valor
Densidade a temperatura ambiente ^a	1,81 g cm ⁻³
Temperatura de fusão ^a	91,5 °C
Massa molar ^a	124,06 g mol ⁻¹
Balanço de oxigênio ^a	+25,79%
Calor de formação ^a	-148 kJ mol ⁻¹
Calor de combustão ^a	424 kJ mol ⁻¹
Volume dos gases de explosão ^b	1084 L kg ⁻¹
Sensibilidade ao impacto ^b	4 N m
Sensibilidade à fricção ^b	64 N

^a Ref. 9; ^b Ref. 1

A decomposição térmica da dinitramida de amônio, que antecede seu processo de queima, é empregada em várias ferramentas analíticas e, conseqüentemente, seu mecanismo cinético é, a cada dia, melhor elucidado. Na obtenção de parâmetros experimentais a respeito do processo de decomposição térmica da dinitramida de amônio, análises por espectrometria de massas,¹⁰ termogravimetria,¹¹ calorimetria exploratória diferencial¹² e métodos espectroscópicos¹³ possibilitam a determinação de espécies químicas originadas no mecanismo reacional (intermediários ou não); no processo de queima, na determinação da estrutura da chama e das propriedades termodinâmicas do material, além da quantização da energia em cada passo da queima.

*e-mail: rene@ita.br

A respeito da etapa inicial do processo de decomposição da ADN, as opiniões são divergentes: uma rota seria a sublimação da ADN condensada ($ADN_c \rightarrow ADN_v$);^{14,15} uma outra, a sublimação dissociativa da ADN ($ADN_c \rightarrow NH_3^+ + HN(NO_2)_2^-$)^{16,17} considerada neste trabalho. Estudos realizados por espectrometria de massas, espectroscopia de infravermelho, termogravimetria e simulações computacionais concluíram que a velocidade de queima deste material é controlada por reações na fase condensada e sua chama apresenta uma estrutura do tipo múltipla, ou seja, de características difusivas e pré-misturadas com regiões “quentes” e “frias”.^{7,18}

Os métodos de simulação computacional podem auxiliar na compreensão de fenômenos e sistemas de diversas áreas do conhecimento científico. Possibilitam o desenvolvimento de novos modelos, aproximando desta forma os resultados teóricos dos encontrados na condição real em que ocorre o fenômeno objeto de estudo. Em simulações computacionais, os sistemas analisados podem ser modelados sob várias condições, tais como atmosferas oxidantes e temperaturas elevadas. No entanto, algumas condições de modelagem podem não ser passíveis de serem atingidas em experimentos laboratoriais.¹⁹

Nas últimas décadas, as técnicas de modelagem de combustão e ignição de materiais energéticos evoluíram enormemente,²⁰ sendo aplicadas a diversos tipos de formulações de explosivos, propelentes, geradores de gases ou pirotécnicos.²¹ Este procedimento de modelagem computacional considera efeitos como a distribuição de zonas reacionais em fases condensadas, radiação de espectros não-lineares e não-homogeneidade do propelente, para reações químicas energéticas formuladas, entre outros.²²

O principal objetivo deste trabalho constitui em determinar um modelo para a estrutura da chama da dinitramida de amônio após a etapa de decomposição térmica proposta. Ou seja, segundo a rota de sublimação dissociativa descrita anteriormente, tanto em condições ambiente, como em condições operacionais quando formulada como propelente sólido instalado na câmara de combustão de motores-foguete. Para tal, utilizaram-se técnicas cinéticas por simulação computacional como codificado no programa *Chemkin*,²³ anacronismo de *Chemical Kinetics*.

PARTE EXPERIMENTAL

Neste estudo as simulações de combustão da ADN foram realizadas utilizando-se como modelo de reator aquele onde as espécies oxidantes e combustíveis estão dispersas homoganeamente, ocorrendo combustão com chama no estado estacionário. Este modelo de reator encontra-se codificado no pacote de simulação *Chemkin*, conhecido como módulo reacional *Premix*. Desta forma, realizaram-se as variações de temperatura e de fração molar de espécies químicas presentes no processo de combustão da ADN em função da distância da superfície sólida do material, entre outras.

Todo o estudo foi modelado considerando que a decomposição térmica tem como rota a sublimação dissociativa da dinitramida de amônio em amônia e ácido dinitrâmico, segundo a reação $ADN_c \rightarrow NH_3^+ + HN(NO_2)_2^-$. Isto se deve ao fato de que o processo de combustão é precedido da etapa de decomposição térmica da ADN. O mecanismo utilizado na modelagem e composto por 152 diferentes reações elementares e seus respectivos parâmetros de Arrhenius (fator de frequência, parâmetro de correção do fator de frequência e energia de ativação), podem ser observados na Tabela 2. Este mecanismo foi derivado de um mecanismo mais geral, proposto por Korobeinichev *et al.*,⁷ que compilou os parâmetros cinéticos de dados da literatura.²⁴⁻³¹ Como afirmou, do mecanismo original de Korobeinichev *et al.*,⁷ algumas reações foram retiradas para melhor adequar às condições iniciais do modelo da presente simulação. Por exemplo, partiu-se da amônia e do ácido dinitrâmico como espécies químicas combustíveis a serem consideradas no processo de queima da ADN, visto que sua decomposição térmica ocorre a temperatura de aproximadamente 40 °C e, portanto, é encarada como fase inicial do processo, ocorrendo anteriormente à combustão destas duas substâncias na chama.

No módulo de simulação utilizado, *Premix*, correlaciona-se um perfil de temperatura desenvolvida na queima do material em função da distância de sua superfície sólida. Os dados podem ser observados na Figura 2. Este perfil foi determinado experimentalmente por Korobeinichev *et al.*⁷ a pressões de 3 e 6 atm. Porém, é possível a utilização destes dados em outras faixas de pressão porque a simulação realizada

Tabela 2. Reações elementares consideradas na decomposição térmica da ADN e seus respectivos parâmetros cinéticos de acordo com a equação de Arrhenius ($k = A T^b \exp(-E/RT)$). O fator de frequência (A) é dado em unidades de mol, cm, s e K, o parâmetro de correção do fator de frequência (b), adimensional, e a energia de ativação (E) em kJ/mol^a

Reação	A	b	E	Reação	A	b	E
$H_2 + M = H + H + M$	4,57E19	-1,40	434,72	$H_2O_2 = OH + OH$	2,95E14	0,00	202,56
$O + H_2O = OH + OH$	2,97E6	2,02	56,01	$H_2O_2 + O = OH + HO_2$	9,64E6	2,00	16,59
$O + H_2 = H + OH$	5,06E4	2,67	26,29	$H_2O_2 + H = H_2O + OH$	1,00E13	0,00	15,01
$O + O + M = O_2 + M$	6,17E15	-0,50	0,00	$H_2O_2 + H = HO_2 + H_2$	4,82E13	0,00	33,23
$H + O_2 = O + OH$	1,94E14	0,00	68,72	$H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$	1,00E12	0,00	0,00
$H + O_2 = HO_2$	4,52E13	0,00	0,00	$N + H_2 = H + NH$	1,60E14	0,00	105,09
$H + O + M = OH + M$	4,72E18	-1,00	0,00	$N + O_2 = NO + O$	6,40E09	1,00	26,25
$OH + H_2 = H_2O + H$	2,16E8	1,51	14,34	$N + OH = NO + H$	3,80E13	0,00	0,00
$OH + H + M = H_2O + M$	2,21E22	-2,00	0,00	$N + HO_2 = NH + O_2$	1,00E13	0,00	8,36
$HO_2 + O = O_2 + OH$	1,75E13	0,00	-1,66	$N + HO_2 = NO + OH$	1,00E13	0,00	8,36
$HO_2 + H = H_2 + O_2$	6,62E13	0,00	8,90	$N + NO = N_2 + O$	3,27E12	0,30	0,00
$HO_2 + H = OH + OH$	1,69E14	0,00	3,65	$N + NO_2 = NO + NO$	4,00E12	0,00	0,00
$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	1,90E16	-1,00	0,00	$N + NO_2 = N_2O + O$	5,00E12	0,00	0,00
$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	4,20E14	0,00	50,08	$N + NO_2 = N_2 + O_2$	1,00E12	0,00	0,00

Tabela 2. Continuação

Reação	A	b	E	Reação	A	b	E
$N+HNO=NH+NO$	1,00E13	0,00	8,36	$NH_2+HO_2=NH_3+O_2$	1,00E13	0,00	0,00
$N+HNO=N_2O+H$	5,00E10	0,50	12,54	$NH_2+NH_2=NH_3+NH$	5,00E13	0,00	41,80
$N+N_2O=N_2+NO$	1,00E13	0,00	83,06	$NNH+M=N_2+H+M$	1,00E14	0,00	12,54
$NO+M=N+O+M$	9,64E14	0,00	620,31	$NNH+O=N_2O+H$	1,00E14	0,00	0,00
$NO+H=HNO$	1,52E15	-0,41	0,00	$NNH+H=N_2+H_2$	1,00E14	0,00	0,00
$NO+OH=HONO$	1,99E12	-0,05	-3,01	$NNH+OH=N_2+H_2O$	5,00E13	0,00	0,00
$HO_2+NO=NO_2+OH$	2,11E12	0,00	-2,00	$NNH+NO=N_2+HNO$	5,00E13	0,00	0,00
$NO_2=NO+O$	7,60E18	-1,27	306,35	$NNH+NH=N_2+NH_2$	5,00E13	0,00	0,00
$NO_2+O=O_2+NO$	3,91E12	0,00	-0,99	$NNH+NH_2=N_2+NH_3$	5,00E13	0,00	0,00
$NO_2+O=NO_3$	1,33E13	0,00	0,00	$HNO+O_2=NO+HO_2$	1,00E13	0,00	104,50
$NO_2+H=NO+OH$	1,32E14	0,00	1,51	$HNO+O=OH+NO$	1,81E13	0,00	0,00
$NO_2+OH=HNO_3$	2,41E13	0,00	0,00	$HNO+H=H_2+NO$	1,81E13	0,00	4,15
$NO_2+NO_2=NO_3+NO$	9,64E9	0,73	87,45	$HNO+OH=H_2O+NO$	1,00E13	0,00	4,15
$NO_2+NO_2=2NO+O_2$	1,63E12	0,00	109,18	$HNO+NO=N_2O+OH$	2,00E12	0,00	108,68
$NH+M=N+H+M$	2,65E14	0,00	315,63	$HNO+NO_2=HONO+NO$	6,02E11	0,00	8,31
$NH+O_2=HNO+O$	3,89E13	0,00	74,78	$HNO+NH_2=NO+NH_3$	2,00E13	0,00	4,18
$NH+O_2=NO+OH$	7,60E10	0,00	6,40	$HNO+HNO=H_2O+N_2O$	8,51E8	0,00	12,87
$NH+O=NO+H$	5,50E13	0,00	0,00	$HONO+O=OH+NO_2$	1,20E13	0,00	24,92
$NH+O=N+OH$	3,72E13	0,00	0,00	$HONO+H=H_2+NO_2$	1,20E13	0,00	30,73
$NH+OH=HNO+H$	2,00E13	0,00	0,00	$HONO+OH=H_2O+NO_2$	1,26E10	1,00	0,56
$NH+OH=N+H_2O$	5,00E11	0,50	8,36	$N_2O+M=N_2+O+M$	1,30E11	0,00	249,17
$NH+N=N_2+H$	3,00E13	0,00	0,00	$N_2O+O=O_2+N_2$	1,00E14	0,00	117,04
$NH+NO=N_2O+H$	2,94E14	-0,40	0,00	$N_2O+O=2NO$	1,00E14	0,00	117,04
$NH+NO=N_2+OH$	2,16E13	-0,23	0,00	$N_2O+H=N_2+OH$	2,53E10	0,00	19,02
$NH+NO_2=NO+HNO$	1,00E11	0,50	16,72	$N_2O+OH=HO_2+N_2$	2,00E12	0,00	167,20
$NH+NO_2=N_2O+OH$	1,00E13	0,00	0,00	$N_2O+NO=NO_2+N_2$	1,00E14	0,00	209,00
$NH+NH=N_2+H+H$	5,10E13	0,00	0,00	$HNO_3+OH=NO_3+H_2O$	1,03E10	0,00	-5,18
$NH_2+O_2=HNO+OH$	1,78E12	0,00	62,28	$NO_2+HO_2=HONO+O_2$	4,64E11	0,00	2,00
$NH_2+O=HNO+H$	6,63E14	-0,50	0,00	$NH_3+NO_2=NH_2+HONO$	2,54E11	0,00	104,79
$NH_2+O=NH+OH$	6,75E12	0,00	0,00	$NO+NO=N_2+O_2$	1,30E14	0,00	316,13
$NH_2+H=NH+H_2$	6,92E13	0,00	15,26	$NH_3+O=H_2+HNO$	1,10E10	0,00	2,09
$NH_2+OH=NH+H_2O$	4,00E6	2,00	4,18	$NH_2+NO=N_2+OH+H$	1,08E11	0,00	-5,43
$NH_2+N=N_2+2H$	7,20E13	0,00	0,00	$NH+H_2O=HNO+H_2$	1,00E11	0,50	12,54
$NH_2+NO=NNH+OH$	9,19E22	-3,00	40,09	$NH+NO=NNH+O$	3,00E13	0,00	71,06
$NH_2+NO=N_2+H_2O$	3,40E14	-1,00	-10,88	$NO+N_2H_2=HNO+NNH$	5,00E12	0,00	41,80
$NH_2+NO=N_2O+H_2$	5,00E13	0,00	103,00	$NH_2+NO_2=H_2NO+NO$	6,56E16	-1,50	1,12
$NH_2+NO=HNO+NH$	1,00E13	0,00	167,20	$H_2NO+H=HNO+H_2$	3,00E7	2,00	8,36
$NH_2+NO_2=N_2O+H_2O$	3,28E18	-2,20	0,00	$H_2NO+H=NH_2+OH$	5,00E13	0,00	0,00
$NH_3+M=NH_2+H+M$	2,20E16	0,00	390,70	$H_2NO+M=H_2+NO+M$	7,83E27	-4,30	252,10
$NH_3+O=NH_2+OH$	9,40E6	1,94	27,00	$H_2NO+M=HNO+H+M$	1,69E32	-5,00	260,46
$NH_3+H=NH_2+H_2$	6,40E5	2,39	42,51	$H_2NO+M=H_2NO+M$	4,46E30	-3,80	237,80
$NH_3+OH=NH_2+H_2O$	2,04E6	2,04	2,37	$H_2NO+NO=HNO+HNO$	2,00E7	2,00	54,34
$NH_3+HO_2=NH_2+H_2O_2$	3,00E11	0,00	91,96	$H_2NO+NO_2=HONO+HNO$	6,00E11	0,00	8,36

Tabela 2. Continuação

Reação	A	b	E	Reação	A	b	E
$H_2NO+O=HNO+OH$	3,00E7	2,00	8,36	$N_2H_3+NH=N_2H_2+NH_2$	2,00E13	0,00	0,00
$H_2NO+O=NH_2+O_2$	4,00E13	0,00	0,00	$N_2H_3+O=N_2H_2+OH$	5,00E12	0,00	20,90
$H_2NO+OH=HNO+H_2O$	2,00E7	2,00	4,18	$N_2H_3+O=NH_2+HNO$	1,00E13	0,00	0,00
$N_2H_2+OH=H_2O+N_2+H$	2,50E12	0,00	0,00	$N_2H_3+OH=N_2H_2+H_2O$	1,00E13	0,00	4,18
$HO_2+H=O+H_2O$	3,00E13	0,00	7,19	$N_2H_3+OH=NH_3+HNO$	1,00E12	0,00	62,70
$HONO+H=HNO+OH$	5,64E10	0,90	20,77	$N_2H_4+H=N_2H_3+H_2$	1,30E13	0,00	10,45
$HONO+H=NO+H_2O$	8,13E6	1,90	16,08	$N_2H_4+NH_2=N_2H_3+NH_3$	3,90E12	0,00	6,27
$HONO+HONO=NO+NO_2+H_2O$	9,69E10	0,00	59,06	$N_2H_4+O=N_2H_2+H_2O$	8,50E13	0,00	5,02
$HONO+NH=NH_2+NO_2$	1,00E13	0,00	0,00	$N_2H_4+OH=N_2H_3+H_2O$	4,00E13	0,00	0,00
$N_2H_2+H=NNH+H_2$	5,00E13	0,00	4,18	$NH_2+HO_2=H_2NO+OH$	2,50E13	0,00	0,00
$N_2H_2+M=NNH+H+M$	5,00E16	0,00	209,00	$NH_2+NH=N_2H_2+H$	5,00E13	0,00	0,00
$N_2H_2+NH=NNH+NH_2$	1,00E13	0,00	4,18	$NH_2+NH_2=N_2H_2+H_2$	8,50E11	0,00	0,00
$N_2H_2+NH_2=NNH+NH_3$	1,00E13	0,00	4,18	$NH_3+HNO_3=H_2NO+H_2O+NO$	2,32E1	3,50	187,81
$N_2H_2+OH=NNH+H_2O$	1,00E13	0,00	4,18	$NNH=N_2+H$	1,00E6	0,00	0,00
$N_2H_2+NO=N_2O+NH_2$	3,00E12	0,00	0,00	$NO_3+H=NO_2+OH$	6,00E13	0,00	0,00
$N_2H_2+O=NH_2+NO$	1,00E13	0,00	4,18	$NO_3+HO_2=NO_2+O_2+OH$	1,50E12	0,00	0,00
$N_2H_2+O=NNH+OH$	2,00E13	0,00	4,18	$NO_3+NO_2=NO+NO_2+O_2$	4,90E10	0,00	12,29
$N_2H_3+H=NH_2+NH_2$	1,60E12	0,00	0,00	$NO_3+O=NO_2+O_2$	1,00E13	0,00	0,00
$N_2H_3+M=N_2H_2+H+M$	3,50E16	0,00	192,28	$NO_3+OH=NO_2+HO_2$	1,00E13	0,00	0,00

^a Dados cinéticos compostos da ref. 7

com os dois diferentes perfis gerou resultados semelhantes, ou seja, não houve diferenças significativas. Neste perfil, as curvas apresentam diferentes inclinações (Figura 2), indicando regiões “quentes” e “frias” na chama, ou seja, as maiores inclinações na curva representam regiões “quentes” e as menores inclinações, as regiões “frias”.

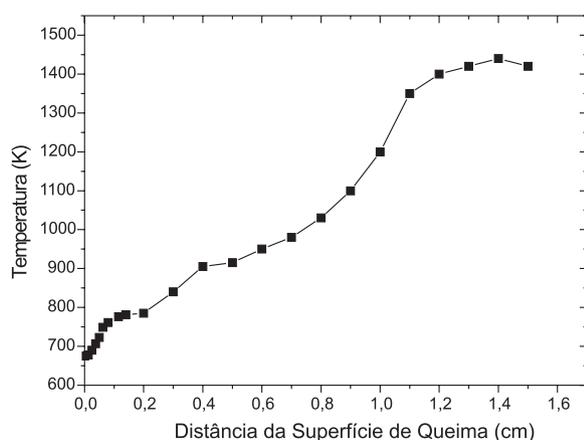


Figura 2. Perfil de temperatura da decomposição da ADN em condição formulada

Para que a modelagem se aproxime das condições reais da decomposição da ADN, as espécies químicas utilizadas (que compõem tanto os reagentes quanto os produtos do mecanismo global, assim como suas respectivas frações molares em cada situação) são aquelas recomendadas via estudos realizados por espectrometria de massas,⁷ (Tabela 3). Neste trabalho, duas diferentes condições foram abordadas

na modelagem da decomposição térmica da dinitramida de amônio: sistema em condições ambiente, ou seja, pressão de 1 atm e O_2 do ar atmosférico como fonte oxidante e sistema em condições extremas (simulação de uma câmara de combustão de um motor-foguete convencional), ou seja, pressão de 60 atm e atmosfera composta pelas espécies geradas na decomposição da própria ADN como fonte de material oxidante na queima do propelente. As considerações das condições de modelagem utilizadas são pertinentes, pois uma vez formulada como propelente, a manutenção do processo de queima do composto depende da decomposição térmica da ADN e subsequente fornecimento de espécies químicas oxidantes.

Tabela 3. Frações molares dos reagentes e produtos do mecanismo de decomposição da ADN^a

Espécies Químicas	NH_3	NO	N_2O	N_2	HNO ₃	H_2O
Fração Molar (reagentes)	0,07	0,23	0,28	0,10	0,02	0,30
Fração Molar (produtos)	0,08	0,19	0,24	0,08	0,08	0,33

^a Dados obtidos da ref. 7

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No caso da simulação em condições ambiente, as frações molares das espécies reagentes sofreram um decaimento considerável em função da distância da superfície da ADN (Figura 3), enquanto

houve um aumento nas frações molares das espécies que compõem o produto da decomposição (Figura 4). Este comportamento, como esperado, é função do conhecimento da espontaneidade da reação global de decomposição da ADN; em situação onde não há qualquer tipo de influência externa ou condição extraordinária, a concentração dos produtos (neste caso expressa em termos de fração molar) tende normalmente a se elevar linearmente, enquanto os reagentes sofrem um decaimento também aproximadamente linear.

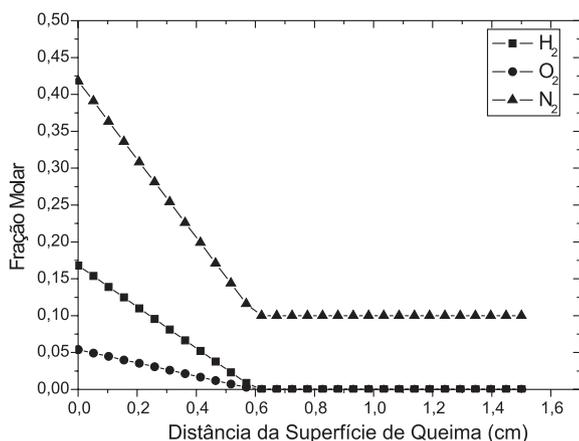


Figura 3. Frações molares das espécies reagentes na chama da ADN (condições ambiente)

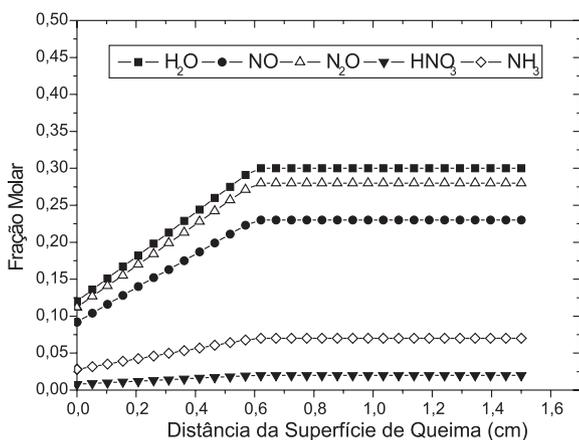


Figura 4. Frações molares dos produtos de combustão na chama da ADN (condições ambiente)

Como pode ser observado na Figura 5, na simulação da decomposição térmica da dinitramida de amônio em condições semelhantes às observadas em um motor-foguete, as frações molares de algumas espécies químicas sofrem aumento, enquanto outras decaem. Este comportamento é devido ao mecanismo proposto para a decomposição da ADN, ao sistema sem fornecimento do O_2 do ar atmosférico e à alta pressão a que o material está sendo submetido; a certa distância da superfície de queima as variações cessam e as frações molares mantêm-se constantes. Como afirmado anteriormente, a chama originária da combustão da dinitramida de amônio apresenta uma estrutura múltipla. Neste tipo de estrutura observa-se, a partir de certa distância, a presença de regiões “frias”, onde ocorre diminuição considerável na velocidade das reações químicas.

É interessante ressaltar que nesse caso não existe uma atmosfera de ar presente; os produtos da decomposição inicial da ADN compõem a atmosfera, ou seja, pela ocorrência da reação em um ambiente

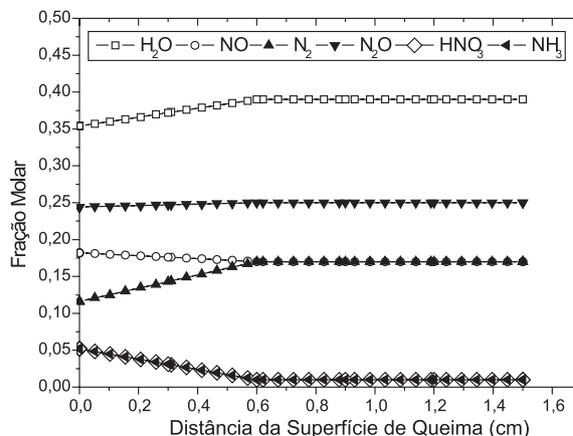


Figura 5. Simulação da decomposição da ADN em um motor-foguete

fechado, não existe fornecimento constante de ar, então os próprios átomos de oxigênio presentes na molécula são utilizados como fonte oxidante no processo de combustão. Esta fonte oxidante é originária da decomposição inicial da dinitramida de amônio.

A comparação desta modelagem da ADN em câmara de combustão de motores-foguete pode ser comparada com os resultados experimentais obtidos por Korobeinichev *et al.*⁷ (Figura 6). Pode-se notar que, em comparação com a Figura 5, o comportamento observado é muito semelhante, demonstrando que mesmo com a utilização de um mecanismo reduzido e um perfil de temperaturas teórico, a simulação apresenta resultados muito próximos da condição real.

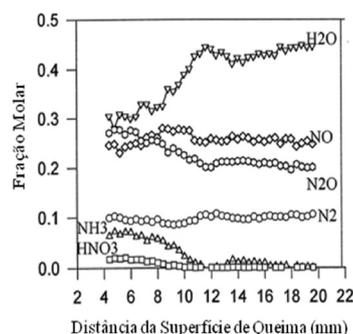


Figura 6. Resultados experimentais da decomposição térmica da ADN, reproduzidos da ref. 7, com permissão da Elsevier

A diferença de comportamento entre os dois sistemas simulados é devida, principalmente, à diferença de atmosfera entre os sistemas; no caso da atmosfera de ar, em função da alta concentração de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, as reações de formação dos produtos foram aceleradas, gerando rapidamente as espécies que compõem o produto da decomposição, em detrimento das reações de decomposição dos mesmos. Na atmosfera composta unicamente pelas espécies químicas geradas a partir da decomposição inicial da ADN, há certo balanço entre as reações de geração e decomposição de produtos e, portanto, há menor taxa de formação/decaimento das espécies em função da distância da superfície de queima, até atingir o equilíbrio.

Todas as simulações realizadas levaram em conta as substâncias e reações presentes na fase gasosa, considerando que o mecanismo de decomposição nessa fase é bem conhecido, em função das diversas técnicas de análise às quais a ADN foi submetida. É possível a comparação dos resultados obtidos em condições de motores-foguete com experimentos e diferentes modelagens encontradas na literatura.⁷ Observa-se claramente o comportamento semelhante das espécies

químicas em relação à distância da superfície sólida e na chama gerada pela decomposição do material, ou seja, quando submetidas a altas pressões, as frações molares das espécies geradas pela decomposição da ADN sofrem variações menores que em sistema aberto, com livre fornecimento de oxigênio.

CONCLUSÃO

O processo de queima a partir dos produtos de decomposição térmica da dinitramida de amônio foi simulado em duas situações distintas, em ambiente aberto e em sistema fechado. Estas simulações foram realizadas utilizando um modelo de reator onde as espécies oxidantes e combustíveis estão dispersas homogeneamente ocorrendo combustão com chama no estado estacionário, módulo *Premix* do código de simulação computacional *Chemkin*.

Com as reações envolvidas no mecanismo proposto de cada situação, observou-se maior formação (concentração) das espécies químicas componentes do produto da combustão em ambiente aberto, com livre fornecimento de ar, fonte de O_2 , do que observadas no sistema fechado, ou seja, na câmara de combustão de um motor-foguete. Esta constatação pode ser atribuída à alta capacidade oxidante da atmosfera ambiente (fonte de oxigênio), em relação à atmosfera do sistema que simula as condições observadas em um motor-foguete. Apesar da alta pressão que se desenvolve na câmara de combustão durante o processo de queima, sua atmosfera é composta unicamente dos produtos da decomposição térmica da ADN, apresentando um poder oxidante muito menor e conseqüentemente diminuindo a fonte de material oxidante no processo de queima do grão propelente sólido. Entretanto, a forma de geração das espécies químicas oxidantes a partir da queima da ADN (analisada em função da inclinação da curva de fração molar em função da distância da superfície sólida de cada espécie química componente do sistema) é muito mais intensa neste tipo de sistema e a queima ocorre mesmo sem fonte oxidante externa, no caso o ar atmosférico. Desta forma, os produtos da queima da ADN, na verdade a partir dos produtos de sua decomposição térmica, são a fonte de material oxidante que irá se combinar com as espécies químicas combustíveis da formulação do propelente sólido durante o funcionamento do motor.

O perfil da chama originária da combustão da ADN foi modelado, apresentando as diferentes regiões de temperatura e a variação das frações molares das espécies químicas, geradas pela queima do material. Os resultados permitem supor que a ADN é uma fonte alternativa viável como material oxidante nas formulações de propelente sólido compósito.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, ao CNPq e à FAPESP pelos apoios financeiros concedidos.

REFERÊNCIAS

- Meyer, R.; Köhler, J.; Homburg, A.; *Explosives*, 5th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- Tanaka, M.; Beckstead, M. W.; *32nd AIAA Joint Propulsion Conference and Exhibit*, Lake Buena Vista, Estados Unidos, 1996.
- Korobeinichev, O.; Ermolin, N.; Chernov, A.; Emel' Yanov, I.; *26th AIAA Joint Propulsion Conference*, Orlando, Estados Unidos, 1990.
- Weiser, V.; Eisenreich, N.; Kelzenbeng, S.; Eckl, W.; *37th AIAA/ASME/SAE/ASEE JPC Conference and Exhibit*, Salt Lake City, Estados Unidos, 2001.
- Gejji, S. P.; Talawar, M. B.; Mukundan, T.; Kurian, E. M.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *A134*, 36.
- Gross, M.; *Tese de Doutorado*, Brigham Young University, Estados Unidos, 2007.
- Korobeinichev, O. P.; Bolshova, T. A.; Paletsky, A. A.; *Combust. Flame* **2001**, *126*, 1516.
- Andrade, J.; Frutuoso, A. G.; Iha, K.; Rocco, J. A. F. F.; Bezerra, E. M.; Matos, J. R.; Suárez-Iha, M. E. V.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 301.
- Wingborg, N.; *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1582.
- Korobeinichev, O. P.; Kuibida, L. V.; Paletsky, A. A.; Shmakov, A. G.; *36th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit*, Reno, Estados Unidos, 1998.
- Yang, R.; Thakre, P.; Yang, V.; *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **2005**, *41*, 657.
- Oxley, J. C.; Smith, J. L.; Rogers, Z. E.; Coburn, M. D.; *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5646.
- Korobeinichev, O. P.; Kuibida, L. V.; Paletsky, A. A.; Shmakov, A. G.; *J. Propulsion and Power* **1998**, *14*, 991.
- Ermolin, N. E.; *Combustion, Explosion and Shock Waves* **2004**, *40*, 92.
- Ermolin, N. E.; *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **2007**, *43*, 549.
- Fetherolf, B. L.; Litzinger, T. A.; *Combust. Flame* **1998**, *114*, 515.
- Chakravarthy, S. R.; Freeman, J. M.; Price, E. W.; Sigman, R. K.; *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2004**, *29*, 220.
- Korobeinichev, O. P.; Paletsky, A. A.; Tereschenko A. G.; Volkov, E. N.; *Proceedings of the Combustion Institute* **2002**, *29*, 2955.
- Vashishta, P.; Kalia, R. K.; Nakano, A.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3727.
- Beckstead, M. W.; *Recent Progress in Modeling Solid Propellant Combustion*, 2005.
- Beckstead, M. W.; Puduppakkam, K.; Thakre, P.; Yang, V.; *Progress in Energy and Combustion Science* **2007**, *33*, 497.
- Erikson, W. W.; Beckstead, M. W.; *Modeling unsteady monopropellant combustion with full chemical kinetics* 1997, AIAA.
- Coltrin, M. E.; Kee, R. J.; Evans, G. H.; Meeks, E.; Rupley, F. M.; Grcar, J. F.; *A Fortran Program for Modeling One-Dimensional Rotating-Disk/Stagnation Flow Chemical Vapor Deposition Reactors*, 1991, Sandia Report.
- Park, J.; Lin, M.; *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 5.
- Tsang, W.; Hampson, J.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, *15*, 1087.
- Miller, J.; Bowman, C.; *Prog. Energy Combust. Sci.* **1989**, *15*, 287.
- Park, J.; Chakraborty, D.; Lin, M. C.; *Twenty-Seventh International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute: Pittsburgh, 1998.
- Kondrat'ev, V.; *Gas Phase Reaction Rate Constants*, Nauka: Moscow, 1970.
- Engleman, V.; *Survey and Evaluation of Kinetic Data on Reactions in Methane/Air Combustion*, Washington, 1976.
- Zaslanko, I.; Tereza, A. M.; Kulish, O. N.; Zheldakov, D. Y.; *Khim. Fiz.* **1992** *11*, 1491.
- Hsu, C.-C.; Boughton, J. W.; Mebel, A. M.; Lin, M. C.; *4th Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion*, Challenges in Combustion and Propellants/100 Years after Nobel, Stockholm, Sweden, 1996.