



DESENVOLVIMENTO DE PROPELENTES COMPÓSITOS COM BASE EM POLÍMEROS DERIVADOS DO ÁCIDO SUCCÍNICO

Nicolis Amaral de Araujo

Rio de Janeiro
Dezembro de 2022

DESENVOLVIMENTO DE PROPELENTES COMPÓSITOS COM BASE EM POLÍMEROS DERIVADOS DO ÁCIDO SUCCÍNICO

Nicolis Amaral de Araujo

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Antonio Luís dos Santos Lima

Rio de Janeiro
Dezembro de 2022

DESENVOLVIMENTO DE PROPELENTES COMPÓSITOS COM BASE EM
POLÍMEROS DERIVADOS DO ÁCIDO SUCCÍNICO

Nicolis Amaral de Araujo

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTORA EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Antonio Luís dos Santos Lima, D. Sc.

Prof. Marcio Nele de Souza, D. Sc.

Prof^a. Rosana Lopes Lima Fialho, D. Sc.

Maurício Ferrapontoff Lemos, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
DEZEMBRO DE 2022

Araujo, Nicolis Amaral de

Desenvolvimento de Propelentes Compósitos com base em Polímeros Derivados do Ácido Succínico / Nicolis Amaral de Araujo. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2022.

XIX, 296 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Antonio Luís dos Santos Lima

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2022.

Referências Bibliográficas: p. 147 - 160.

1. Poliésteres. 2. Ácido Succínico. 3. Propelentes.

I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

A meus pais: Ana e Agnaldo
A minha irmã: Nayara
A meu grande companheiro: Fluke

AGRADECIMENTOS

A meus pais, Ana e Agnaldo, que me educaram e que sempre estiveram dispostos a me apoiar em todos os momentos.

A minha irmã, Nayara, que sempre esteve ao lado dos meus pais, cuidando e auxiliando em quaisquer problemas.

A Fluke, pela companhia e pelas alegrias diárias diante dos desafios.

A meus orientadores, José Carlos Costa da Silva Pinto, por seu conhecimento, paciência, amizade e acompanhamento ao longo de grande parte da minha trajetória acadêmica, com o poder de me mostrar sempre que as dificuldades poderiam ser facilmente resolvidas; Antonio Luis dos Santos Lima, por sempre transformar qualquer reunião em algo descontraído e agradável, por todo o conhecimento, confiança, parceria e amizade na minha trajetória acadêmica desde o IME.

Ao colaborador e grande amigo Cel Julio Soares, *in memoriam*, por todo o conhecimento passado, por sempre me estimular a seguir diante dos desafios e pela companhia nos testes de bancada.

A Luciana Dutra e Rafael Coelho, por todo apoio fornecido na fase inicial do projeto e por todas as vezes que estiveram disponíveis para conversar sobre o desenvolvimento do trabalho e fornecer sugestões.

A João, meu querido IC, sempre tão disposto, por todo apoio durante as reações e caracterizações.

A Ricardo e Vanessa, que forneceram suporte na montagem do aparato experimental e na resolução de diversas questões relativas à manutenção de equipamentos.

Às técnicas, Camila e Nathalie, que ao longo do ano realizaram dezenas de análises em diversos tipos de equipamentos do Laboratório de Engenharia de Polimerização (ENGEPOL).

Ao Major Roberto, que não só permitiu a utilização do equipamento MALDI TOF do Centro Tecnológico do Exército (CETEX), como também forneceu todo suporte necessário para que as análises fossem realizadas em tempo hábil.

A Mauricio, por disponibilizar acesso pleno ao Instituto de Pesquisas Químicas da Marinha (IPqM), permitindo a realização de várias caracterizações.

A AVIBRAS, em especial a Fábio e Gustavo, que estiveram sempre abertos para as diversas conversas, ensinamentos e apresentações dos resultados ao longo do desenvolvimento do trabalho, e por permitirem a visita à empresa, que foi muito gratificante para o conhecimento da área industrial da linha de pesquisa em prática.

À equipe Minerva Rockets da URFJ, por todas as conversas, trocas de conhecimento e parcerias em visitas técnicas que permitiram agregar parte do conhecimento para esta tese.

À TOCO, principalmente a Carol e Claudio, pelo auxílio prestado durante a realização dos estudos pelo Doutorado Acadêmico de Inovação (DAI).

Ao grupo de estudos de ACV do ENGEPOL, formado pela Alessandra, Prof. Zé, Debora Vaz, Laura, Rafael e Luciana, por todo o apoio perante os desafios dos estudos a serem desenvolvidos para a TOCO.

Aos companheiros de laboratório do I-140, Lys, Jessica, Stephanie, Marcos, Carla, Naiara, Laura, Mateus, Ana, Marcel e Thiago Marinho, por todos os momentos de descontração, amizade e por fazerem a distância de casa por muitos momentos parecer inexistentes.

A Firjan pela colaboração na etapa final da defesa, em especial a Karol, Thiago, André, Luiz, Camila, Leandro, por toda confiança.

A meus amigos de toda a vida que se fazem sempre presentes, independentemente das variáveis tempo e espaço, que me estimularam a continuar todas as vezes que as vontades de desistir apareceram: Raphael, Ivanline, Rosy, Ruba, Tassio, Priscilla, Seif, Tio Lucio, Tia Vania, Sol, Jack, Erica, Paulinha, Tilisco, Vinicius Moraes, Walber, Douglas, Jennifer, Luana, Carol, Filipe, Vinicius Masquetti, Nina, Ricardo Medronho, Jhon, Anamarta, Diego Altieri, Marcos, Masoud, Amanda, Leo, Sergio, Alix (Migão), Clark e Paula.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro no desenvolvimento deste projeto.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários
para a obtenção do grau de Doutora em Ciências (D.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE PROPELENTES COMPÓSITOS COM BASE EM
POLÍMEROS DERIVADOS DO ÁCIDO SUCCÍNICO

Nicolis Amaral de Araujo

Dezembro/2022

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Antonio Luís dos Santos Lima

Programa: Engenharia Química

Propelentes compósitos são materiais formados por mistura de oxidante, combustível e aditivos com o objetivo de que seja queimado, gerando gases e provocando o movimento de todo o conjunto propulsor que o contém. O combustível utilizado neste tipo de propelente é geralmente um ligante polimérico rico em carbono e hidrogênio. Neste contexto, o presente estudo busca o desenvolvimento de ligantes poliméricos derivados do ácido succínico e produzidos por meio de reações de esterificação/transesterificação com álcoois para a produção de propelentes. Objetivando a obtenção de materiais ambientalmente mais limpos, os álcoois utilizados nas polimerizações foram o etilenoglicol, o dietilenoglicol, o 1,4-butanodiol e o glicerol, já que todos esses monômeros podem ser obtidos por fontes renováveis. Os pré-polímeros foram inicialmente sintetizados por policondensação em massa ou policondensação em suspensão, usando diferentes meios de dispersão. Em seguida, foram feitas modificações das cadeias com carbamato de etila. Por fim, para a preparação dos propelentes foi necessário realizar a etapa de cura dos materiais utilizando o diisocianato MDI (difênil metano diisocianato) como ligante, ocorrendo assim a extensão das cadeias poliméricas. Os materiais obtidos foram misturados com o oxidante AP (perclorato de amônio) e usados em ensaios de combustão. Os materiais foram ainda caracterizados em todas as

etapas. Os resultados obtidos mostraram que os novos propelentes apresentam resultados competitivos, quando comparados com propelentes comerciais, apresentando altos calores de combustão. Por exemplo o poli (succinato de etileno) (PES) modificado com glicerol apresentou calor de combustão de 5613,5 cal/g, quando comparado a calores de combustão de 3014 cal/g para propelente comercial composto preparado à base de polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH).

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEVELOPMENT OF COMPOSITE PROPELLENTS BASED ON POLYMERS
DERIVED FROM SUCCINIC ACID

Nicolis Amaral de Araujo

December/2022

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Antonio Luís dos Santos Lima

Department: Chemical Engineering

Composite propellants are materials that contain oxidant, fuel and additives and intended for burning, in order to generate gases and cause the movement of the propellant assembly that contains it. The fuel used in this type of propellant normally comprises a polymeric binder that is rich in carbon and hydrogen. In this context, the present study aimed to develop polymeric binders derived from succinic acid and prepared through sequential esterification with alcohols and transesterification reactions for manufacture of propellants. In order to obtain environmentally cleaner materials, the alcohols used in the polymerization trials were ethylene glycol, diethylene glycol, 1,4-butanediol and glycerol, which can be obtained from renewable sources. The pre-polymers were synthesized by bulk and suspension polycondensation reactions performed in different dispersion media, resulting in different materials. Then the polymer chains were modified through reaction with ethyl carbamate. Finally, the polymer materials were cured with the MDI (diphenyl methane diisocyanate), used to extend the polymer chains, and mixed with the oxidant AP (ammonium perchlorate). The obtained materials were characterized in all intermediate process steps. The obtained results indicated that the new produced propellants could provide very encouraging performances when compared to commercially available materials. For instance, the combustion heat of propellants based

on poly(ethylene succinate) (PES) and copolymerized with glycerol was equal to 5613.5 cal/g, while the combustion heat of a commercial propellant based on hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) was equal to 3014 cal/g.

ÍNDICE

1.	Introdução	1
1.1.	Originalidade	3
1.2.	Estrutura do Documento	4
2.	Fundamentos Básicos	6
2.1.	Propulsores	6
2.2.	Propelentes Sólidos	9
2.2.1.	Tipos de Propelentes Sólidos	10
2.2.2.	Propelentes Compósitos	11
2.2.3.	Componentes dos Propelentes Compósitos	12
2.3.	Aspectos Históricos sobre Polímeros Aplicados a Propelentes	15
2.4.	Matrizes Plásticas	19
2.4.1.	Conceitos Básicos sobre Polímeros	19
2.4.2.	Monômeros Renováveis	21
2.4.2.1.	Ácido Succínico	21
2.4.2.2.	Álcoois	22
2.4.2.3.	Glicerol	26
2.5.	Processo de Polimerização por Policondensação	27
2.5.1.	Policondensação em Massa	27
2.5.2.	Policondensação em Suspensão	28
2.6.	Aspectos Básicos da Modelagem dos Sistemas Investigados	29
2.7.	Considerações Finais	31
3.	Objetivo	32
3.1.	Objetivos Específicos	32
4.	Metodologia	34
4.1.	Materiais	34
4.1.1.	Reagentes	34
4.1.2.	Gases	36
4.2.	Metodologia para Síntese da Matriz Polimérica	36
4.2.1.	Unidade Experimental	36
4.2.2.	Condições Operacionais	38
4.2.2.1.	Policondensação em Massa	44
4.2.2.2.	Policondensação em Suspensão	44
4.3.	Metodologia para Síntese da Matriz Poliuretânica	46
4.4.	Metodologia para Preparo dos Propelentes	49

4.5.	Caracterizações dos Polímeros	51
4.5.1.	Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	51
4.5.2.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	52
4.5.3.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	52
4.5.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
4.5.5.	Microscopia Óptica	53
4.5.6.	Distribuição de Tamanhos de Partículas	53
4.5.7.	Ionização por Dessorção a Laser Assistida por Matriz – Tempo de Voo Acoplada a Espectrometria de Massas (MALDI TOF MS)	54
4.5.8.	Determinação do Teor de Água	55
4.5.9.	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	55
4.5.10.	Caracterização dos Óleos	56
4.5.10.1.	Tensão Superficial e Interfacial	56
4.5.10.2.	Densidade e Viscosidade	57
4.5.11.	Caracterizações dos Propelentes	57
4.5.11.1.	Calorimetria	57
5.	Resultados e Discussões	59
5.1.	Polímeros por Policondensação em Suspensão	59
5.1.1.	Aspectos Gerais dos Pré-Polímeros Produzidos	59
5.1.2.	Caracterização dos Óleos Vegetais Utilizados como Meios Dispersantes	64
5.1.2.1.	Densidade e Viscosidade	67
5.1.2.2.	Termogramas de TGA dos Óleos Vegetais	67
5.1.2.3.	Tensão Superficial e Tensão Interfacial	68
5.1.2.4.	Análises de FTIR dos Óleos	71
5.1.3.	Conversão e Análises de Karl Fisher	76
5.1.4.1.	Análises de GPC e de MALDI TOF MS	85
5.1.4.2.	Análises de FTIR dos Polímeros	94
5.1.4.3.	Análises de DTP e MEV dos Polímeros	100
5.1.4.4.	Análises de Tensão Superficial e Interfacial	107
5.1.4.5.	Análises de DSC dos Polímeros	114
5.1.4.6.	Análises de TGA e DTA dos Polímeros	117
5.2.	Caracterização dos Polímeros Produzidos em Massa	119
5.2.1.	Análises de FTIR dos Polímeros	120
5.2.2.	Análises de GPC e MALDI TOF MS	123
5.2.3.	Análises de DSC dos Polímeros	127
5.2.4.	Análises de TGA e DTA dos Polímeros	127
5.2.5.	Comentários Adicionais sobre os Polímeros Produzidos em Massa	129

5.3. Extensão de Cadeia e Formulação de Propelentes	129
5.3.1. Caracterizações dos Componentes	130
5.3.2. Caracterização dos Propelentes	134
6. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	144
7. Referências Bibliográficas	147
APÊNDICE A	161
APÊNDICE B	184
APÊNDICE C	195
APÊNDICE D	204
APÊNDICE E	214
APÊNDICE F	223
APÊNDICE G	238
APÊNDICE H	253
APÊNDICE I	256

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Seção transversal de um propulsor (Fonte: BALDISSERA <i>et al.</i> , 2016).	9
Figura 2.2. Figura esquemática de uma tubeira, demonstrando o aumento da velocidade de saída do	
Figura 2-1. Seção transversal de um propulsor (fonte: BALDISSERA <i>et al.</i> , 2016).....	6
Figura 2-2. Representação esquemática de uma tubeira, mostrando o aumento da velocidade de saída dos gases de combustão na direção do fluxo, com a diminuição da temperatura e da pressão (Fonte: MAHLER, 2014).....	7
Figura 2-3. Diagrama de contornos de sucessivas superfícies de frente de queima (Fonte: SUTTON, 2001).	8
Figura 2-4. Modelos característicos de geometria do grão do propelente para queima radial (FONTE: SUTTON, 2001).....	8
Figura 2-5. Modelos característicos de geometria do grão propelente para queima longitudinal e radial (Fonte: SUTTON, 2001).	9
Figura 2-6. Evolução dos propelentes (Fonte: ASTRONAUTIX, 2018).....	17
Figura 2-7. Representação esquemática da reação entre o ácido succínico e um diálcool (1,4-butanodiol) para a síntese de um poliéster.....	30
Figura 4-1. Unidade experimental usada para síntese dos materiais investigados.....	37
Figura 4-2. Mecanismo esquemático da reação de esterificação.....	39
Figura 4-3. Mecanismo esquemático da reação de transesterificação.....	39
Figura 4-4. Controlador da temperatura no meio reacional.....	40
Figura 4-5. Impelidores utilizados para agitar os reatores de polimerização: (a) policondensação em massa; e (b) policondensação em suspensão.	43
Figura 4-6. Representação esquemática da unidade de polimerização em massa (Fonte: DUTRA, 2014).	44
Figura 4-7. Representação esquemática da unidade de polimerização em suspensão (Fonte: DUTRA, 2014).	45
Figura 4-8. Esquema ilustrativo da reação de formação da cadeia poliuretânica (IONESCU, 2005).	46
Figura 4-9. Esquema ilustrativo da reação entre o grupo isocianato e uretano (IONESCU, 2005).	47
Figura 4-10. Esquema ilustrativo da reação de formação do grupo poliuretânico (IONESCU, 2005).	47
Figura 4-11. O efeito da razão molar $[-NCO] / [OH]$ sobre a massa molar média dos poliuretanos obtidos (IONESCU, 2005).....	49
Figura 4-12. Esquema ilustrativo da reação de queima dos componentes do propelente.	50
Figura 4-13. Tensiômetro Sigma 70 usado para realização das análises de tensão superficial e interfacial.	57
Figura 5-1. Ilustração do produto final da polimerização em suspensão, antes (a) e após (b) a lavagem com acetona.	59
Figura 5-2. Polímero sintetizado e disperso em acetona.	60
Figura 5-3. Processo da limpeza do pré-polímero por meio da filtração à vácuo.	60
Figura 5-4. Micrografias de partículas de PES produzidas em óleo de soja como meio de suspensão.	61
Figura 5-5. Micrografias de partículas de copolímeros de PES com glicerol produzidas em óleo de soja como meio de suspensão.	62

Figura 5-6. Banho de resfriamento usado para fazer o <i>quenching</i> com nitrogênio líquido.....	63
Figura 5-7. Fotografias do PES sintetizado por policondensação em massa (à esquerda) e o PES sintetizado por policondensação em suspensão (à direita).	64
Figura 5-8. Óleos vegetais comerciais utilizados como meios de suspensão.....	65
Figura 5-9. Termogramas de TGA dos óleos utilizados como meios de dispersão.	68
Figura 5-10. Espectros de FTIR dos óleos utilizados como meio de suspensão.	71
Figura 5-11. Espectro de FTIR do óleo de soja.	72
Figura 5-12. Espectro de FTIR do óleo de girassol.	73
Figura 5-13. Espectro de FTIR do óleo de canola.	73
Figura 5-14. Espectro de FTIR do óleo de milho.	74
Figura 5-15. Espectros de correlação de FTIR para todos os pares de óleos utilizados como meios de dispersão.	75
Figura 5-16. Recolhimento de condensado resultante da policondensação de ácido succínico e etilenoglicol em diferentes meios de dispersão.	76
Figura 5-17. Recolhimento de condensado resultante da policondensação de ácido succínico e etilenoglicol com glicerol em diferentes meios de dispersão.	77
Figura 5-18. Recolhimento de condensado resultante da policondensação de ácido succínico e 1,4-butanodiol em diferentes meios de dispersão.	78
Figura 5-19. Recolhimento de condensado resultante da policondensação de ácido succínico e 1,4-butanodiol com glicerol em diferentes meios de dispersão.....	78
Figura 5-20. Percentual mássico de água no condensado resultante da policondensação de ácido succínico e etilenoglicol em diferentes meios de dispersão.....	79
Figura 5-21. Percentual mássico de água no condensado resultante da policondensação de ácido succínico e etilenoglicol com glicerol em diferentes meios de dispersão.....	80
Figura 5-22. Percentual mássico de água no condensado resultante da policondensação de ácido succínico e 1,4-butanodiol em diferentes meios de dispersão.	81
Figura 5-23. Percentual mássico de água no condensado resultante da policondensação de ácido succínico e 1,4-butanodiol com glicerol em diferentes meios de dispersão. ...	81
Figura 5-24. Conversão versus pontos durante a coleta para polimerização dos PES... 83	83
Figura 5-25. Conversão versus pontos durante a coleta para polimerização dos PES com Glicerol.	83
Figura 5-26. Conversão versus pontos durante a coleta para polimerização dos PBS... 84	84
Figura 5-27. Conversão versus pontos durante a coleta para polimerização dos PBS com Glicerol.	84
Figura 5-28. Tamanhos médios de cadeia como função da conversão do monômero limitante para diferentes frações de excesso do reagente não limitante.	87
Figura 5-29. Espectro de MALDI TOF de amostra de PES produzida em óleo de soja. 89	89
Figura 5-30. Espectro de MALDI TOF de amostra de PES produzida com glicerol em óleo de canola.	90
Figura 5-31. Espectro de MALDI TOF de amostra de PBS produzida em óleo de canola.	92
Figura 5-32. Espectro de MALDI TOF de amostra de PBS produzida com glicerol em óleo de girassol.	93
Figura 5-33. Espectros de FTIR de amostras de PES preparadas na ausência e presença do glicerol em óleo de soja.	94
Figura 5-34. Espectros de FTIR de amostras de PES preparadas na ausência e presença do glicerol em óleo de girassol.	95
Figura 5-35. Espectros de FTIR de amostras de PES preparadas na ausência e presença do glicerol em óleo de milho.	95

Figura 5-36. Espectros de FTIR de amostras de PES preparadas na ausência e presença do glicerol em óleo de canola.	96
Figura 5-37. Espectros de FTIR de amostras de PES preparadas na ausência do glicerol em diferentes óleos.	97
Figura 5-38. Espectros de FTIR de amostras de PES preparadas na presença do glicerol em diferentes óleos.	97
Figura 5-39. Espectros de FTIR de amostras de PBS preparadas na ausência e presença do glicerol em óleo de soja.	98
Figura 5-40. Espectros de FTIR de amostras de PBS preparadas na ausência e presença do glicerol em óleo de girassol.	99
Figura 5-41. Espectros de FTIR de amostras de PBS preparadas na ausência e presença do glicerol em óleo de milho.	99
Figura 5-42. Espectros de FTIR de amostras de PBS preparadas na ausência e presença do glicerol em óleo de canola.	100
Figura 5-43. Micrografia de MEV de partículas de PES sintetizadas em óleo de girassol.	104
Figura 5-44. Micrografia de MEV de partícula de PES sintetizada em óleo de soja. ..	105
Figura 5-45. Micrografias de MEV de partículas de PES sintetizadas em óleo de canola.	105
Figura 5-46. Micrografias de MEV de partículas de PES sintetizadas em óleo de milho.	106
Figura 5-47. Micrografias de MEV de partículas de PBS sintetizadas em óleo de girassol.	106
Figura 5-48. Evolução de tensão superficial de diferentes óleos vegetais na presença de Span80 a 25 °C.	108
Figura 5-49. Evolução da tensão interfacial entre glicerol e diferentes óleos vegetais a 25 °C.	109
Figura 5-50. Evolução da tensão superficial do glicerol na presença de Span80 a 25 °C.	109
Figura 5-51. Evolução da tensão interfacial entre etilenoglicol e diferentes óleos vegetais a 25 °C.	110
Figura 5-52. Evolução da tensão interfacial entre 1,4-butanodiol e diferentes óleos vegetais a 25 °C.	111
Figura 5-53. Evolução da tensão interfacial entre etilenoglicol e diferentes óleos vegetais na presença de Span80 a 25 °C.	112
Figura 5-54. Evolução da tensão interfacial entre 1,4-butanodiol e diferentes óleos vegetais na presença de Span80 a 25 °C.	112
Figura 5-55. Evolução das tensões superficiais e interfaciais de diferentes sistemas dispersos a 25 °C.	113
Figura 5-56. Evolução das tensões superficiais e interfaciais de diferentes sistemas dispersos a 25 °C. (Zoom da Figura 5.52.)	114
Figura 5-57. Valores de Tg como função dos valores de Mw para as amostras de PES e PBS analisadas.	117
Figura 5-58. Termogramas de DTA de amostras de PES produzidas em suspensão em diferentes óleos vegetais.	118
Figura 5-59. Termogramas de DTA de amostras de PES produzidas em suspensão na presença e ausência de glicerol óleo vegetal de canola.	118
Figura 5-60. Espectros de FTIR de amostras de PES produzidas na presença e ausência de glicerol por policondensação em massa.	121

Figura 5-61. Espectros de FTIR de amostras de PBS produzidas na presença e ausência de glicerol por policondensação em massa.	121
Figura 5-62. Espectros de FTIR de amostras de PDES produzidas na presença e ausência de glicerol por policondensação em massa.	122
Figura 5-63. Espectros de FTIR de amostras de PES produzidas em suspensão e em massa, na presença e ausência de glicerol.	122
Figura 5-64. Diagrama de MALDI TOF de amostra de PDES produzida em massa...	125
Figura 5-65. Diagrama de MALDI TOF de amostra de PDES produzida em massa na presença de glicerol.	126
Figura 5-66. Termogramas de TGA de amostras de PES produzidas na presença e ausência de glicerol por polimerização em massa.	128
Figura 5-67. Termogramas de DTA de amostras de PES produzidas por polimerização em massa e por polimerização em suspensão com diferentes óleos vegetais.	128
Figura 5-68. Espectro de FTIR do carbamato de etila utilizado nas reações.	131
Figura 5-69. Espectro de FTIR do MDI utilizado nas reações.	131
Figura 5-70. Termogramas de TGA do perclorato de amônio com diferentes tamanhos médios de partícula (μm).	132
Figura 5-71. Micrografia de MEV de partículas de perclorato de amônio.	133
Figura 5-72. Micrografia de MEV da superfície de uma partícula de perclorato de amônio.	133
Figura 5-73. Propelentes preparados e vedados para armazenamento.	135
Figura 5-74. Preparação da amostra para análise do calor de combustão no calorímetro.	138
Figura 5-75. Ilustração do estado típico da célula de medida do calorímetro após o término da análise.	142
Figura 5-76. Ilustração do estado típico da tampa da célula de medida do calorímetro após o término da análise.	143
Figura A.0-1. Espectro de MALDI TOF do PES – soja.	162
Figura A.0-2. Espectro de MALDI TOF do PES – milho.	163
Figura A.0-3. Espectro de MALDI TOF do PES – girassol.	164
Figura A.0-4. Espectro de MALDI TOF do PES – canola.	165
Figura A.0-5. Espectro de MALDI TOF do PES com glicerol – canola.	166
Figura A.0-6. Espectro de MALDI TOF do PES com glicerol – girassol.	167
Figura A.0-7. Espectro de MALDI TOF do PES com glicerol – milho.	168
Figura A.0-8. Espectro de MALDI TOF do PES com glicerol – soja.	169
Figura A.0-9. Espectro de MALDI TOF do PBS – canola.	170
Figura A.0-10. Espectro de MALDI TOF do PBS – girassol.	171
Figura A.0-11. Espectro de MALDI TOF do PBS – milho.	172
Figura A.0-12. Espectro de MALDI TOF do PBS – soja.	173
Figura A.0-13. Espectro de MALDI TOF do PBS com glicerol – girassol.	174
Figura A.0-14. Espectro de MALDI TOF do PBS com glicerol – milho.	175
Figura A.0-15. Espectro de MALDI TOF do PBS com glicerol – soja.	176
Figura A.0-16. Espectro de MALDI TOF do PBS com glicerol – canola.	177
Figura A.0-17. Espectro de MALDI TOF do PES em massa.	178
Figura A.0-18. Espectro de MALDI TOF do PES com glicerol em massa.	179
Figura A.0-19. Espectro de MALDI TOF do PBS em massa.	180
Figura A.0-20. Espectro de MALDI TOF do PBS com glicerol em massa.	181
Figura A.0-21. Espectro de MALDI TOF do PDES em massa.	182
Figura A.0-22. Espectro de MALDI TOF do PDES com glicerol em massa.	183
Figura B.0-1. FTIR PES (Soja).	184

Figura B.0-2. FTIR PES +Glicerol (Soja).	184
Figura B.0-3. FTIR PES (Girassol).	185
Figura B. 0-4. FTIR PES +Glicerol (Girassol).	185
Figura B.0-5. FTIR PES (Milho).	186
Figura B. 0-6. FTIR PES + Glicerol (Milho).	186
Figura B. 0-7. FTIR PES (Canola).	187
Figura B.0-8. FTIR PES + Glicerol (Canola).	187
Figura B. 0-9. FTIR PBS (Soja).	188
Figura B. 0-10. FTIR PBS + Glicerol (Soja).	188
Figura B. 0-11. FTIR PBS (Girassol).	189
Figura B. 0-12. FTIR PBS +Glicerol (Girassol).	189
Figura B. 0-13. FTIR PBS (Milho).	190
Figura B. 0-14. FTIR PBS + Glicerol (Milho).	190
Figura B. 0-15. FTIR PBS (Canola).	191
Figura B. 0-16. FTIR PBS + Glicerol (Canola).	191
Figura B. 0-17. FTIR PES (Massa).	192
Figura B. 0-18. FTIR PES + Glicerol (Massa).	192
Figura B. 0-19. FTIR PBS (Massa).	193
Figura B. 0-20. FTIR PBS + Glicerol (Massa).	193
Figura B. 0-21. FTIR PDES (Massa).	194
Figura B. 0-22. FTIR PDES + Glicerol (Massa).	194
Figura C.0-1. Micrografia do PES (soja).	195
Figura C.0-2. Micrografia do PES com glicerol (soja).	196
Figura C.0-3. Micrografia do PES (canola).	196
Figura C.0-4. Micrografia do PES com glicerol (canola).	197
Figura C.0-5. Micrografia do PES (milho).	197
Figura C.0-6. Micrografia do PES com glicerol (milho).	198
Figura C.0-7. Micrografia do PES (girassol).	198
Figura C.0-8. Micrografia do PES com glicerol (girassol).	199
Figura C.0-9. Micrografia do PBS (soja).	199
Figura C.0-10. Micrografia do PBS com glicerol (soja).	200
Figura C.0-11. Micrografia do PBS (milho).	200
Figura C.0-12. Micrografia do PBS com glicerol (milho).	201
Figura C.0-13. Micrografia do PBS (canola).	201
Figura C.0-14. Micrografia do PBS com glicerol (canola).	202
Figura C.0-15. Micrografia do PBS (girassol).	202
Figura C.0-16. Micrografia do PBS com glicerol (girassol).	203
Figura D.0-1. DSC do PES com SOJA	204
Figura D. 0-2. DSC do PES com GIRASSOL	204
Figura D.0-3. DSC do PES com MILHO	205
Figura D.0-4. DSC do PES com CANOLA	205
Figura D.0-5. DSC do PES com glicerol com SOJA	206
Figura D.0-6. DSC do PES com glicerol com GIRASSOL	206
Figura D.0-7. DSC do PES com glicerol com MILHO	207
Figura D.0-8. DSC do PES com glicerol com CANOLA	207
Figura D.0-9. DSC do PBS com SOJA	208
Figura D.0-10. DSC do PBS com GIRASSOL	208
Figura D.0-11. DSC do PBS com MILHO	209
Figura D.0-12. DSC do PBS com CANOLA	209
Figura D.0-13. DSC do PBS com glicerol com SOJA	210

Figura D.0-14. DSC do PBS com glicerol com GIRASSOL	210
Figura D.0-15. DSC do PBS com glicerol com MILHO	211
Figura D.0-16. DSC do PBS com glicerol com CANOLA	211
Figura D.0-17. DSC do PDES (polimerização em massa)	212
Figura D. 0-18. DSC do PDES com Glicerol (polimerização em massa)	212
Figura D.0-19. DSC do PBS com Glicerol (polimerização em massa)	212
Figura D.0-20. DSC do PES com Glicerol (polimerização em massa)	213
Figura E.0-1. TG e DTA do PES (soja)	214
Figura E.0-2. TG e DTA do PES (canola)	214
Figura E. 0-3. TG e DTA do PES (girassol)	215
Figura E.0-4. TG e DTA do PES (milho)	215
Figura E.0-5. TG e DTA do PES com Glicerol (canola)	216
Figura E.0-6. TG e DTA do PES com Glicerol (milho)	216
Figura E.0-7. TG e DTA do PES com Glicerol (girassol)	217
Figura E. 0-8. TG e DTA do PES com Glicerol (soja)	217
Figura E.0-9. TG e DTA do PBS (girassol)	218
Figura E.0-10. TG e DTA do PBS (soja)	218
Figura E. 0-11. TG e DTA do PBS (milho)	219
Figura E.0-12. TG e DTA do PBS (canola)	219
Figura E.0-13. TG e DTA do PBS com glicerol (canola)	220
Figura E. 0-14. TG e DTA do PBS com glicerol (soja)	220
Figura E.0-15. TG e DTA do PBS com glicerol (girassol)	221
Figura E.0-16. TG e DTA do PBS com glicerol (milho)	221
Figura F.0-1. Esquema ilustrativo do mecanismo de reação em duas etapas: a) Esterificação e b) Transesterificação.	238
Figura F.0-2. Balanço material para a fase líquida em massa na etapa de esterificação.	240
Figura F.0-3. Modelo de transferência de massa e balanços materiais da fase gás na etapa de esterificação.	241
Figura F.0-4. Balanços materiais da fase líquida na etapa de transesterificação.	243
Figura F.0-5. Valores preditos e experimentais para condensados de 1,4-butanodiol.	245
Figura F.0-6. Valores preditos e experimentais para condensados de água.	245
Figura F.0-7. Parâmetro da taxa de transferência da água estimado ao longo do tempo.	246
Figura F.0-8. Valores preditos e experimentais para condensados de 1,4-butanodiol.	247
Figura F.0-9. Valores preditos e experimentais para condensados de água.	248
Figura F.0-10. Parâmetro da taxa de transferência da água estimado ao longo do tempo.	249
Figura F.0-11. Valores preditos e experimentais para condensados de água.	250
Figura F.0-12. Valores preditos e experimentais para condensados de álcool.	251
Figura F.0-13. Parâmetro da taxa de transferência da água estimado ao longo do tempo.	251
Figura G.0-1. Resultado da polimerização do polímero a) PES e b) PES com glicerol (Fonte: TOSTES e JULIAO, 2019).	254
Figura G.0-2. Síntese da polimerização do a) PES e b) PES com glicerol sintetizado com óleo de reuso (Fonte: TOSTES e JULIAO, 2019).	255
Figura H.0-1. Gráfico com os depósitos de patentes na última década (Fonte: PATENTSCOPE, 2020).	259
Figura H.0-2. Quadro informativo com os depósitos de patentes na última década (Fonte: PATENTSCOPE, 2020).	259

Figura H.0-3. Procedimento simplificado para análise de inventário (Fonte: Braskem, 2015).....	261
Figura H.0-4. Limites do sistema e diagrama de fluxo do sistema de produção de frangos de corte.	263
Figura H.0-5. Esquema de entradas e saídas do LCA usando o software OpenLCA. .	264
Figura H.0-6. Resultado da altura de crescimento de mudas de <i>Eucalyptus citriodora</i> em função do tempo em semanas utilizando tubetes de politetileno e tubetes biodegradáveis.	266
Figura H.0-7. Resultado da altura de crescimento de mudas de <i>Eucalyptus urophylla</i> em função do tempo em semanas utilizando tubetes de politetileno e tubetes biodegradáveis.	266
Figura H.0-8. Quadro dos custos de plantio e desenvolvimento das mudas nos tubetes.	267
Figura H.0-9. Esquemático do processo de fabricação do tubetes de plásticos desde o berço ao uso.	269
Figura H.0-10. Esquemático do processo do beneficiamento do coco para obtenção de diferentes fibras.	270
Figura H.0-11. Esquemático do processo para fabricação dos tubetes de fibra de coco.	271
Figura H.0-12. Esquemático do processo para fabricação dos tubetes de fibra de coco.	272

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1. Algumas propriedades básicas do monômero ácido succínico.	21
Tabela 2-2. Algumas propriedades básicas de monômeros alcoólicos que produzem polímeros sólidos com ácido succínico.	23
Tabela 2-3. Algumas propriedades básicas do dietilenoglicol, que produz polímeros líquidos e viscosos com ácido succínico.	23
Tabela 2-4. Algumas propriedades básicas do glicerol.	26
Tabela 4-1. Condições operacionais usadas nas polimerizações em suspensão e em massa.	38
Tabela 5-1. Composição dos principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais (Fonte: [a] CARVALHO, 2017; [b] Ecycle, 2021).	66
Tabela 5-2. Média das tensões superficiais dos óleos usados como meios de suspensão.	69
Tabela 5-3. Misturas reacionais utilizadas para conduzir as análises de tensão interfacial.	70
Tabela 5-4. Valores de Mn, Mw e IP dos polímeros sintetizados em suspensão por reações entre ácido succínico e etilenoglicol.	86
Tabela 5-5. Valores de Mn, Mw e IP dos polímeros sintetizados em suspensão por reações entre ácido succínico e 1,4-butanodiol.	87
Tabela 5-6. Tamanhos de partículas de PES produzidas em suspensão.	101
Tabela 5-7. Tamanhos de partículas de PBS produzidas em suspensão.	101
Tabela 5-8. Valores de Tm e Tg das amostras de PES produzidas em suspensão.	116
Tabela 5-9. Valores de Tm e Tg das amostras de PBS produzidas em suspensão.	116
Tabela 5-10. Valores de Mn, Mw e IP dos polímeros produzidos em massa.	123
Tabela 5-11. Valores de Tm e Tg dos polímeros produzidos por polimerização em massa.	127
Tabela 5-12. Valores de Mn, Mw e IP dos materiais propelentes preparados com polímeros produzidos em suspensão após as etapas de extensão de cadeia e cura.	137
Tabela 5-13. Valores de Mn, Mw e IP dos materiais propelentes preparados com polímeros produzidos em massa após as etapas de extensão de cadeia e cura.	137
Tabela 5-14. Calores de combustão dos propelentes preparados com materiais plásticos produzidos por polimerização em suspensão.	139
Tabela 5-15. Calores de combustão dos propelentes preparados com materiais plásticos produzidos por polimerização em massa.	140
Tabela F.0-1. Dados da etapa de esterificação 2 (OH): 1 (COOH).	244
Tabela F.0-2. Dados da etapa de esterificação 3 (OH): 2 (COOH).	247
Tabela F.0-3. Dados da etapa de esterificação 4 (OH): 3 (COOH).	249

1. Introdução

No século XV, a pólvora foi a precursora dos combustíveis sólidos modernos, tornando-se muito utilizada na fabricação de granadas e munições para armas de pequeno e grande porte. Contudo, os explosivos e as munições fabricados com este material tinham comportamento pouco confiável durante o uso e geravam grandes quantidades de gases tóxicos. Como consequência desses fatores, houve motivação para o desenvolvimento de materiais mais confiáveis, mais seguros de manipular e menos poluentes (LIBARDI, 2009; DAVENAS, 2003; AKHAVAN, 2004).

No início da década de 1950 houve grande desenvolvimento tecnológico em relação à produção de propelentes compósitos, principalmente devido à introdução de ligantes poliméricos na formulação destes materiais (LIBARDI, 2009). A aplicação desta nova tecnologia criou uma nova classe de propelentes, caracterizada pela presença de uma matriz polimérica que é capaz de aglutinar todos os componentes da mistura e ao mesmo tempo ser fonte de energia durante a combustão. Em particular, o domínio das reações de polimerização e o aperfeiçoamento da produção dos polímeros sintéticos foram responsáveis pelo desenvolvimento de novos ligantes utilizados na produção dos propelentes sólidos (KLAGER, 1984).

Propelentes podem ser definidos como materiais compostos por um conjunto de substâncias com o objetivo de queimar, gerando gases e provocando o movimento do corpo que o contém, por meio da transformação da energia química em energia cinética e realização de trabalho. Particularmente, propelentes podem ser sólidos, líquidos ou híbridos, podendo ser aplicados em motores de foguetes, mísseis e atuadores (ARAÚJO, 2016).

O propelente sólido é uma mistura complexa e estável de compostos redutores e oxidantes que podem queimar de maneira controlada, contínua e uniforme, liberando grandes quantidades de gases de baixa massa molar (SCIAMARELI *et al.*, 2002; KLAGER e WRIGHTSON, 1967). As formulações típicas dos combustíveis sólidos podem conter elastômeros carregados, aglomerados mantidos unidos por um ligante (*binder*) ou matrizes poliméricas carregadas, que atuam como fontes de carbono e hidrogênio no processo de queima, que também envolve as partículas sólidas dispersas e que fazem parte da composição da formulação. O ligante é usado normalmente para melhorar as propriedades mecânicas do material, de modo que o material resultante não

sofra falha de comportamento mecânico durante a fabricação, manuseio e operação do motor-foguete (CLEMENTE *et al.*, 2014; DAVENAS, 1993). Da mesma forma, o ligante pode atuar como absorvedor de impacto e protetor químico (PINHEIRO e LOURENÇO, 1999).

Nas aplicações espaciais, os foguetes movidos a propelente sólido podem ser utilizados como propulsores auxiliares de veículos lançadores, conhecidos como *boosters*, ou de veículos lançadores de pequeno porte, como o veículo lançador de satélites brasileiro (VLS). Podem ainda ser usados nos estágios superiores de equipamentos usados para posicionamento de satélites em órbitas definitivas. Porém, tais foguetes são amplamente utilizados para aplicações militares, principalmente para lançamento de mísseis e foguetes de portes diversos, como nos mísseis balísticos intercontinentais (GABRIEL, 2014).

Os propelentes sólidos podem ser considerados “*verdes*” quando são produzidos por componentes de origem renovável ou menos poluentes. Por essa razão, os propelentes estudados no presente trabalho foram produzidos com matrizes plásticas oriundas do ácido succínico, que pode ser obtido por fonte renovável (ARAÚJO, 2016).

O ácido succínico é um ácido dicarboxílico produzido como intermediário do ciclo dos ácidos tricarboxílicos (TCA) ou como produto principal da fermentação anaeróbica por alguns microrganismos (LEE *et al.*, 2000), podendo ser produzido também por plantas, animais e microrganismos. A maior parte dos ácidos orgânicos resulta de processos naturais dos organismos vivos ou deriva dos intermediários naturais das principais vias metabólicas. Por causa dos grupos carboxílicos, esses ácidos são extremamente úteis como matérias-primas para a indústria química. Por exemplo, os ácidos succínico, fumárico e málico podem substituir o anidrido maléico, uma *commodity* derivada do petróleo e usada amplamente para a produção de vários outros compostos químicos úteis (OLIVEIRA *et al.*, 2013). Em especial, o ácido succínico é um reagente com potencial para substituir mais de 250 produtos químicos derivados do benzeno, que é um composto químico reconhecidamente carcinogênico e cuja produção e uso vêm sendo paulatinamente banidos do mercado (KERMANS SHAHI *et al.*, 2005).

Neste contexto, o presente estudo investigou a síntese de matrizes poliméricas renováveis e à base do ácido succínico para uso como ligantes de propelentes compósitos. A polimerização foi realizada por policondensação em massa e em suspensão. Os polímeros sintetizados foram o poli(succinato de etileno) (PES), o poli(succinato de butileno) (PBS), o poli(succinato de dietileno) (PDES) e os copolímeros de PES, PBS e

PDES modificados com glicerol. Foi realizada também a etapa de modificação das cadeias poliméricas, por meio de reação com carbamato de etila, e de cura do polímero, por meio da formação de poliuretanos, utilizando um diisocianato para extensão de cadeia. Posteriormente, foi estudado o efeito de adição do oxidante para garantir a queima completa do material produzido. O oxidante utilizado em todos os propelentes foi o perclorato de amônio (AP), com granulometrias definidas pela disponibilidade comercial. Durante toda etapa de produção dos propelentes foram realizadas caracterizações químicas, físicas e energéticas para avaliação dos materiais produzidos. Mostra-se nos próximos capítulos que os novos propelentes desenvolvidos podem ser considerados competitivos, quando comparados com propelentes comerciais, apresentando altos calores de combustão.

1.1.Originalidade

A originalidade do presente trabalho está associada a vários aspectos. Em primeiro lugar, é desenvolvida uma rota de polimerização em suspensão para a produção de polímeros de condensação à base de PES e PBS copolimerizado com glicerol, que traz muitos benefícios práticos, como a facilidade operacional, o melhor desempenho ambiental e a obtenção do material com granulometria adequada para melhorar a mistura dos componentes do propelente em desenvolvimento. Para esse fim, destaca-se a utilização de diferentes óleos de origem renováveis como meios dispersantes nas reações de polimerização por suspensão, o que não havia sido relatado até então. É imprescindível afirmar que não existem estudos prévios que avaliem o efeito dos diferentes parâmetros operacionais investigados sobre o desempenho de policondensações em suspensão, para a fabricação desses polímeros usados como ligantes poliméricos para fabricação de propelentes. Da mesma forma, enfatiza-se a originalidade da utilização das matrizes plásticas provenientes do PES, PBS e PDES copolimerizados com glicerol para a fabricação de propelentes. Por fim, destaca-se a originalidade do uso de poliésteres de origem renovável para uso como propelentes e o fato de que os novos propelentes desenvolvidos podem ser considerados competitivos, quando comparados com propelentes comerciais, apresentando altos calores de combustão.

1.2. Estrutura do Documento

A tese está organizada em seis capítulos, incluindo esse capítulo introdutório. O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica, que descreve o conceito básicos relacionados a propulsores, às vantagens características e ao funcionamento dos micropropulsores, às propriedades e aplicações dos propelentes, aos principais propelentes utilizados, aos tipos de reação de policondensação, a algumas propriedades relevantes dos polímeros, aos reagentes utilizados para a produção dos propelentes e às técnicas de fabricação. No Capítulo 3 é realizada a descrição das diferentes rotas químicas, das metodologias operacionais e das unidades reacionais utilizadas para a condução das polimerizações e produção dos propelentes, assim como das técnicas adotadas para caracterização dos poliésteres sintetizados. No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os experimentos realizados e os principais resultados obtidos em relação às propriedades dos materiais poliméricos produzidos e aos ensaios de queima do conjunto micropropulsor. No Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões e algumas sugestões para futuros estudos. Por fim, são listadas ainda ao final as referências bibliográficas consultadas durante o desenvolvimento da tese. Como documentação adicional e de forma complementar, (i) o Apêndice A reúne os resultados das análises de ionização/dessorção a laser assistida por matriz acoplada a espectrometria de massa por tempo de voo de amostras poliméricas preparadas; (ii) o Apêndice B reúne os resultados referentes à caracterização dessas amostras por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier; (iii) o Apêndice C reúne as micrografias obtidas por microscopia eletrônicas de varredura para algumas amostras particuladas; (iv) o Apêndice D apresenta os resultados das análises de calorimetria exploratória diferencial de vários materiais produzidos; (v) o Apêndice E reúne os termogramas de análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial de amostras selecionadas; (vi) o Apêndice F apresenta o estudo preliminar da modelagem da polimerização em massa realizada na tese; (vii) o Apêndice G detalha o estudo complementar conduzido sobre a policondensação em suspensão, utilizando óleo de reuso como meio dispersante; (viii) e o Apêndice H resume o estudo feito sobre avaliação do ciclo de vida do uso de PBS para a fabricação de tubetes biodegradáveis, em comparação com o plástico convencional à base de polipropileno, caracterizando a vantagem ambiental do uso do material produzido em uma outra aplicação.

A maior parte do presente trabalho foi realizada no Laboratório de Engenharia de Polímeros (EngePol) e no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do Programa de Engenharia Química (PEQ) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Algumas caracterizações foram também conduzidas no Centro Tecnológico do Exército (CTEx), no Instituto Militar de Engenharia (IME) e no Instituto de Pesquisas Químicas da Marinha (IPqM), cujas colaborações são aqui reconhecidas e às quais agradecemos enormemente.

2. Fundamentos Básicos

2.1. Propulsores

Um propulsor que utiliza propelente sólido é constituído por quatro componentes principais, como descrito por LIBARDI (2009) e mostrado na Figura 2-1:

a câmara de combustão ou o envelope motor, que tem a função de armazenar o propelente sólido e resistir à pressão interna gerada pela operação do motor;

o propelente, que é empacotado junto à proteção térmica por meio de um *liner*, constituído por um material provido de isolamento térmico;

a tubeira, que é a região final no motor foguete e por onde são expelidos os gases da combustão do propelente, de maneira que a pressão interna da combustão e a forma afunilada da tubeira provocam a aceleração dos gases que impulsionam o motor;

o ignitor, que tem a função de iniciar a combustão e geralmente entra em operação por meio de sinal elétrico.

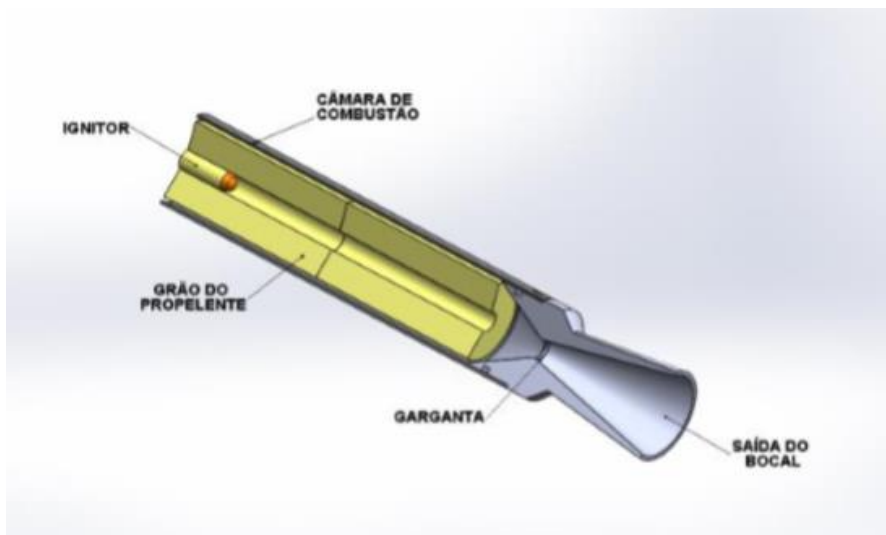


Figura 2-1. Seção transversal de um propulsor (fonte: BALDISSERA *et al.*, 2016).

O propelente, ao sofrer a reação de combustão, gera um grande volume de gases a altas temperaturas, que é expandido através da garganta ou tubeira, onde podem ser atingidas velocidades supersônicas. A Figura 2-2 mostra os principais elementos que compõem a zona de liberação dos gases de um foguete a propelente sólido.

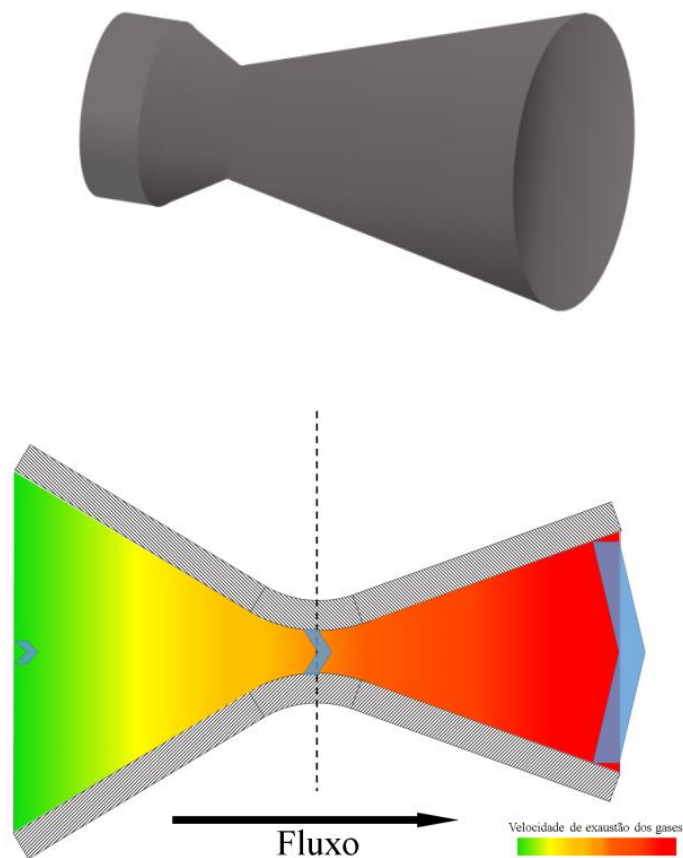


Figura 2-2. Representação esquemática de uma tubeira, mostrando o aumento da velocidade de saída dos gases de combustão na direção do fluxo, com a diminuição da temperatura e da pressão (Fonte: MAHLER, 2014).

O desempenho do motor-foguete depende da velocidade de queima característica do propelente, da taxa de queima, da superfície de queima e da geometria do grão. A combustão do grão propelente ocorre a partir de suas superfícies expostas, sendo consumida numa direção normal a essas faces como mostra a Figura 2-3 (SUTTON, 2001). Pode-se visualizar na figura a mudança da geometria do grão, representado pelas linhas sucessivas que formam o contorno das superfícies de queima espaçadas por um intervalo de queima constante.



Figura 2-3. Diagrama de contornos de sucessivas superfícies de frente de queima (Fonte: SUTTON, 2001).

O grão propelente consiste na massa de propelente que é acomodada com forma geométrica bem definida, dentre inúmeras possibilidades distintas, como mostram as Figura 2-4 e Figura 2-5. A forma geométrica garante que durante a combustão do propelente se obtenha um fluxo de massa ou velocidade de escoamento dos gases de combustão adequadas para as necessidades de empuxo (NAGASAKA, 2015).



Figura 2-4. Modelos característicos de geometria do grão do propelente para queima radial (FONTE: SUTTON, 2001).

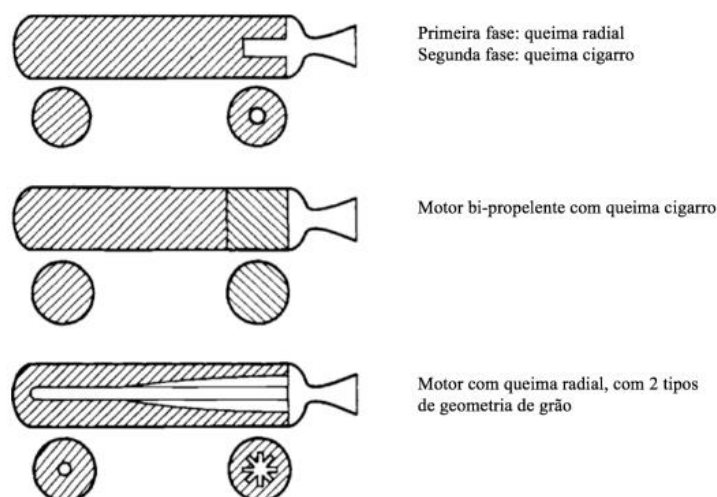


Figura 2-5. Modelos característicos de geometria do grão propelente para queima longitudinal e radial (Fonte: SUTTON, 2001).

2.2. Propelentes Sólidos

Segundo FARIAS & MARINHO (2020), para que um determinado composto químico seja considerado um “bom candidato” ao uso como propelente sólido de foguetes, deve ter a capacidade de:

- liberar grande quantidade de energia (kJ/g) durante a combustão;
- apresentar elevada densidade energética, definida como a energia liberada por volume ocupado (kJ/cm³);
- liberar, como produtos de combustão, espécies com baixas massas molares;
- apresentar elevada estabilidade química quando puro e na presença do oxidante;
- permitir fabricação em larga escala;
- oferecer segurança de manipulação durante as fases de produção, armazenagem, transporte e voo;
- apresentar viabilidade econômica.

Além das características listadas acima, há uma consideração adicional bastante relevante e de grande preocupação atualmente, relacionada ao fato de que o propelente

deve ser “verde”, o que significa emitir poucos poluentes e ser ambientalmente amigável. Na síntese proposta por DE LUCA *et al.* (2017):

“A humanidade alcançou o espaço, caminhou na lua, enviou veículos exploradores para Marte e sondas para o espaço profundo. Os requisitos de propulsão de foguetes para tais empreendimentos aumentam com as crescentes distâncias e complexidades das missões. Portanto, a pesquisa de novos ingredientes que atendam aos atuais futuros novos requisitos é constantemente promovida pelas instituições militares e civis. Esses requisitos incluem, acima de tudo, compostos que são mais aceitáveis em termos ambientais, especialmente para aplicações de superfície e atmosfera - mísseis, sondas de baixa órbita terrestre ou apenas para maiores distâncias de lançamento. Isso exige novamente que o processo de síntese, o armazenamento e também os produtos de combustão sejam "mais verdes" ou mais ambientalmente saudáveis”.

2.2.1. Tipos de Propelentes Sólidos

Os propelentes sólidos podem ser divididos em dois grandes grupos: propelentes homogêneos e propelentes heterogêneos. Os propelentes homogêneos são constituídos pelos propelentes de base dupla, tendo como constituintes principais a nitroglicerina e a nitrocelulose. Por outro lado, os propelentes sólidos heterogêneos são os do tipo compósito, compostos basicamente por uma matriz polimérica que contém uma elevada porcentagem (80-90%) de partículas sólidas em suspensão (PATERLINI *et al.*, 2002). Ambos os tipos de propelentes são densos, estáveis a temperaturas normais e facilmente armazenáveis.

De acordo com FIGUEIREDO (2012), as diferentes classes de propelente desenvolvidas ao longo do tempo são:

- Propelentes de base simples (SB) – A nitrocelulose é o principal tipo de propelente de base simples, sendo usada na composição de 85 a 96% em massa do propelente. O restante consiste na utilização de plastificantes que agem como estabilizadores e moderadores de superfície, que têm a

função de retardar a taxa de queima inicial, a geração inicial de gases e a temperatura da chama inicial. São usados normalmente como propelentes de artilharia. O calor de explosão varia de 3100 a 3700 J/g;

- Propelentes de base dupla (DB) – É o resultado da combinação de nitrocelulose e de nitroglicerina, que atua como um plastificante energético. Este propelente foi aplicado originalmente em mísseis e motores de foguetes. Estes propelentes são mais energéticos que os propelentes base simples, com calor de explosão que varia entre 3300 e 5200 J/g;
- Propelentes de base tripla (TB) – Resulta da combinação dos dois tipos de propelentes citados anteriormente, sendo constituído por um material energético à base de nitroguanidina, que é adicionado ao propelente de base dupla de forma a reduzir a temperatura da chama. A quantidade de nitroguanidina utilizada varia entre 50 e 55% em massa e depende dos parâmetros desejados para aplicação. Os propelentes de base tripla apresentam energia de explosão que varia entre 3200 e 3700 J/g (intermédio entre os calores de explosão de propelentes de base simples e de base dupla);
- Propelente compósito sólido – É geralmente constituído por um agente oxidante (perclorato de amônio), um combustível metálico e um ligante polimérico. Este tipo de propelente é atualmente o mais utilizado na produção de motor-foguete a propelente sólido (LIBARDI, 2009).

2.2.2. Propelentes Compósitos

Segundo PRICE (1984), KUBOTA (1984) e SCIAMARELI *et al.* (2002), os propelentes compósitos são constituídos por três componentes principais: (i) o ligante polimérico ou *binder* (usualmente o polibutadieno líquido hidroxilado, PBLH), que é rico em carbono e hidrogênio; (ii) um sal inorgânico rico em oxigênio (frequentemente o perclorato de amônio) e (iii) um auxiliar balístico (geralmente o alumínio). Assim, segundo ANDRADE *et al.* (2008), os sistemas de propulsão aeroespacial que utilizam propelentes compósitos tendem a gerar compostos clorados e alumina como resultado do processo de queima na câmara de combustão do motor-foguete. Dessa forma, os rejeitos da queima, quando liberados no meio ambiente, tendem a deixar um rastro de fumaça que

pode ser detectado por técnicas de infravermelho (IR), denunciando a posição de lançamento do artefato e a respectiva trajetória (FOLLY & MADER, 2004). Além disso, a presença de alumínio metálico pode ocasionar o surgimento de fenômenos de instabilidade de queima, além da diminuição do impulso específico (Isp), principal parâmetro balístico para formulações de propelentes (LAREDO & NETZER, 1993). Por estas razões, vem ocorrendo uma busca acelerada por novos compostos e formulações para propelentes sólidos.

Neste contexto, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de novas matrizes plásticas nacionais, com base nas reações de policondensação entre o ácido succínico e poliálcoois, sintetizando poliésteres de origem renovável para uso em substituição do PBLH. Deve-se ressaltar que o uso do PBLH apresenta algumas desvantagens, como o fato de que o material deve ser importado e de que há restrições para comercialização (MATERIAIS AVANÇADOS NO BRASIL 2010-2022, p. 19, 2010; ROCHA *et al.*, p.794, 2013).

O PBLH é utilizado na produção de propelentes devido principalmente à capacidade de incorporar alta carga de sólidos, à boa compatibilidade com os demais componentes e também por servir como combustível (em grande parte por conta da existência de átomos de oxigênio interno que garantem a queima contínua da matriz). O PBLH apresenta-se inicialmente em estado líquido, mas a reação com um agente de cura produz uma matriz poliuretânica reticulada que transforma a massa viscosa de componentes num propelente sólido macio (MORAIS, 2000; BANDGAR *et al.*, 2001; REZENDE, 2001).

2.2.3. Componentes dos Propelentes Compósitos

A composição típica de um propelente sólido compósito contém os seguintes componentes:

- Matriz plástica – É a principal fonte de carbono e hidrogênio, devendo manter unidas as partículas dos demais constituintes, formando uma consistente massa elástica, capaz de resistir às tensões mecânicas e térmicas, e contribuindo para as boas propriedades mecânicas do propelente final (KUBOTA, 1984);
- Oxidante – É a fonte primária de oxigênio que oxida as partículas sólidas e metálicas, gerando os gases propulsivos. Um dos primeiros sais a ser utilizado como oxidante foi o perclorato de potássio (KClO_4), que tinha a desvantagem de

não queimar completamente durante a combustão do propelente. Em seguida, esse sal foi substituído pelo nitrato de amônio (NH_4NO_3) que, por ser muito higroscópico, ocasionava problemas de operação com o grão propelente. Por essas razões, atualmente o perclorato de amônio (AP, NH_4ClO_4) é o oxidante mais utilizado. Apesar do avanço da pesquisa em relação aos oxidantes verdes, o perclorato de amônio é pouco higroscópico, apresenta alto teor de oxigênio e se transforma totalmente em gás durante a combustão (SCIAMARELI *et al.*, 2002). Em geral, o oxidante deve constituir cerca de 70% do peso do propelente (THAKRE and YANG, 2008; ARKHIPOV *et al.*, 2009; GALLIER and GODFROY, 2009; STEPHENS *et al.*, 2010);

- Aceleradores ou catalisadores da queima - São produtos que aceleram a decomposição do perclorato de amônio ou que diminuem a temperatura de decomposição do oxidante. Normalmente é um óxido metálico, como, por exemplo, Fe_2O_3 , NiO , CoO , $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x$ e $(\text{CuO})_y$. A eficiência destes compostos geralmente depende da natureza do agente oxidante (SCIAMARELI *et al.*, 2002; LIBARDI, 2009);
- Retardadores da queima – São compostos que modificam a cinética de decomposição do oxidante para torná-la mais segura, usualmente diminuindo a temperatura de queima do propelente (LIBARDI, 2009);
- Agente de processamento – É um composto quimicamente inerte que tem como função principal diminuir a viscosidade da massa propelente, tornando-a mais fluida. Geralmente é um silicone, a lecitina de soja ou um sorbitato (SCIAMARELI *et al.*, 2002);
- Agentes de ligação – São compostos que aumentam a coesão entre o ligante polimérico e os ingredientes sólidos do propelente, conferindo melhor resistência à umidade, melhores características de envelhecimento, maior resistência à tração e ao alongamento. Esses materiais atuam sobre os sólidos, perclorato de amônio e alumínio, ligando-os e não permitindo que as partículas sólidas fiquem “soltas” na matriz plástica. São usualmente compostos com funções orgânicas à base de amidas aziridínicas hidroxiladas, aminas di- ou tri-hidroxiladas, aminas ciano-hidroxiladas e amidas di-hidroxiladas, dentre outros menos frequentes. A função amina do agente de ligação reage com o grupo isocianato do ligante, enquanto a função aziridina do agente de ligação reage com o grupo hidroxila do ligante e o

grupo hidroxila do agente de ligação reage com o grupo isocianato do ligante (NEMA *et al.*, 1977; HORI *et al.*, 1990; SCIAMARELI *et al.*, 2002; LIBARDI, 2009);

- Catalisadores de cura – São utilizados para reduzir o tempo de cura do propelente. Exercem grande influência nas propriedades mecânicas por facilitarem as reações da formação da matriz polimérica. São geralmente sais orgânicos (LIBARDI, 2009);
- Antioxidantes – Têm a função evitar o envelhecimento precoce do propelente, principalmente a oxidação do ligante, que pode estar sujeito a reações de degradações que causam mudanças nas cadeias poliméricas e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas do propelente. Os fenóis e aminas aromáticas são empregados frequentemente para retardar a ação de oxidação das duplas ligações C=C do ligante polimérico (LIBARDI, 2009; SCIAMARELI *et al.*, 2002);
- Agente de cura – A função desse composto é possibilitar as ligações entre as moléculas do pré-polímero, criando uma rede polimérica reticulada que assegura a coesão do propelente curado. Por exemplo, o grupo isocianato ($-N=C=O$) reage com os grupos OH da resina, resultando em grupos uretânicos e promovendo a formação da matriz polimérica, que envolve e aglomera os demais constituintes do propelente. Este aditivo atua diretamente sobre a cinética de reticulação e as propriedades mecânicas do propelente. Os agentes de cura mais utilizados são: diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de isofurona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HMDI), diisocianato de p-fenileno (PDI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), bis(p-fenil-isocianato) de metileno (MDI), dentre outros menos comuns. Os diisocianatos são responsáveis pelo segmento rígido da estrutura dos elastômeros de poliuretanos, os quais conferem propriedades como a dureza, resistência ao cisalhamento e módulo de elasticidade à tração e/ou compressão elevados (ROCCO *et al.*, 2001; SCIAMARELI *et al.*, 2002; LIBARDI, 2009; CLEMENTE *et al.*, 2014);
- Plastificantes – Têm a importante função de melhorar as propriedades mecânicas dos propelentes, tais como fluidez, flexão, dureza, alongamento, resistência à tração e a processabilidade do propelente. Um dos requisitos adicionais exigidos para um bom plastificante é que ele seja inerte em relação às reações químicas de polimerização da matriz polimérica. Estas espécies químicas podem ser usadas

para modificar as propriedades físicas, principalmente à temperatura ambiente, sendo usados normalmente para aumentar a fluidez do propelente que ainda não sofreu totalmente a cura. Por isso, é necessário que o plastificante seja suficientemente solúvel no polímero que ainda está na forma de gel. A adição do plastificante pode diminuir a temperatura de transição vítrea (T_g), reduzir o módulo de elasticidade, modificar a dureza do material, a resistência à tração e o comportamento do propelente em temperaturas extremas. Sem a aplicação deste aditivo, as propriedades adequadas de estocagem, transporte e utilização do propelente podem não ser atingidas. Alguns dos plastificantes utilizados são o azelato de dioctila (DOZ), ftalato de dioctila (DOP), ftalato de dibutila (DBF), sebacato de dioctila (DOS) e pelargonato de isodecila (IDP) (KRAUSKOPF, 1992; RABELLO, 2000; SCIAMARELI *et al.*, 2002; DILSIZ & ÜNVER, 2005).

No presente trabalho, os propelentes produzidos conterão apenas o agente oxidante e o combustível plástico, em virtude da segurança laboratorial e disponibilidade dos demais componentes. Além disso, a utilização de uma formulação mais simples permite a comparação mais efetiva dos desempenhos das matrizes poliméricas.

2.3. Aspectos Históricos sobre Polímeros Aplicados a Propelentes

Os foguetes à base de propelente sólido, usando pólvora negra como propelente, foram introduzidos pelos chineses no início do século XIII. O evento significativo seguinte ocorreu entre o final do século XVII e início do século XVIII, quando ocorreram os desenvolvimentos da nitrocelulose, da nitroglicerina e da dinamite, resultando na consideração do uso desses materiais como propelentes para foguetes. Antes da Primeira Guerra Mundial, os franceses também usavam nitrocelulose como propelente para foguetes de artilharia (ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA, 2019).

Em 1936, o Dr. Theodore von Karman e seus associados na Caltech iniciaram um programa que resultou nos primeiros propelentes compostos, usando uma matriz orgânica (asfalto) e um oxidante inorgânico (perclorato de potássio). Este foi o início da era moderna do foguete à base de propelente sólido. Os propelentes compósitos virtualmente substituíram os propelentes de base dupla (baseados em misturas de nitrocelulose e nitroglicerina) na maioria das aplicações (NAKKA, 2008; SUTTON, 2002).

Após a Segunda Guerra Mundial, muitas empresas e agências iniciaram programas para desenvolvimento de propelentes, envolvendo amplas variedades de oxidantes, combustíveis (aglutinantes) e métodos de processamento. A maioria dos ligantes foi fornecida pela indústria de plásticos (polímeros), em rápida expansão (KUBOTA, 1984).

No início dos anos 1950, a *Atlantic Research* propôs o uso de até 15% de alumínio em pó para substituir uma quantidade semelhante de oxidante, proporcionando um ganho de desempenho (ASTRONAUTIX, 2018). Os pesquisadores de propelentes começaram também a entender melhor a química complexa dos propelentes sólidos e a necessidade de realizar extensão das cadeias moleculares e ligações cruzadas com auxílio de ligantes tornou-se aparente, para melhorar o preenchimento dos motores. A utilização dos agentes de ligação (como parte do combustível) melhorou muito não apenas as propriedades mecânicas, mas também a resistência ao envelhecimento, umidade e ciclos de temperatura.

E ainda segundo a ASTRONAUTIX (2018):

“Duas famílias de propelentes aglutinantes emergiram a partir desse momento: os propelentes baseados em poliuretanos e em polibutadienos. Estas evoluções foram acompanhadas por grande número de variações e produtos derivados. Por exemplo, a Aerojet inicialmente concentrou os desenvolvimentos em torno dos poliuretanos (PU), enquanto a Thiokol favoreceu o uso dos polibutadienos (PB). Em particular, a Phillips Petroleum e a Rocketdyne desenvolveram o polibutadieno terminado com carboxila (CTPB), amplamente utilizados como ligantes, e logo depois ultrapassados pelo polibutadieno hidroxilado (HTBD ou PBLH), como pode ser visto na Figura 2-6. Paralelamente, a formulação do propelente foi concentrada no projeto da forma geométrica mais adequada para o grão do propelente”.

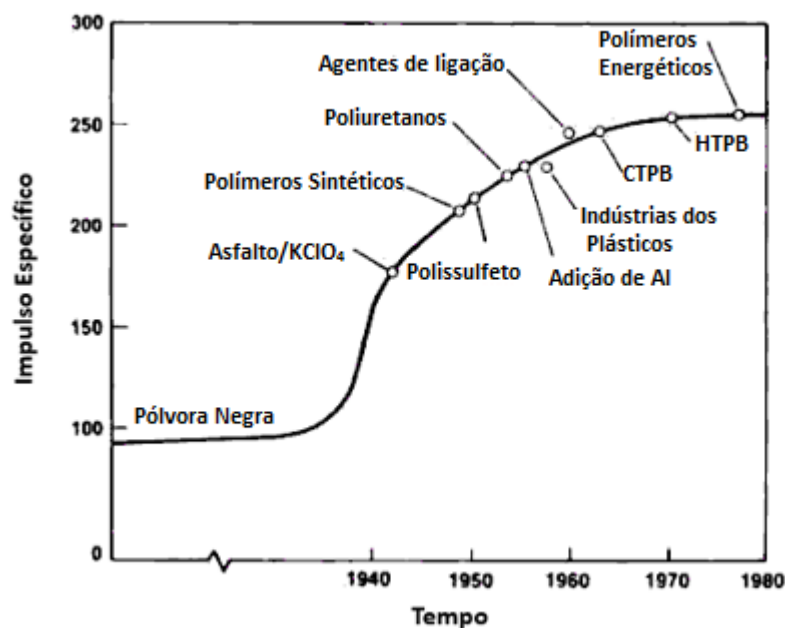


Figura 2-6. Evolução dos propelentes (Fonte: ASTRONAUTIX, 2018).

Dentre os primeiros compostos poliméricos a serem utilizados como ligantes, o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o poli(isobutileno) se mostraram inadequados, por resultarem em propelentes com propriedades mecânicas insatisfatórias. Porém, na década de 1950 desenvolveram-se polímeros líquidos que podiam ser curados por meio de ligações cruzadas após a adição da carga do propelente. Os primeiros destes polímeros foram os polissulfetos, os poliésteres e os grupos que mais se destacam atualmente: as poliuretanas e os polibutadienos (SCIAMARELI *et al.*, 2002).

Dentre os ligantes energéticos mais usados do ponto de vista histórico, podem ser citados a nitrocelulose, a poli(azida de glicidila) (GAP), o poli(3-nitratometila-3-metila-de oxetano) (polyNIMMO) e a poli(3-azidometila-3-metila de oxetano) (polyAMMO). Algumas das vantagens do GAP são a baixa temperatura de transição vítrea (T_g), a alta energia da decomposição de grupos N_3 , a alta densidade, a boa segurança e a boa compatibilidade com cargas sólidas (GAUR, 2003). Sendo de extrema importância citar sobre as propriedades mecânicas de compósitos com matriz polimérica dependem fortemente da temperatura. Principalmente a respeito das propriedades a baixas temperaturas, no qual o propelente estará submetido à carga mecânica (estática e/ou dinâmica) devendo estar sempre acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g), para proporcionar capacidade de deformação suficiente para uma operação segura. Neste caso, como mencionado pelo exemplo do GAP, a matriz polimérica deve possibilitar ao

compósito ter propriedades mecânicas mínimas requeridas para operar na faixa de temperatura de -50°C até +70°C (KUBOTA, 2002; TANVER *et al.*, 2015, LEMOS, 2018).

Segundo vários autores (BAILEY e MURRAY, 1989; GUANAES e BITTENCOUR, 2008; LIU, HSIUE e CHIU, 1995; SMITH, 1960; PROVATAS, 2000; GAUR, 2003), o polímero deve apresentar as seguintes propriedades para ser utilizado com sucesso no processamento de propelentes compósitos:

- boa reprodutibilidade das suas características após a síntese;
- capacidade de processamento e possibilidade de alto carregamento;
- compatibilidade com os demais componentes da formulação;
- propriedades mecânicas compatíveis com a faixa de temperaturas em que o propelente deve ser utilizado;
- boa estabilidade química, quando em contato com o oxidante.
- redução da vulnerabilidade durante a armazenagem e transporte, ou por exposição a estímulos perigosos não planejados;
- permitir a melhora de desempenho (especialmente a maior produção de energia).

LIBARDI *et al.* (2007) desenvolveram um propelente compósito sólido que atendia às exigências mecânicas, químicas e balísticas para aplicações em motores de foguetes e mísseis. Este propelente é caracterizado pela presença do ligante PBLH e é conhecido como a terceira geração de combustíveis à base de ligantes de butadieno. Atualmente, o PBLH é o componente mais aplicado como matriz, por ter a capacidade de manter as propriedades do combustível por longos períodos de armazenagem e com menor toxicidade (ARENDALE, 1969).

Um propelente que utiliza somente uma matriz polimérica e um oxidante é descrito na patente de HO *et al.* (2005). A patente trata da produção de um material polimérico reativo à base de azeto de glicidila. O material polimérico reativo pode incluir aditivos oxidantes pulverulentos, tais como amônio, perclorato ou óxido férrico. MARION (1984) também descreveu diferentes composições para uso como propelente com dois componentes, em que os materiais oxidantes podem compor de 84% a 91% em peso do propelente e a matriz pode compor de 8% a 10% em peso do propelente. O autor também produziu propelentes contendo oxidantes na faixa de 30% a 80% em peso do propelente e matriz polimérica na faixa de 20% a 70% em peso do propelente. O emprego

somente desses dois componentes permitiu produzir misturas de baixo custo e fácil manuseio.

De acordo com PEARSON (1964), um grão propelente característico de um propulsor compreende uma matriz auto-propulsora oxidante na qual estão incorporados um ou mais compostos metálicos que reagem exotermicamente. Os autores mostraram que um propulsor semi-sólido adequado continha perclorato de amônio, PVC, um plastificante, um agente molhante e negro de fumo. Pó de alumínio podia ser adicionado como combustível suplementar. Quando o propelente continha um combustível metálico em pó, os elementos metálicos podiam ser isolados para prevenir a perda de calor para o propulsor, usando revestimentos isolantes à base de ésteres e éteres de celulose, borracha e polímeros sintéticos. Os polímeros sintéticos podiam conter plastificantes orgânicos e sólidos finamente divididos ou fibras metálicas finas, para melhorar a velocidade de combustão.

Outras combinações que utilizam polímeros para produção de propelentes foram estudadas. Uma patente americana (MANNING *et al.*, 1996) trata da produção de um propelente de alta energia, que compreende a mistura de um elastômero termoplástico aglutinante energético à base de oxetano e um material de enchimento explosivo de alta energia. O teor do elastômero termoplástico aglutinante energético à base de oxetano variava entre 5% a 30% em peso do propelente, enquanto o teor do agente de enchimento explosivo de alta energia flutuava entre 70% e 95% em peso do propelente.

A patente US6080248 (A), publicada no ano 2000, descreve materiais pirotécnicos que compreendem de 25% a 80% em peso de um ligante baseado em poli(azida de glicidila), poli(3,3-bis-azidometila de oxetano), poliéster ou poliéter, ao menos um plastificante, 10% a 70% em peso de perclorato de amônio, com tamanhos de partícula entre 0,5 e 30 μm , e ao menos uma nitramina, na proporção entre 0% e 45% em peso do propelente. Estes materiais foram utilizados como geradores de gás e calor em minipropulsores.

2.4. Matrizes Plásticas

2.4.1. Conceitos Básicos sobre Polímeros

O avanço de novos propelentes esteve bastante relacionado ao desenvolvimento de novos materiais poliméricos, para o fornecimento de matérias-primas usadas como base para novas formulações (GUANAES & BITTENCOURT, 2008). Inicialmente

foram utilizados polímeros sintéticos, inertes e depois energéticos. Atualmente, o requisito “*ecologicamente correto*” tem direcionado as pesquisas nesta área, fazendo surgir os materiais que utilizam na sua composição os monômeros de fontes renováveis.

Polímeros são macromoléculas sintetizadas a partir da reação entre moléculas menores, denominadas monômeros. Dentre diversas possíveis classificações, esses materiais podem ser agrupados como naturais ou sintéticos. Polímeros naturais são aqueles naturalmente ocorrentes na natureza, como proteínas e polissacarídeos. Polímeros sintéticos são produzidos por reações químicas convencionais a partir dos respectivos monômeros (GOMES, 2013).

De acordo com ODIAN (2004), os polímeros podem também ser classificados em função da rota química através da qual foram sintetizados como polímeros de condensação (ou etapas) ou de adição (ou cadeia). Os polímeros são ditos de condensação quando são formados a partir da reação entre grupos funcionais, como ácidos carboxílicos e hidroxilas, por exemplo, presentes nas moléculas dos monômeros. Quando os polímeros são formados pela adição sequencial de monômeros à cadeia, eles são classificados como polímeros de adição.

A polimerização em etapas pode ser afetada por vários fatores, dentre os quais podem ser destacados (CANEVAROLO, 2002):

- Tempo de reação – O aumento do tempo de reação permite obter polímeros com massas molares maiores, por conta do aumento da conversão;
- Temperatura – O aumento da temperatura produz o aumento das taxas de reação e mudança das velocidades relativas das diferentes etapas do mecanismo de reação, provocando potencial mudança da estrutura das macromoléculas obtidas;
- Catalisador – A presença de um catalisador normalmente reduz as barreiras de energia de ativação, facilitando a reação e, portanto, permitindo a obtenção de materiais com maiores massas molares em tempos menores. Por conta das caracteristicamente baixas taxas de reação, das policondensações, o emprego de catalisadores pode ser fundamental para viabilizar o processo comercial.

Além da polimerização, é possível também realizar a copolimerização de espécies químicas distintas. De acordo com MACHADO *et al.* (2007), essa é uma estratégia extensamente empregada para modificar as propriedades dos polímeros. Selecionando-se

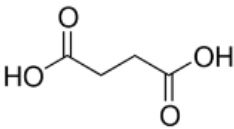
apropriadamente os comonômeros, as propriedades originais do polímero podem ser melhoradas e modificadas significativamente, permitindo a ampliação da rede de propriedades de materiais distintos que podem ser produzidos.

2.4.2. Monômeros Renováveis

2.4.2.1. Ácido Succínico

O ácido succínico é um composto formado por 4 átomos de carbono e dois grupos carboxílicos, sendo chamado formalmente de ácido 1,4-butanodióico, como pode ser visto na Tabela 2-1. Por conta dessa funcionalidade, o ácido succínico pode ser usado como matéria prima para gerar diversos outros compostos derivados por meio de transformações químicas bem conhecidas, ocupando por isso um lugar de destaque no campo da sustentabilidade (PALMAS, 2015).

Tabela 2-1. Algumas propriedades básicas do monômero ácido succínico.

Ácido succínico	Fórmula molecular	CH ₄ H ₆ O ₄
	Peso molecular	118,1 g/mol
	Ponto de fusão	185 - 187 °C
	Ponto de ebulição	235 °C

O ácido succínico é uma matéria-prima sustentável porque pode ser produzido a partir de caldos de fermentação, como discutido por DOMBEK *et al.* (2015), e por bactérias geneticamente modificadas, como discutido por KOSEKI *et al.* (2006).

Com relação ao desenvolvimento de propelentes ecologicamente sustentáveis, os poliésteres à base de ácido succínico podem ser considerados como uma opção interessante e vantajosa para a síntese da matriz polimérica, tendo em vista que o ácido succínico e diversos poli(álcoois) podem ser obtidos por vias renováveis. Utilizando o ácido succínico como matéria-prima, BENJAMIN & JUN (1968) produziram polímeros verdes com agentes de cura à base de carboxilato de butadieno, ácido oxálico, ácido adípico, ácido succínico, ácido tartárico e ácido cítrico, para uso como ligante em propulsores para foguetes. No entanto, desde então essa área temática tem sido muito pouco explorada na literatura.

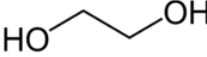
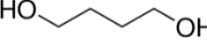
A patente US2010331191 (A1) relata o uso de oligoésteres produzidos a partir de derivados do ácido succínico e de polióis como agentes tensoativos. O documento propõe ainda que esses agentes tensoativos sejam usados para estabilizar explosivos, quando um oxidante líquido é usado para formulação de um combustível líquido. Além disso, a patente descreve um método de preparação do referido estabilizante, que compreende a reação de um anidrido succínico com um poliol.

2.4.2.2. Álcoois

Os monômeros alcoólicos reúnem diferentes características estruturais que podem influenciar de forma significativa as propriedades dos polímeros sintetizados, assim como dos propelentes produzidos a partir destes materiais. No conjunto dos álcoois usados como monômeros, destacam-se o etilenoglicol (EG), 1,4-butanodiol (BD) e dietilenoglicol (DEG). Dentre as características desses materiais, é possível destacar que esses poliálcoois apresentam diferentes massas molares, diferentes números de carbonos na cadeia principal, e número expressivo de átomos de oxigênio na cadeia principal, favorecendo a queima. Além disso, podem ser obtidos a partir de fontes renováveis (BATISTA, 2013).

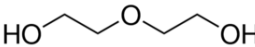
A apresentação dos álcoois pode ser dividida convenientemente em dois grupos, e aplicada com base nas matrizes poliméricas a serem sintetizadas nas reações de polimerização. O primeiro grupo é formado por etilenoglicol e 1,4-butanodiol, que produzem polímeros sólidos com ácido succínico, como mostrado na Tabela 2-2.

Tabela 2-2. Algumas propriedades básicas de monômeros alcoólicos que produzem polímeros sólidos com ácido succínico.

Etilenoglicol	Fórmula molecular	C₂H₆O₂
	Peso molecular	62,07 g/mol
	Ponto de fusão	-13 °C
	Ponto de ebulição	195 - 198 °C
	Pressão de vapor a 175°C	342 mmHg
1,4-Butanodiol	Fórmula molecular	C₄H₁₀O₂
	Peso molecular	90,12 g/mol
	Ponto de fusão	16 °C
	Ponto de ebulição	230 °C
	Pressão de vapor a 175°C	135 mmHg

O segundo grupo é formado pelo dietilenoglicol, que produz polímeros líquidos e viscosos com ácido succínico. Por meio da Tabela 2-3 é possível verificar as principais informações sobre o dietilenoglicol.

Tabela 2-3. Algumas propriedades básicas do dietilenoglicol, que produz polímeros líquidos e viscosos com ácido succínico.

Dietilenoglicol	Fórmula molecular	C₄H₁₀O₃
	Peso molecular	106,12 g/mol
	Ponto de fusão	-10 °C
	Ponto de ebulição	245 °C
	Pressão de vapor a 175°C	88 mmHg

Com base nesses diálcoois e no ácido succínico, é possível avaliar alguns trabalhos que investigaram a síntese desses polímeros renováveis. É conveniente considerar que, dentre os muitos polímeros renováveis, incluindo os materiais biodegradáveis, o poli(succinato de butileno) (PBS), polímero formado pela reação entre ácido succínico e o 1,4 butanodiol, é certamente um dos mais estudados, havendo diversos trabalhos que procuram melhorar as propriedades do PBS com auxílio de várias

ferramentas. O interesse por este polímero pode ser entendido pelo fato do PBS apresentar um desempenho balanceado de boas propriedades térmicas e mecânicas, assim como boa processabilidade termoplástica, comparável a de outros plásticos comuns (XU e GUO, 2010).

DUTRA (2014) e DUTRA *et al.* (2018a, 2018b, 2018c, 2019, 2020a, 2022), produziram o PBS por polimerização em meio heterogêneo, utilizando a técnica de polimerização em suspensão. A técnica desenvolvida apresentou a vantagem de permitir a diminuição do tempo de reação, quando comparada à polimerização em massa, tornando também mais simples a etapa de peletização, importante para a formação do propelente, já que a matriz precisa estar disponível na forma particulada na escala micrométrica, para permitir a mistura com as demais cargas. Isso viabiliza a compactação do processo, já que o produto é obtido diretamente na forma de partículas.

DUTRA (2019) estudou ainda a produção de micropartículas biodegradáveis via polimerização em suspensão, utilizando o polímero PBS e a parafina como meio de dispersão durante a reação. Os resultados obtidos confirmaram o potencial promissor desta técnica para a obtenção de partículas degradáveis com tamanhos variando de 50 a 2000 μm . Foi também proposto um modelo de degradação do PBS em água do mar, que ao final mostrou que as micropartículas com diâmetros menores que 100 μm devem degradar completamente na água do mar em menos de 1 ano e em menos de 1 dia, se tiverem diâmetro de 1 μm , que são resultados promissores para aplicações cosméticas. Por fim, foi realizado um estudo econômico para avaliar o preço final do PBS microparticulado, tendo sido obtido um possível valor de venda bastante competitivo de \$3,54 / kg, com tempo de retorno de investimento de uma planta de 10 Kton/ano igual a 22 meses.

NASCIMENTO (2020) produziu fertilizantes organominerais com propriedades melhoradas e um novo compósito polimérico usando cama de frango como carga. Para a produção do compósito polimérico, foi utilizado ácido succínico, 1,4 butanodiol e cama de frango, além do catalisador para conduzir a polimerização. A polimerização resultou em um produto heterogêneo, mas com melhores propriedades de resistência à compressão. Os testes de dureza mostraram que, à medida que aumentou a concentração de cama de frango na formulação do compósito polimérico, aumentou também a resistência à compressão (aumento de 663% com 30% de cama de frango). A cama de

frango deve atuar como carga de reforço, uma vez que a presença desse resíduo foi capaz de melhorar propriedades mecânicas do compósito PBS obtido.

O poli(succinato de etileno) (PES) é o polímero formado pela reação entre o ácido succínico e o etilenoglicol, sendo considerado como um dos mais importantes (dentre os polímeros comercialmente disponíveis) poliésteres biodegradáveis sintéticos, devido às excelentes propriedades mecânicas, assim como à alta estabilidade térmica (PAPAGEORGIOU, BIKIARIS e ACHILIAS, 2007).

ARAUJO (2016) e ARAUJO *et al.* (2019) desenvolveram um combustível propelente aplicado a motores de foguetes e atuadores. O combustível propelente foi produzido com base em polímeros sustentáveis formados a partir da reação do etilenoglicol com ácido succínico por meio de etapas de esterificação e transesterificação. Os autores concluíram que as matrizes produzidas com porcentagens a partir de 70% de oxidante (perclorato de amônio) apresentaram características de propelentes energéticos.

CANTINI (2020) estudou um conjunto de reações do ácido succínico com o etilenoglicol e o 1,4-butanodiol para a produção de *binders* para a formulação de propelentes sólidos, utilizados em motores de foguetes. Os propelentes produzidos apresentaram calores de combustão acima de 2712 cal/g e calores de explosão acima de 1195 cal/g, valores compatíveis com os esperados com o uso de propelentes comerciais, mostrando a competitividade dos materiais investigados. Os autores observaram ainda que as propriedades da matriz polimérica investigada permitiram a redução da quantidade de oxidante das formulações, o que pode ser muito vantajoso para a operação segura e ambientalmente correta.

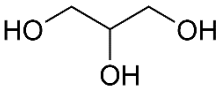
CAO *et al.* (2002) produziram copolímeros a partir de misturas de 1,4-butanodiol e dietilenoglicol com o ácido succínico, com o objetivo de estudar a variação das propriedades do produto final obtido. PALMAS (2015) estudou a síntese do poli(succinato de dietilenoglicol) (PDES) a partir da reação do dietilenoglicol com o ácido succínico, variando as proporções molares (OH):(COOH) e avaliando as alterações das propriedades do produto final como função dessas proporções, concluindo que polímeros com diferentes características podem ser produzidos com base na manipulação das composições relativas dos grupos funcionais.

2.4.2.3. Glicerol

A utilização de matérias-primas renováveis é essencial para o desenvolvimento sustentável da sociedade moderna. Neste contexto, entre os combustíveis renováveis mais promissores destaca-se o biodiesel. Com base na disponibilidade mundial atual de matérias-primas oleosas oriundas de soja, milho, caixas de gordura de esgoto e sebo, dentre muitas outras, bilhões de litros de biodiesel podem ser produzidos em todo o mundo. Assim, as projeções sobre a produção mundial de glicerol, principal produto resultante da hidrólise das gorduras e óleos, apontam para 1,2 milhões de toneladas por ano. Portanto, é consenso na comunidade científica e nas indústrias do setor que a utilização do glicerol constitui um sério problema para a produção de biodiesel, sendo fundamental buscar alternativas para o consumo desse volume de glicerol produzido, seja na forma bruta ou em outras formas derivadas de alto valor agregado, viabilizando economicamente o aumento da produção de biodiesel (BEATRIZ *et al.*, 2011).

Na natureza, o glicerol (Tabela 2-4) ocorre naturalmente em vegetais (soja, mamona, babaçu, girassol, palma, algodão, coco, dendê, pinhão manso) e animais, em formas combinadas de glicerina com ácidos graxos (LAGES *et al.*, 1999). A característica mais surpreendente do glicerol, segundo ARRUDA *et al.* (2006), é o número e a variedade de processos não só industriais, mas também metabólicos, com os quais ele pode estar envolvido. Também se observa um número crescente de processos industriais em que o glicerol vem sendo utilizado, como na indústria alimentícia, farmacêutica, química e têxtil (APATI, 2012).

Tabela 2-4. Algumas propriedades básicas do glicerol.

Glicerol	Fórmula molecular	C ₄ H ₁₀ O ₃
	Peso molecular	92,09 g/mol
	Ponto de fusão	18,2 °C
	Ponto de ebulição	290 °C

Neste contexto, o glicerol pode ser usado como monômero (por ser tri-hidroxlado) para a fabricação das matrizes plásticas a serem produzidas para formulação de propelentes, o que não parece ter sido até o momento estudado. Por conta da natureza tri-funcional do glicerol, essa molécula pode ser usada para estender a massa molar das

cadeias poliméricas e para provocar a reticulação dos polímeros obtidos (BEATRIZ *et al.*, 2011).

2.5. Processo de Polimerização por Policondensação

2.5.1. Policondensação em Massa

Uma série de técnicas distintas pode ser usada para promover reações de polimerização, destacando-se as polimerizações em massa, em solução, em suspensão e em emulsão. A polimerização em massa é o processo mais simples, no qual a mistura reacional contém apenas o(s) monômero(s) e, opcionalmente, o catalisador ou o iniciador (ODIAN, 2004).

Segundo MORAES (2013), a reação em massa se inicia com o aquecimento, podendo ser monitorada pelo aumento da viscosidade do meio. A reação ocorre em meio homogêneo e pode ocorrer ou não a formação de subprodutos no meio reacional. A iniciação pode ser promovida por agentes físicos, como calor, radiação eletromagnética, dentre outros, ou ocorrer espontaneamente entre as moléculas dos monômeros multifuncionais presentes no reator (CANEVAROLO, 2006; FERNANDES, 2002; MANO & MENDES, 1999). A produção de polímero neste tipo de processo resulta normalmente em maiores taxas de reação e maiores rendimentos em produto, sendo que a polimerização pode ser realizada em um molde, levando diretamente à formação da peça. Dessa forma, o processo pode ser simplificado e o produto obtido não precisa ser processado posteriormente, o que é bastante vantajoso para a indústria de propelentes.

A polimerização em massa, no entanto, pode apresentar algumas desvantagens, por causa da alta viscosidade do meio reacional, que se torna maior à medida que aumenta a conversão, impossibilitando a movimentação das moléculas dentro do reator, afetando o curso da polimerização. Por isso, podem ocorrer problemas de controle de variáveis de operação, como a temperatura e a uniformidade das condições de reação, causando heterogeneidade na distribuição dos tamanhos das moléculas formadas. Assim, a massa molar média do polímero final pode atingir elevados valores, acompanhada de larga distribuição de massas molares (FERNANDES, 2002; MORAES, 2013; MANO & MENDES, 1999).

Apesar disso, de acordo com MORAES (2013), a polimerização em massa apresenta algumas vantagens competitivas importantes, tais como:

- produto final contendo poucos contaminantes residuais;
- produto final com excelentes qualidades ópticas e elétricas;
- produto final facilmente manipulável;
- baixo custo de processamento.

Dentre algumas das desvantagens do processo em massa, podem ser também citadas:

- quando conduzida em moldes, é preciso que os monômeros apresentem altas reatividades, para reduzir o teor de monômero residual e oligômeros na peça;
- dificuldade para remoção de monômero residual.

2.5.2. Policondensação em Suspensão

O processo de polimerização por policondensação mais comum é em massa. Porém, em virtude de as propriedades finais do propelente dependerem das distribuições dos tamanhos das partículas, da distribuição dos sólidos na matriz (homogeneidade de dispersão) e das interações entre as partículas e o ligante polimérico (BANDGAR *et al.*, 2001), faz-se aqui também uma investigação sobre a síntese de matrizes poliméricas por meio da técnica de policondensação em suspensão, tornando possível investigar os efeitos da homogeneidade da matriz polimérica sobre as propriedades finais do propelente.

A polimerização em suspensão é conduzida por meio de dispersão de uma mistura do(s) monômero(s) em uma fase contínua não solvente. Usualmente, a fase dispersa contém ainda um iniciador ou catalisador solúvel na mistura de monômeros, sendo usados um ou mais agentes de suspensão para prevenir a aglomeração da fase dispersa. Nesta técnica, com auxílio da agitação vigorosa do meio, ocorre a formação de gotas dispersas, que são estabilizadas pelo agente de suspensão, evitando a coalescência. Cada gota individualmente funciona como um pequeno reator em massa, o que leva à formação de micropartículas poliméricas ao final da reação (ODIAN, 2004).

A técnica de polimerização em suspensão procura reunir as vantagens dos processos de polimerização em massa, solução e emulsão, ao mesmo tempo em que procura eliminar algumas de suas desvantagens. A polimerização em suspensão corresponde grosseiramente a uma polimerização em massa dentro de cada gotícula de

monômero suspensa no meio aquoso. O produto final é obtido na forma de partículas esféricas de tamanho e forma relativamente homogêneos. Além disso, o tamanho médio da partícula e a distribuição de tamanhos das partículas podem ser controlados de forma simples numa faixa relativamente estreita, manipulando-se a velocidade de agitação e a quantidade de agente de suspensão (MACHADO *et al.*, 2007).

Devido à faixa característica de tamanhos micrométricos das partículas obtidas, a recuperação final das partículas poliméricas numa corrente aquosa ou gasosa é relativamente fácil, com baixo custo de separação, quando comparado com a polimerização em emulsão (partículas com tamanhos nanométricos), em solução e em massa (as partículas precisam ser obtidas por precipitação ou peletização). No entanto, um dos desafios principais da técnica de polimerização em suspensão é prevenir a aglomeração da fase orgânica (MACHADO *et al.*, 2007).

2.6. Aspectos Básicos da Modelagem dos Sistemas Investigados

Considerando a necessidade de avaliar os custos associados a investimentos e à operação de uma indústria de transformação química, a modelagem dos processos industriais parece imprescindível para aprimorar o conhecimento sobre os parâmetros importantes dos processos de síntese, separação e purificação de produtos.

De acordo com ALVES (2008), a modelagem de operações industriais envolve necessariamente a resolução de um extenso conjunto de equações relacionadas a balanços de massa e energia, relações de equilíbrio de fases e equações de transferência de momento, massa e calor. Esta constatação justifica, em grande parte, a pesquisa associada à elaboração de modelos termodinâmicos cada vez mais acurados, principalmente para o estudo de operações e propriedades que envolvam equilíbrios de fase, como por exemplo, a fugacidade e a atividade, já que não é possível conhecer seus valores sem o apoio de dados experimentais e modelos.

Por modelagem matemática no contexto deste trabalho, define-se que o modelo deve ser utilizado para representar os dados experimentais, de massa de condensado produzido na reação de policondensação, assim como a dinâmica de recolhimento de condensado ao longo do tempo.

De acordo com DUTRA *et al.* (2020b), polímeros de policondensação são normalmente produzidos por meio de processos de polimerização em massa e em solução, que são caracterizados pela existência de restrições significativas para a transferência de

massa e de calor, além da difícil purificação do polímero (quando preparado em solução). Dessa forma, torna-se desejável desenvolver processos industriais que possam contornar algumas dessas limitações, como no caso das polimerizações em suspensão. Por isso, DUTRA *et al.* (2020b) desenvolveram um modelo matemático para descrever o processo de policondensação em suspensão usado para a produção do PBS, mostrando que os problemas de transferência de calor e massa podem ser minimizados nesse processo.

É importante ressaltar que o problema proposto é extremamente complexo e que requer que diversos parâmetros sejam definidos para que seja resolvido. Dada a complexidade das reações de policondensação, o mecanismo cinético utilizado normalmente se baseia na abordagem de grupamentos funcionais. Esta abordagem não permite a descrição rigorosa da distribuição de massas molares, mas permite que se obtenham as massas de condensados formadas e retiradas do sistema, e a massa molar média numérica (M_n) do produto (BRANDÃO *et al.*, 2017). Além disso, segundo ODIAN (2004), qualquer molécula que contenha um grupo funcional OH pode reagir com qualquer outra molécula que contenha um grupo funcional COOH para produzir moléculas de mais elevada massa molar, como mostra a Figura 2-7.

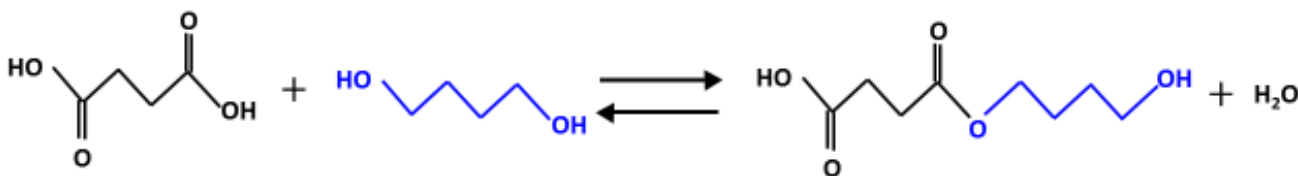


Figura 2-7. Representação esquemática da reação entre o ácido succínico e um diálcool (1,4-butanodiol) para a síntese de um poliéster.

BRANDÃO *et al.* (2017) investigaram a policondensação do ácido furânico 2,5-dicarboxílico (FDCA) e do etilenoglicol para produzir o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) (PEF), um poliéster furânico com semelhança estrutural com o poli(tereftalato de etileno) (PET). Com base em dados experimentais obtidos, um modelo matemático baseado nos balanços de massa e na abordagem de grupos funcionais da Figura 2.7 foi construído, sendo os parâmetros do modelo estimados para permitir a descrição apropriada dos dados disponíveis: massas de condensado coletadas e massas molares médias dos produtos preparados. Os resultados obtidos indicaram que as taxas de polimerização estavam limitadas pelas restrições de transferência de massa, devidas às

altas viscosidades atingidas no meio reacional, que atrasam a remoção dos subprodutos da reação.

2.7. Considerações Finais

O cenário que envolve propelentes compósitos é amplo e complexo. Diversos estudos têm sido realizados nos últimos anos e a pesquisa parece se ramificar, tentando estudar novas e diferentes formas de explorar os possíveis e eficientes materiais que podem resultar em ligantes poliméricos com melhores propriedades para esse uso e oriundos da química verde no futuro.

Diante do que foi apresentado, percebe-se a importância da condução de novos estudos sobre novos processos para produção de matrizes plásticas com monômeros oriundos de fontes renováveis, de origem nacional, cujos produtos de degradação não agredam o meio ambiente. O ácido succínico é um composto químico de destaque neste cenário, assim como os diálcoois etilenoglicol, 1,4-butanodiol e dietilenoglicol. Não menos importante, o glicerol, que é um coproduto da produção de biodiesel, pode também ser utilizado como monômero para produção dos copolímeros do estudo.

A reação do ácido succínico com os diálcoois pode produzir os poliésteres poli(succinato de butileno) (PBS), poli(succinato de etileno) (PES) e poli(succinato de dietileno) (PDES). O PBS já foi produzido na forma microparticulada por policondensação em suspensão usando parafina como meio de dispersão de forma bem sucedida por DUTRA (2019) e DUTRA *et al.* (2018a, 2018b, 2018c, 2019, 2022). Contudo, no presente trabalho serão explorados diferentes óleos vegetais como meios de dispersão durante as reações, para que todo o sistema de reação seja sustentável e renovável. Nesse contexto, não foram encontrados na literatura quaisquer trabalhos que tenham relatado a realização de policondensações em suspensão para a produção do PES, do PDES ou de copolímeros preparados com esses diálcoois renováveis com glicerol. Dessa forma, a presente tese pretende realizar o estudo deste processo, visando à produção de matrizes plásticas energéticas, para uso na formulação de propelentes compósitos. A esse respeito, é importante enfatizar que não foram encontrados trabalhos que relatem o uso desses polímeros renováveis para a formulação de propelentes compósitos, como investigado no presente trabalho.

3. Objetivo

A presente tese tem como objetivo principal fazer a síntese de matrizes plásticas renováveis formadas por polímeros distintos e à base de ácido succínico com etilenoglicol, 1,4-butanodiol, dietilenoglicol e glicerol, por meio de policondensações conduzidas em massa e em suspensão, para uso na formulação de propelentes compósitos e caracterização de propriedades de desempenho desses propelentes.

3.1. Objetivos Específicos

Constituem objetivos específicos perseguidos no presente trabalho:

- Realizar a polimerização em massa do ácido succínico com diálcoois (etilenoglicol, 1,4- butanodiol e dietilenoglicol), adotando a proporção molar de hidroxilas e carboxilas com excesso de álcool, para a produção de pré-polímeros de PES, PBS e PDES, por meio das reações de esterificação e transesterificação, com controle de temperaturas e pressão;
- Realizar a copolimerização utilizando 5% de glicerol em relação à carga de monômeros para síntese de copolímeros à base de PES, PBS e PDES por policondensação em massa;
- Realizar a polimerização em suspensão do ácido succínico com diálcoois (etilenoglicol e 1,4- butanodiol) em condições similares às utilizadas em massa, para a produção dos pré-polímeros sólidos PES e PBS;
- Realizar a copolimerização utilizando 5% de glicerol em relação à carga de monômeros para síntese de copolímeros à base de PES e PBS por policondensação em suspensão;
- Investigar o uso de novos meios renováveis de dispersão à base de óleos vegetais de origem renovável, como óleo de soja, óleo de girassol, óleo de milho e óleo de canola, para conduzir as reações de policondensação em suspensão;

- Caracterizar os óleos utilizados como meios de dispersão com auxílio de análises de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), viscosidade, densidade, tensão interfacial e tensão superficial;
- Propor um mecanismo cinético, desenvolver um modelo matemático simplificado com base no mecanismo proposto e, por fim, implementar e resolver o modelo para o sistema de policondensação em massa, para avaliação de constantes cinéticas da reação;
- Caracterizar os pré-polímeros sintetizados com auxílio de análises de FTIR, TGA, calorimetria exploratória diferencial (DSC), ionização por dessorção a laser assistida por matriz – tempo de voo acoplada a espectroscopia de massas (MALDI TOF MS), cromatografia de permeação em gel (GPC), distribuição do tamanho de partículas (DTP), microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Caracterizar o oxidante, perclorato de amônio (AP) por meio de análises de MEV, DTP e TGA;
- Caracterizar o agente de cura, diisocianato de difenilmetano (MDI), com auxílio de análises de FTIR para determinação dos principais grupos funcionais presentes;
- Produzir propelentes por meio da adição e mistura de oxidantes nos diferentes pré-polímeros, realizando as reações de cura na presença de excesso do grupo isocianato;
- Caracterizar os propelentes com auxílio de análises calorimétricas, avaliando a magnitude dos calores de combustão e explosão e comparando-os a calores de combustão e explosão de propelentes comerciais.

4. Metodologia

4.1. Materiais

Os materiais que foram utilizados para o desenvolvimento da tese encontram-se descritos a seguir.

4.1.1. Reagentes

- SPAN80 (monooleato de sorbitano) fornecido pela FLUKA (Cidade do México, México) com pureza mínima de 99,0% e usado como agente de suspensão;
- Ácido succínico fornecido pela Sigma Aldrich / Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99,0% e usado como monômero;
- Etilenoglicol fornecido pela Sigma Aldrich / Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99,0% e usado como monômero;
- Glicerol fornecido pela Sigma Aldrich / Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99,0% e usado como monômero;
- 1,4-Butanodiol fornecido pela Sigma Aldrich / Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99,0% e usado como monômero;
- 1,2-Butanodiol fornecido pela Sigma Aldrich / Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99,5% e usado como monômero;
- Dietilenoglicol fornecido pela Sigma Aldrich / Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99,0% e usado como monômero;
- Hexafluoroisopropanol (HFIP) fornecido pela Apollo Scientific (Tokio, Japão) com pureza mínima de 99,0% e usado como solvente analítico;
- Trióxido de antimônio (Sb_2O_3) fornecido pela Sigma Aldrich / Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99,5% e usado como catalisador;
- Ácido 2,5-dihidroxibenzóico (DHB) fornecido pela Bruker Corporation (São Paulo, Brasil) com pureza mínima de 99,0% e usado como matriz para análises de MALDI TOF MS;

- Nitrogênio líquido fornecido pela Linde AG (Rio de Janeiro, Brasil) e usado para *quenching* das reações;
- Metanol fornecido pela Sigma Aldrich / Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99,8% e usado como solvente analítico;
- Óleo de soja comercial fornecido Bunge Alimentos (Gaspar - SC, Brasil), material de grau alimentício, com acidez de 0,3% em peso (ANVISA, 2005; BUNGE, 2012), e utilizado como meio de dispersão;
- Óleo de milho comercial fornecido Bunge Alimentos (Gaspar - SC, Brasil), material de grau alimentício, com acidez de 0,3% em peso (ANVISA, 2005; BUNGE, 2012), e utilizado como meio de dispersão;
- Óleo de canola comercial fornecido Bunge Alimentos (Gaspar - SC, Brasil), material de grau alimentício, com acidez de 0,3% em peso (ANVISA, 2005; BUNGE, 2012), e utilizado como meio de dispersão;
- Óleo de girassol comercial fornecido Bunge Alimentos (Gaspar - SC, Brasil), material de grau alimentício, com acidez de 0,3% em peso (ANVISA, 2005; BUNGE, 2012), e utilizado como meio de dispersão;
- Reagente Karl Fischer sem piridina fornecido pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil) com grau de pureza PA e usado como reagente analítico;
- Tolueno fornecido pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil) com grau de pureza UV-HPLC e usado como solvente analítico;
- Clorofórmio fornecido pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil) com grau de pureza UV-HPLC e usado como solvente analítico;
- Acetona fornecido pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil) com grau de pureza comercial e usado como solvente de limpeza;
- Diisocianato de difenilmetano (MDI) fornecido pela Hexágono Química (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99,0% e usado como agente de extensão de cadeia.
- Carbamato de etila fornecido pela Sigma Aldrich / Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99,0% e usado como modificador de cadeia.

O perclorato de amônio (AP) foi gentilmente doado pelo Instituto de Pesquisas Química da Marinha (IPqM), com granulometria de 400 mesh..

4.1.2. Gases

- Nitrogênio fornecido pela White Martins (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99,995 % e usado como gás inerte de arraste durante reações de polimerização.

4.2. Metodologia para Síntese da Matriz Polimérica

4.2.1. Unidade Experimental

A síntese dos polímeros foi realizada com auxílio de dois processos de polimerização distintos, com o objetivo de verificar as propriedades dos materiais produzidos em cada processo, assim como a viabilidade para aplicação desses materiais como propelentes, considerando a posterior mistura física com o oxidante AP. A unidade experimental utilizada para conduzir as sínteses dos polímeros investigados no presente trabalho está instalada no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do Programa de Engenharia Química da COPPE / UFRJ, como mostrado na Figura 4-1.

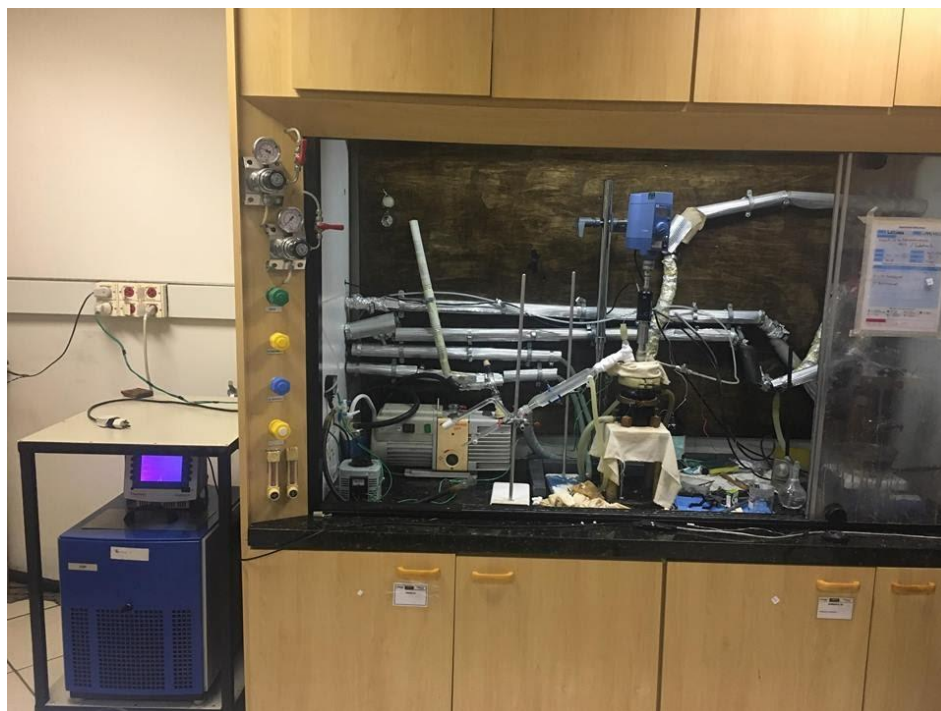


Figura 4-1. Unidade experimental usada para síntese dos materiais investigados.

A unidade experimental utilizada contava com os seguintes equipamentos:

- Condensador de tubo reto de 30 cm de comprimento;
- Reator de vidro de quatro bocas com capacidade de 500 mL;
- Aparato do tipo Dean Stark para coleta de condensado;
- Tubo conector de duas juntas;
- Válvula em “T”;
- Trap para captura de voláteis;
- Agitador mecânico EUROESTAR Power Control Visc (IKA, São Paulo, Brasil);
- Impelidores distintos para cada tipo de policondensação;
- Vacuômetro FSA62/01 RET $\frac{1}{4}$ 760 mmHg (Rucken, São Paulo, Brasil);
- Banho de silicone mantido em um recipiente de vidro pirex;
- Rotâmetro Modelo 1900 (AppliTech, São Paulo, Brasil) para monitoramento da vazão do gás de arraste;
- Bomba de vácuo Modelo MSM 12E da MS Mistura (Florianópolis, Brasil);
- Controlador de tensão (Variac) (Itest, São Paulo, Brasil);
- Placa de aquecimento modelo Haake C35P fornecido pela empresa PreciLabo (IKA, São Paulo, Brasil);

- Banho térmico modelo C-Maq HS 7 fornecido pela empresa IKA (ThermoScientific, Massachusetts, Estados Unidos);
- Mangueiras, suportes e garras metálicas usados como acessório de apoio da unidade experimental.

4.2.2. Condições Operacionais

Todas as reações foram conduzidas nas condições operacionais descritas na Tabela 4-1.

Tabela 4-1. Condições operacionais usadas nas polimerizações em suspensão e em massa.

Etapas da Síntese	Esterificação e Transesterificação
Temperatura	175 °C – 200 °C
Catalisador	0,26% m/m Sb ₂ O ₃ (trióxido de antimônio)
Tempo de cada reação	3 horas por etapa nas reações em suspensão 6 horas por etapa nas reações em massa
Estequiometria Molar (álcool:ácido)	4:3 ou 2:1
Vazão de N₂ na Esterificação	330 mL/min
Pressão na Transesterificação	Queda gradual até atingir nível máximo de vácuo (determinado pela taxa de remoção de voláteis)
Coleta do Produto	Em nitrogênio líquido

As condições operacionais foram determinadas como explicado nos parágrafos seguintes.

- Rotas Químicas Empregadas

Para a síntese de todos os polímeros e copolímeros, adotaram-se duas rotas químicas: a esterificação e a transesterificação. As reações de esterificação foram realizadas segundo a reação não catalisada de um ácido dicarboxílico com um ou mais álcoois polihídricos, adotando-se a proporção molar de hidroxilas e carboxilas em excesso de álcool. Na sequência, a Figura 4.2 mostra a reação de esterificação.

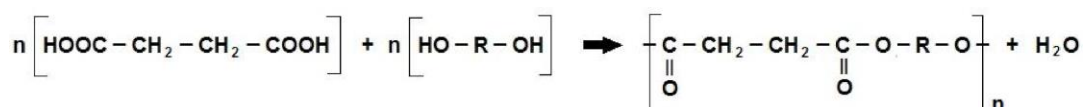


Figura 4-2. Mecanismo esquemático da reação de esterificação.

Na etapa de transesterificação, Figura 4.3, conduzida com os pré-polímeros (poliésteres) obtidos na etapa de esterificação, ocorre a formação do poliéster de massa mais elevada. Nas policondensações em massa foi necessário realizar esta etapa no dia posterior, após o término da esterificação, mantendo-se a mesma temperatura adotada na primeira etapa. Para dar início às reações, foi adicionado óxido de antimônio III como catalisador a 0,26% (em relação ao ácido succínico) e manteve-se o controle da pressão por toda a reação.

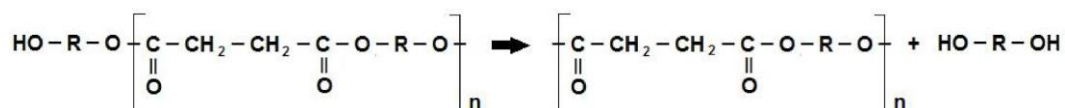


Figura 4-3. Mecanismo esquemático da reação de transesterificação.

As reações de copolimerização seguiram a mesma metodologia de esterificação, seguida da transesterificação em batelada. Contudo, diferentemente do adotado para a síntese dos polímeros anteriores, nas copolimerizações o glicerol foi adicionado em substituição parcial ao reagente alcoólico, de forma que a fração molar de hidroxilas provenientes do glicerol fosse igual a 5% do total de hidroxilas que deram origem à cadeia do pré-polímero final. Essa porcentagem foi adotada com base nas recomendações apresentadas no trabalho de GOMES (2013), para evitar a formação de grumos e gelificação de todo o meio reacional.

- Temperatura

De acordo com FERREIRA (2013), a temperatura constitui um fator importante para a obtenção de altas conversões em reações de policondensação, contribuindo para o aumento da velocidade da reação. Este método apresenta, portanto, algumas desvantagens, como a necessidade de aplicar temperatura elevada, longos tempos de reação, de promover a necessária remoção de subprodutos da reação, para que haja o deslocamento do equilíbrio na direção do polímero, e de respeitar o equilíbrio estequiométrico entre os grupos carboxílicos e os grupos hidroxila. Além disso, o controle da temperatura de reação é essencial para evitar a ocorrência de reações laterais (ROMÃO *et al.*, 2009).

Neste contexto, a temperatura constituiu um parâmetro bem controlado em todas as reações, cujo controle foi executado com auxílio de um termopar inserido na mistura reacional dentro do reator e de um controlador padrão do tipo PID acoplado à unidade experimental e que manipulava a vazão de fluido de aquecimento, como pode ser visto na Figura 4.4.

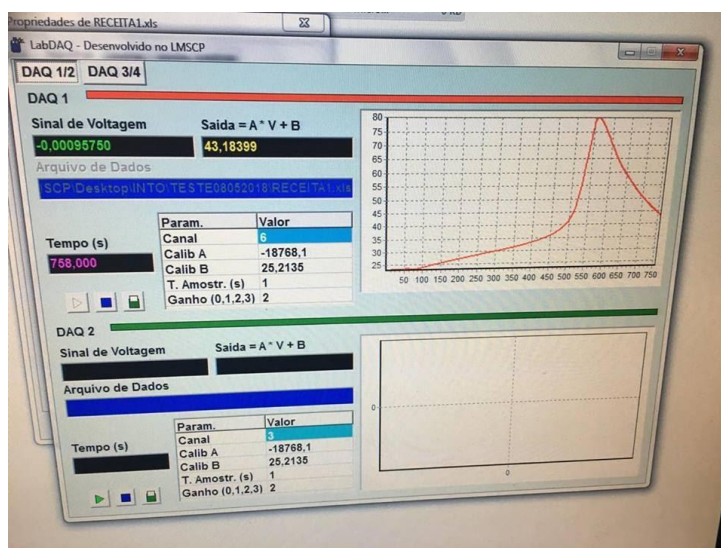


Figura 4-4. Controlador da temperatura no meio reacional.

- Catalisador

Para cada um dos álcoois utilizados na síntese dos polímeros, foi criada uma solução em suspensão, contendo 2 % em massa de antimônio (Sb) em álcool. Para as policondensações em massa, esta solução foi inserida na etapa da transesterificação; ou seja, no início da segunda etapa, em uma quantidade que visava preparar um meio reacional contendo 0,26 % de antimônio em relação à massa de ácido succínico adicionada no reator na primeira etapa da reação. Para as policondensações em suspensão, a adição do catalisador foi realizada no início da reação de esterificação (ARAÚJO, 2016; DUTRA *et al.*, 2018a; 2018b; 2018c; 2019; 2022).

- Tempo de Reação

Para todos os pré-polímeros sintetizados, os tempos de reação de 3 e 6 horas para cada etapa foram validados experimentalmente como suficientes para ter o recolhimento finalizado de condensado da reação. O tempo final foi padronizado para as policondensações em suspensão como igual a 3 h por etapa e para as policondensações em massa o tempo foi padronizado como igual a 6 h por etapa.

- Estequiometria

A estequiometria de alimentação foi escolhida com base no trabalho de PALMAS (2015), já que esta proporção resultou em materiais com melhor estabilidade térmica. Para os pré-polímeros PBS e PES, a proporção foi igual 4 (OH): 3 (COOH); para o pré-polímero de PDES, foi usada a proporção molar 2 (OH) : 1(COOH), em virtude da obtenção do produto com menor temperatura de transição vítrea (Tg), propriedade importante para um material propelente.

A matriz polimérica deve permitir ao compósito ter propriedades mecânicas mínimas requeridas para operar na faixa de temperatura de -50 °C até 70 °C (KUBOTA, 2002; LEMOS, 2018). Na aplicação do poliéster para a formulação do propelente compósito, as propriedades mecânicas do propelente obtido dependem fortemente da temperatura, principalmente a baixas temperaturas, visto que o propelente que é submetido a uma carga mecânica (estática e/ou dinâmica) deve estar preferencialmente

acima da temperatura de transição vítrea (T_g), para proporcionar capacidade de deformação suficiente para garantir uma operação segura.

- Vazão de N_2 na Esterificação e Pressão na Transesterificação

Como as polimerizações de policondensação são reações reversíveis, o equilíbrio deve ser direcionado de forma contínua para a produção do polímero. Por isso, a vazão constante de nitrogênio e a pressão reduzida foram utilizados como artifícios para a melhor remoção dos subprodutos das reações de esterificação e transesterificação, respectivamente. Os ambientes reacionais foram mantidos sob atmosfera inerte (nitrogênio) ou vácuo. A vazão de nitrogênio gasoso foi utilizada somente na etapa de esterificação para a remoção de condensado (principalmente água), enquanto na etapa de transesterificação houve o controle da vazão da bomba de vácuo (para remoção principalmente do diálcool).

- Agitação e Mistura no Reator

Nos processos de polimerização em suspensão, as distribuições de tamanhos de partícula e os tamanhos médios de partícula podem ser controlados de forma simples numa faixa relativamente estreita, manipulando-se a velocidades de agitação (MACHADO *et al.*, 2007). Neste contexto, as velocidades de agitação em cada policondensação foram cuidadosamente controladas por meio da escolha do impelidor para cada polimerização e da velocidade de agitação (Figura 4.5). As velocidades de agitação foram iguais a 800 rpm nas policondensações conduzidas em suspensão e iguais a 200 rpm nas policondensações conduzidas em massa (DUTRA, 2014; DUTRA (2019), DUTRA *et al.* (2018a), DUTRA *et al.* (2018b), DUTRA *et al.* (2018c), DUTRA *et al.* (2019), DUTRA *et al.* (2022)).

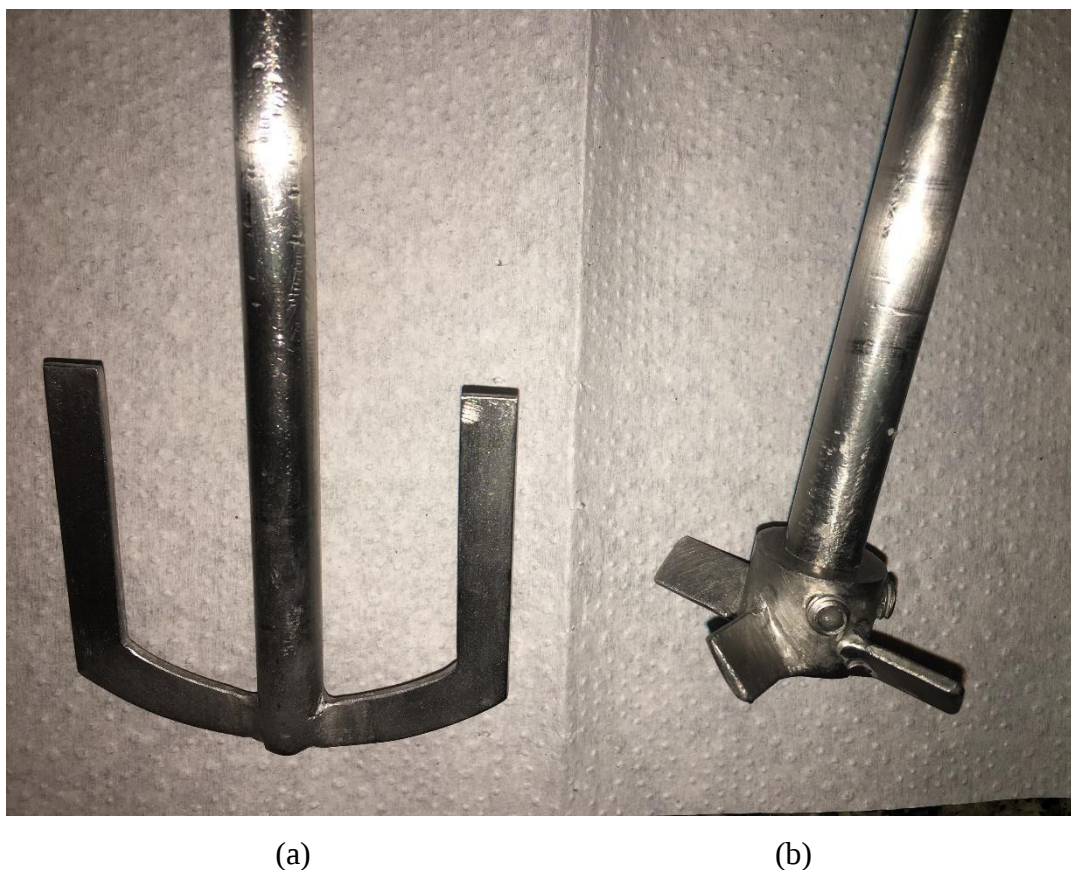


Figura 4-5. Impelidores utilizados para agitar os reatores de polimerização: (a) policondensação em massa; e (b) policondensação em suspensão.

- Coleta do Produto

Nas policondensações em massa, a retirada do polímero do reator constitui uma operação difícil, visto que o polímero formado normalmente é sólido ou um líquido altamente viscoso na temperatura ambiente. Para evitar o uso de solventes e facilitar o processo, foi utilizado nitrogênio líquido para remover o polímero do balão. Após a introdução do nitrogênio líquido no reator, o polímero se torna rígido e frágil, podendo ser facilmente quebrado e retirado.

Nas policondensações em suspensão, a retirada do produto foi realizada após a redução da temperatura do sistema para 80 °C, removendo o meio fluido e direcionando-o para um banho frio, onde foi mantido por cerca de 1 h em banho frio na temperatura de 10 °C.

Os coprodutos da reação, água e excesso de álcool, foram retirados durante todo o tempo das polimerizações para estudo das taxas de recolhimento de condensado e caracterização da conversão da reação.

4.2.2.1. Policondensação em Massa

Com relação ao processo de policondensação em massa, a Figura 4.6 representa o diagrama da unidade experimental. Os monômeros foram inseridos no reator, com agitação na velocidade de 200 rpm e temperatura na faixa de 170 °C a 200 °C, iniciando-se a reação. A duração da reação foi de 12 horas no total, incluindo as etapas de esterificação e de transesterificação. Logo após a polimerização ser realizada, o produto foi coletado e enviado para as caracterizações, sem etapas adicionais de tratamento ou purificação.

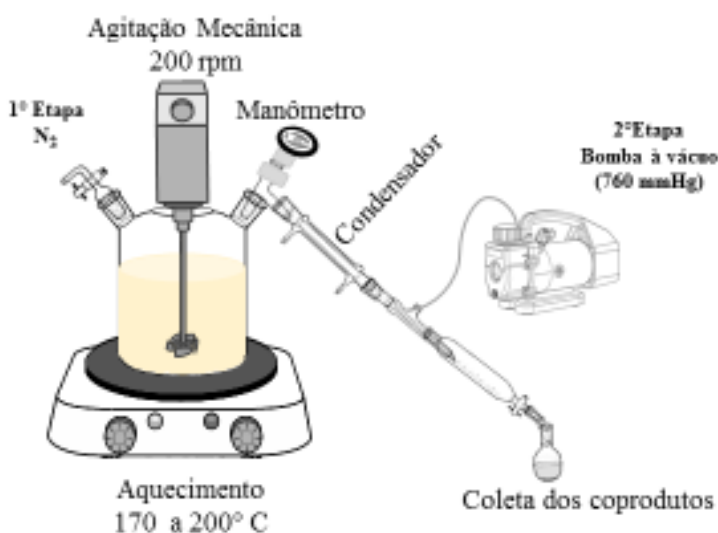


Figura 4-6. Representação esquemática da unidade de polimerização em massa (Fonte: DUTRA, 2014).

4.2.2.2. Policondensação em Suspensão

Este processo foi estudado originalmente por DUTRA (2014), que sintetizou o PBS e realizou vários testes para a determinação de uma condição apropriada para condução da reação, utilizada no presente trabalho. Com relação ao processo de policondensação por suspensão, MACHADO *et al.* (2007) descreveram as transições ocorridas na reação da seguinte forma:

- 1) Durante o período inicial, a distribuição dos tamanhos de gotas é geralmente mais estreita e o meio reacional se comporta como uma suspensão de um líquido em outro líquido;
- 2) Durante o período intermediário, ocorre a formação de uma mistura, caracterizada pelo aumento expressivo da viscosidade da fase dispersa e pela correspondente redução da velocidade de quebra das gotas. A distribuição de tamanhos das partículas se alarga e o controle de aglomeração se torna crítico. O equilíbrio que se estabelece entre as taxas de coalescência e quebra das ligações define o grau de estabilidade da suspensão;
- 3) Durante o último estágio, se a suspensão for instável, ocorre a coalescência descontrolada ou as gotas atingem uma distribuição de tamanhos bem estabelecida após ultrapassarem o ponto de identificação de partícula (MACHADO et al., 2007).

A Figura 4.7 apresenta de forma esquemática a unidade experimental usada para conduzir as policondensações em suspensão.

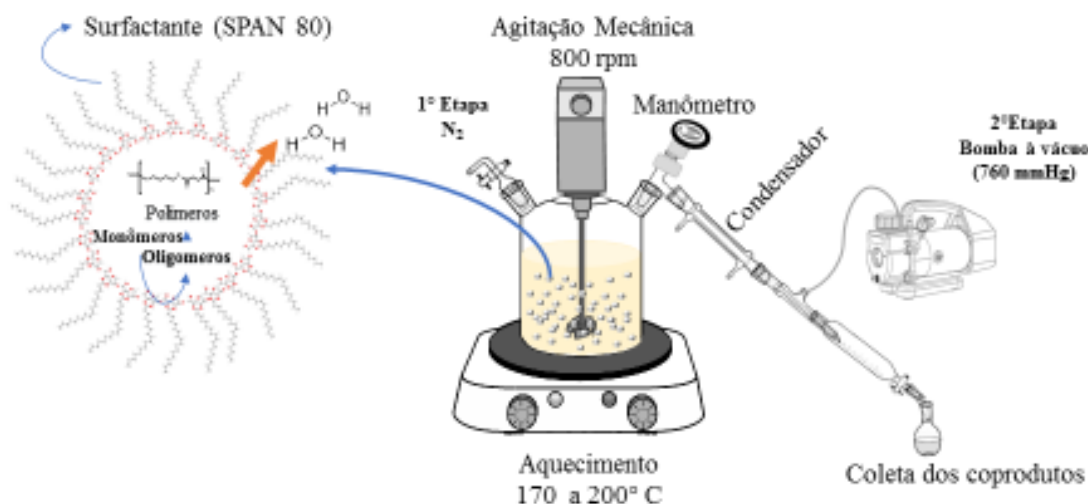


Figura 4-7. Representação esquemática da unidade de polimerização em suspensão (Fonte: DUTRA, 2014).

No processo de policondensação em suspensão, utilizaram-se 30% em massa de monômeros e 70% em massa do meio dispersante, 5% de SPAN 80® com relação à massa dos monômeros e 3% da massa de catalisador com relação a massa de ácido succínico com agitação de 800 rpm e temperatura na faixa de 170 °C a 200 °C. Após a

adição do meio de reação, inicia-se a reação, com duração de 6 horas no total, incluindo as etapas de esterificação e de transesterificação. É imprescindível a adição de um agente de suspensão para controlar a estabilidade do meio.

4.3. Metodologia para Síntese da Matriz Poliuretânica

Após os pré-polímeros e copolímeros serem sintetizados, foi algumas vezes realizada uma etapa adicional para promover a extensão de cadeia ou reticulação da massa do propelente, sendo utilizada a formação de ligações uretânicas para a síntese do polímero de maior massa molar. Os grupos uretano -NH-COO- podem ser definidos como ésteres de ácido carbâmico (IONESCU, 2005). Em seguida, pode ocorrer a etapa de cura, por meio da formação de uma matriz poliuretânica, fazendo-se a adição do grupo isocianato aos polímeros com cadeia estendida com uretano. A formação da macromolécula de poliuretano a partir da reação entre poliol e um poliisocianato segue o esquema representado na Figura 4.8.

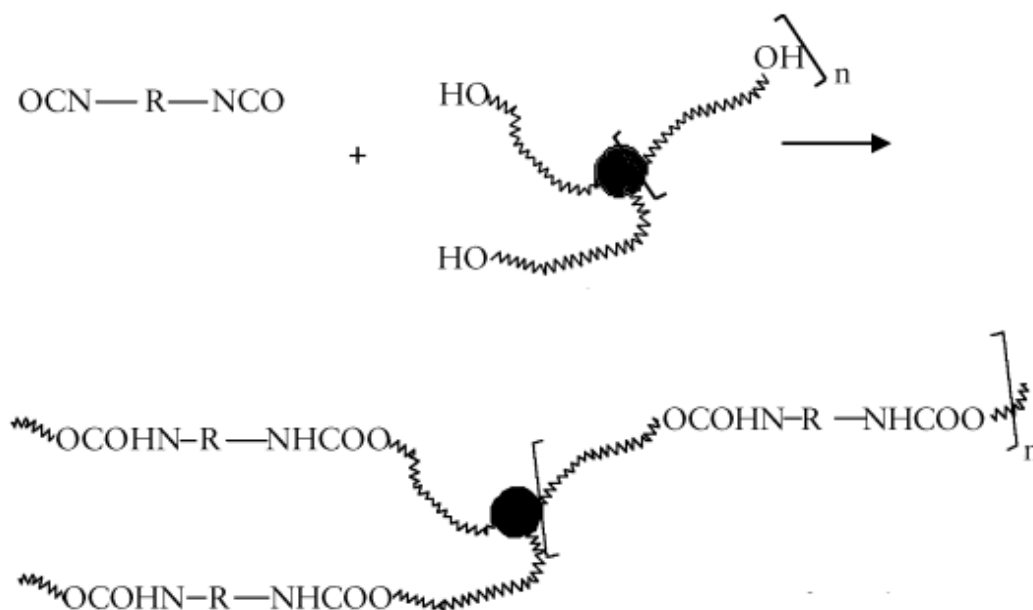


Figura 4-8. Esquema ilustrativo da reação de formação da cadeia poliuretânica (IONESCU, 2005).

Os grupos uretânicos podem ser considerados compostos com átomos de hidrogênio ativos, devido à presença de um átomo de hidrogênio ligado ao átomo de

nitrogênio. A presença do átomo de hidrogênio ativo pode promover reações entre o grupo isocianato e um grupo uretano, formando um grupo alofanato (Figura 4.9).

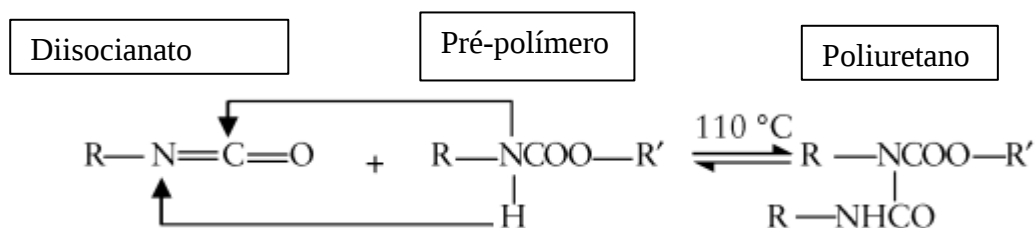


Figura 4-9. Esquema ilustrativo da reação entre o grupo isocianato e uretano (IONESCU, 2005).

Devido ao efeito de retirada de elétrons dos grupos carbonila, o grupo uretano tem uma reatividade muito menor do que os grupos amínicos -NH. Por isso, a fim de promover a formação do grupo alofanato, são necessárias temperaturas mais altas de reação, maiores que $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. A formação do grupo alofanato é uma reação reversível (IONESCU, 2005). Assim, utilizando-se a temperatura de $70\text{-}90\text{ }^{\circ}\text{C}$, espera-se que os grupos uretano e isocianato reajam somente com os grupos hidroxilas presentes nas extremidades das cadeias dos polímeros, produzindo assim poliuretano de alto peso molar, como ilustrado na Figura 4.10.

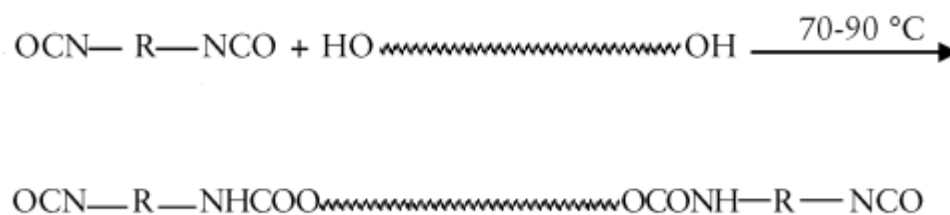


Figura 4-10. Esquema ilustrativo da reação de formação do grupo poliuretânico (IONESCU, 2005).

Para a obtenção da matriz poliuretânica a partir dos polímeros sintetizados, podem ser utilizados como agente de cura alguns poliisocianatos, como o TDI (diisocianato de tolueno), IPI (diisocianato de isoforona), MDI (diisocianato de difenilmetano) e HMDI (diisocianato de hexametileno). No presente trabalho a escolha do isocianato foi feita com base na estabilidade térmica dos materiais obtidos, que seguem a ordem decrescente de

estabilidade térmica MDI > TDI > IPDI > HMDI (PINHEIRO, 1999). Assim, foi utilizado no presente estudo o MDI como fonte de grupos isocianato.

A reação entre moléculas do tipo diisocianato e diol promove a formação do poliuretano com estrutura linear. Porém, a reação de um triol (três grupos hidroxila) com um polisocianato promove a formação de ramificações e reticulações nas cadeias das macromoléculas. A densidade da reticulação depende da funcionalidade e da razão de alimentação (OH) / (NCO) obtidos dos compostos precursores, afetando diretamente as propriedades finais do poliuretano (ORTEL, 1985).

Como em todas as reações de policondensação, a razão molar entre os grupos reativos (no caso avaliado, entre [-NCO] e [OH]) exerce uma influência muito forte sobre a evolução das massas molares do polímero resultante. Teoricamente, a massa molar máxima é obtida com uma razão equimolar [-NCO] / [OH] = 1 (ORTEL, 1985). Um pequeno excesso de um dos grupos reagentes (grupos isocianato ou hidroxila, no caso) pode reduzir drasticamente a massa molar do polímero resultante (Figura 4.11). No presente estudo foi utilizada a razão [-NCO] / [OH] = 0,85, como recomendado por LIBARDI (2009), com o objetivo de produzir um material mais oxigenado e ainda contendo grupos hidroxilas livres.

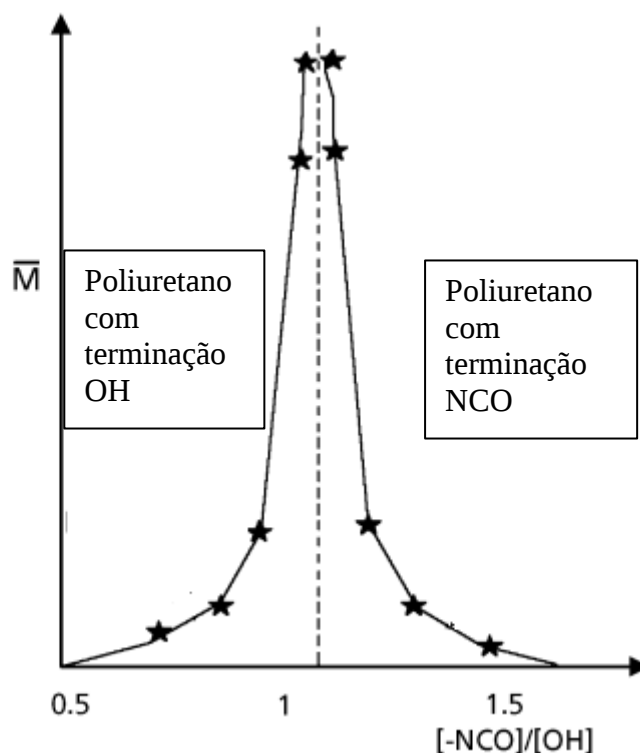


Figura 4-11. O efeito da razão molar $[-NCO] / [OH]$ sobre a massa molar média dos poliuretanos obtidos (IONESCU, 2005).

4.4. Metodologia para Preparo dos Propelentes

Para o preparo dos propelentes, faz-se uso dos polímeros sintetizados. A etapa seguinte envolve a adição do oxidante, utilizando para isso o perclorato de amônio (AP) com granulometria bem definida. O combustível e o oxidante devem estar misturados de forma bem homogênea, para que reação de combustão ocorra de forma completa. Como os polímeros sintetizados por polimerização em suspensão se apresentam na forma particulada, a etapa de mistura polímero/oxidante foi conduzida de forma prática e eficiente com auxílio de um bastão de vidro, sem necessidade de aquecimento. O mesmo procedimento foi usado para todos os polímeros em suspensão. Foi adotada a proporção mássica padrão de 60% de matriz plástica e 40% de oxidante, com base no trabalho de ARAUJO (2016), que avaliou diferentes proporções e verificou que o poder calorífico obtido com uma matriz de PES era comparável ao de propelentes comerciais nessas condições. Para os polímeros preparados por polimerização em massa, foi necessário realizar a adição do oxidante AP em conjunto com a reação de extensão de cadeia e de

cura, devido à necessidade de os polímeros estarem fundidos para permitir a mistura com o oxidante sólido.

A baixa pressão durante a operação de mistura e os pequenos tamanhos das partículas do oxidante AP permitem obter uma mistura mais homogênea antes da combustão. Uma ilustração geral sobre a queima de um propelente à base de AP é mostrada na Figura 4.12 (TEADESLE, 2000).

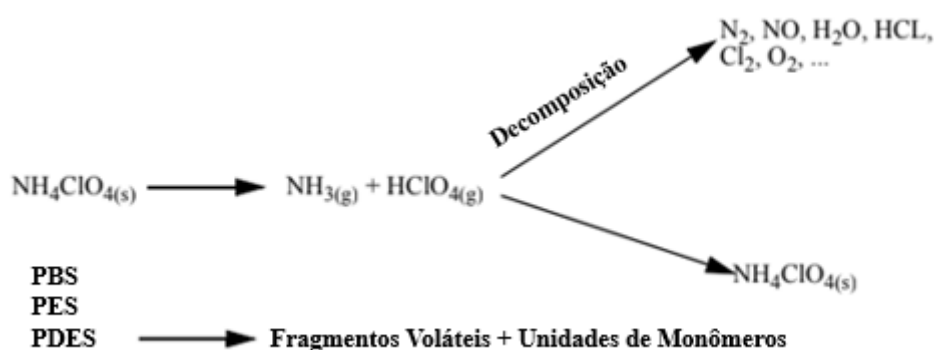


Figura 4-12. Esquema ilustrativo da reação de queima dos componentes do propelente.

Os pré-polímeros sintetizados foram separados em dois grupos para preparo dos propelentes. No Grupo I foram incluídos todos os materiais obtidos por polimerização em suspensão. Como as amostras desse grupo apresentavam forma particulada, a mistura com o oxidante foi realizada de forma manual e sem aquecimento, sendo o procedimento suficiente para garantir a boa interação entre os sólidos. Posteriormente, a mistura sólida foi levada a uma placa de aquecimento e misturada com o agente de extensão na temperatura de 80 °C e sob atmosfera inerte, para executar a etapa de modificação de cadeia com carbamato de etila, segundo a metodologia proposta por ARAUJO (2016). Após a etapa de modificação da cadeia, foi iniciado o gotejamento de MDI para atingir a razão $[-\text{NCO}] / [\text{OH}] = 0,85$, como proposto por LIBARDI (2009), com agitação até mistura completa por cerca de 5 minutos. Após a mistura se completar, o material permaneceu em dessecador à vácuo por 15 dias para consolidar a cura do material poliuretânico.

No Grupo II foram incluídos os materiais polimerizados em massa. Nesse caso, as etapas de adição do perclorato de amônio, modificação da cadeia e extensão com MDI foram realizadas diretamente em frasco aquecido e mantido sobre placa de aquecimento, pois os materiais precisavam estar fundidos para agregar melhor as partículas sólidas do

pré-polímero e do perclorato de amônio. No entanto, a mesma metodologia posterior de adição do MDI foi conduzida, na forma já descrita para os materiais do Grupo I.

4.5. Caracterizações dos Polímeros

Diversas técnicas analíticas, como MALDI TOF MS, FTIR, DSC, GPC e TGA (STANKOVIC *et al.*, 1998), podem ser utilizadas para a compreensão dos mecanismos físico-químicos relativos a processos de degradação térmica (PENG *et al.*, 2004) e de reação (MATOS *et al.*, 2004). Todas as análises dos polímeros foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Polímeros (ENGEPOL) da COPPE/UFRJ, com exceção das análises de MALDI TOF MS, que foram realizadas no Laboratório de Espectrometria do IME. A seguir, são descritas cada uma das técnicas de caracterização usadas e as respectivas condições de análise.

4.5.1. Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Durante o processo de degradação de um material ocorre a liberação de compostos voláteis, com a consequente perda de massa do material estudado. Análises termogravimétricas medem a variação de massa sob efeito do aumento da temperatura a taxas controladas (CANEVAROLO, 2002). Dessa forma, as análises de TGA foram realizadas no trabalho com o objetivo de estudar a degradação térmica dos materiais produzidos em atmosfera não-oxidativa. Os termogramas de TGA e DTA foram obtidos sob atmosfera inerte (N₂), sob fluxo de 100 mL/min, para evitar a condensação de compostos voláteis no sistema. A massa de amostra analisada foi de aproximadamente 2,5 mg, sendo acondicionada em cadinhos de alumínio. A taxa de aquecimento foi sempre igual a 20 °C / min, na faixa de temperaturas entre 30 e 600 °C.

Para este trabalho, foram feitas análises termogravimétricas do tipo dinâmica, em que a amostra é aquecida sob variação de temperatura programada, com o objetivo de caracterizar o perfil de degradação térmica.

4.5.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Uma substância, ao sofrer uma transformação física ou química, libera ou absorve uma determinada quantidade de calor. A técnica de DSC mede, por intermédio de uma programação controlada de temperatura, a energia envolvida na transformação analisada, tendo como referência um material termicamente inerte. Em uma curva de DSC típica, três tipos básicos de transformações podem ser usualmente detectados: transformações endotérmicas (como a fusão), transformações exotérmicas (como a cristalização) e transições de segunda ordem (como a transição vítrea) (CANEVAROLO, 2002).

As análises calorimétricas foram obtidas em um calorímetro, marca *Shimadzu*, modelo *Differential Scanning Calorimeter* DSC – 60 (São Paulo, Brasil), sob fluxo de 20 mL/min de nitrogênio e razão de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, na faixa de temperaturas entre -50 a 200 °C. A massa da amostra foi de 2,5 mg, medida previamente em uma balança analítica e sendo acondicionada em cadinhos de alumínio fechados. Os termogramas de DSC foram registrados durante o segundo ciclo de aquecimento, para apagar a história térmica da amostra.

4.5.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR se baseia no princípio de que as ligações químicas de uma substância apresentam frequências vibracionais específicas e associadas a diferentes níveis de energia, que permitem identificar qualitativamente a composição de uma amostra. Essas frequências podem ser observadas quando a amostra é submetida a ondas eletromagnéticas de comprimento na faixa do infravermelho, entre 2,5 μm e 25 μm (SILVERSTEIN *et al.*, 2005; GOMES, 2013; HAACK, 2010). As análises foram realizadas com o objetivo de comprovar a ocorrência das reações desejadas, permitindo avaliar de forma qualitativa a composição das cadeias dos polímeros sintetizados. As posições das bandas nos espectros no infravermelho podem ser apresentadas em função do comprimento de onda (μm) ou do número de ondas (cm^{-1}), enquanto as intensidades das bandas podem ser apresentadas como porcentagem de transmitância (%T) ou absorbância (A) (HAACK, 2010).

As análises foram conduzidas utilizando pastilhas de KBr no espectrofotômetro de infravermelho da *ThermoScientific* Nicolet iS10 (Massachusetts, Estados Unidos). O espectro de infravermelho foi obtido na região de número de onda compreendida entre 4000 e 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . A técnica empregada foi a de refletância difusa. Para cada amostra foram feitas 128 varreduras, sendo os espectros reportados como médias dos valores obtidos.

4.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi caracterizada por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Quanta 250 fabricado pela Fei Company (Oregon, Estados Unidos) e operando com tensão máxima de 30kV, em alto vácuo e usando elétrons secundários para a construção de imagens. As micrografias foram processadas em um analisador de imagens do mesmo fabricante. As amostras não demandaram qualquer tipo de pré-tratamento.

4.5.5. Microscopia Óptica

As análises de micrografia óptica realizadas com amostras dos polímeros sintetizados por policondensação em suspensão foram conduzidas em microscópio óptico invertido Axiovert 40 MAT, equipado com uma câmera de 1,4 megapixels, modelo AxioCam MRc, ambos da fabricante Carl Zeiss (Jena, Alemanha). O microscópio está associado a um computador, operado pelo software Axiovision, versão 4.8.1, fornecido pelo mesmo fabricante. Este *software* possibilita a aquisição e análise eletrônica das imagens. Foram utilizadas duas técnicas de visualização baseadas em luz polarizada (refletida) para cada amostra, com o objetivo de melhorar a visualização.

4.5.6. Distribuição de Tamanhos de Partículas

Distribuições de tamanho de partícula (DTP) foram medidas com auxílio da técnica de dispersão de luz, usando um equipamento Mastersizer 2000 (Malvern, Worcestershire, UK). A fonte de luz era composta por um laser de hélio-neon, com comprimento de onda de 632,8 nm, permitindo a caracterização de tamanhos de partículas

que variam de 10 nm a 3000 μm . As amostras foram dispersas em água destilada e as medidas foram realizadas na temperatura ambiente.

4.5.7. Ionização por Dessorção a Laser Assistida por Matriz – Tempo de Voo Acoplada a Espectrometria de Massas (MALDI TOF MS)

Entre as técnicas que podem ser usadas para a análise estrutural de macromoléculas, talvez a técnica de espectrometria de massas seja a mais versátil. Quando acoplada a uma fonte de ionização a laser assistida por matriz (MALDI TOF MS), a técnica pode ser particularmente útil para polímeros (HANTAN, 2001). Dentre as vantagens, pode-se destacar a determinação da massa absoluta das cadeias do polímero, a distribuição de massas molares e a identificação das unidades de repetição e dos grupos terminais.

Para uma análise típica de MALDI, soluções de uma amostra e de matriz são pré-misturados e usado um pequeno volume (aproximadamente 1 mL), aplicadas diretamente à placa de amostra. O solvente evapora na temperatura ambiente para produzir uma superfície cristalina heterogênea. No interior do espectrômetro de massas, o feixe de *laser* é pulsado para a superfície do meio cristalino e a matriz sublima, ocorrendo a dessorção e ionização das moléculas de analito. O espectro de massas MALDI tem as intensidades no eixo das ordenadas e os valores de massa / carga correspondente no eixo das abcissas.

As análises de MALDI foram realizadas no equipamento modelo Microflex do fabricante Bruker (Massachusetts, Estados Unidos), com 1000 disparos por análise, com limites de detecção de 0 a 3780 Da em modo refletivo. A metodologia aplicada para a análise dos polímeros foi baseada no trabalho de MILADINOVIC *et al.* (2008). Uma amostra dos polímeros foi preparada com 0,5 mL de solução de metanol. Para a preparação da amostra, a matriz de ácido 2,4-diidroxibenzóico (DHB) foi adicionada a 2 mL de uma mistura de polímeros com metanol.

Quando o DHB é deixado cristalizar lentamente, forma cristais semelhantes a agulhas. Quando a cristalização é rápida (ou seja, quando a matriz é preparada num solvente volátil ou o alvo é seco em temperatura elevada ou pressão reduzida), os cristais resultantes são pequenos e a cristalização do analito da matriz é muito mais uniforme, o que torna possível a análise dos polímeros analisados.

Como esta técnica constitui uma ferramenta poderosa em relação a outros métodos analíticos tradicionais e usados para caracterizar materiais de elevada massa molar

(especificidade, sensibilidade, rapidez e habilidade de analisar moléculas em uma larga faixa de massas), as análises de MALDI TOF MS foram aplicadas a amostras de todos os polímeros sintetizados.

4.5.8. Determinação do Teor de Água

A determinação do teor de água nos condensados coletados em cada reação de polimerização foi realizada pela técnica de titulação potenciométrica, a partir do emprego do reagente de Karl Fischer e do titulador automático C20 da Mettler Toledo (São Paulo, Brasil). O solvente de titulação utilizado foi uma mistura de metanol, tolueno e clorofórmio na proporção 50% : 25% : 25% em volume (CARVALHO, 2015).

4.5.9. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) ou cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) é usada para determinação da distribuição de massas molares de polímeros, permitindo o cálculo de das massas molares médias (GOMES, 2013). Segundo essa técnica, uma solução polimérica flui através de um leito de gel poroso, sendo que as cadeias menores penetram os poros do gel e se atrasam em relação às cadeias maiores. Assim, ocorre a separação entre cadeias de diferentes tamanhos, cujas concentrações relativas podem ser identificadas com auxílio de um detector e de uma curva de calibração.

O cromatógrafo utilizado era composto por uma bomba isocrática, fabricada pela YL Instruments (Gyeonggi, Coréia do Sul), modelo YL9112, por um forno fabricado pela Phenomenex (Califórnia, Estados Unidos), modelo Thermasphere TS-430, e um detector refratométrico fabricado pela Viscotek (Houston, Estados Unidos), modelo VE 3580. A fase móvel adotada utilizou o solvente hexaflúor-2 isopropanol (HFIP). As colunas utilizadas, fabricadas pela Shodex (Tóquio, Japão), foram os modelos GPC HFIP-803, GPC HFIP-804 e GPC HFIP-805, com tamanhos máximos de poro de 5×10^2 , $1,5 \times 10^3$ e 5×10^3 Å e limites de exclusão de 3×10^4 , 1×10^5 e 1×10^6 Da em padrões de poli(metacrilato de metila), respectivamente. Durante a análise, a vazão da fase móvel foi mantida constante em 1,0 mL/min e na temperatura de 40 °C. A aquisição e tratamento dos dados foram realizados pelo programa OminiSEC desenvolvido pela Viscotek (Houston,

Estados Unidos). Uma curva de calibração foi construída a partir de padrões de poli(metacrilato de metila) fornecidos pela American Polymer Standards (Ohio, Estados Unidos), com pesos moleculares na faixa de 10^2 a $2,2 \times 10^6$ Da.

4.5.10. Caracterização dos Óleos

Para a caracterização dos óleos, foram utilizadas as técnicas de TGA e FTIR, já citadas anteriormente, e uma técnica de caracterização da tensão superficial, da tensão interfacial, análise de densidade e viscosidade.

4.5.10.1. Tensão Superficial e Interfacial

A tensão superficial surge nos líquidos em decorrência do desequilíbrio entre as forças que atuam sobre as moléculas da superfície em relação àquelas que se encontram no interior da solução (BEHRING et al., 2004). Quando a tensão interfacial existente entre dois líquidos imiscíveis é elevada, isso indica que há baixa afinidade química entre os líquidos. Para dispersar o óleo na fase aquosa é preciso fornecer energia ao sistema, normalmente por meio de agitação, ou diminuir o conteúdo de energia da interface, mediante a utilização de agentes capazes de reduzir a tensão interfacial, chamados de agentes de suspensão ou surfactantes. Como esses fenômenos afetam as distribuições de tamanhos das partículas dispersas, a tensão interfacial é bastante importante para explicar a dinâmica de uma polimerização em suspensão (CARVALHO, 2011).

Os métodos mais tradicionais para determinação da tensão superficial e da tensão interfacial são os métodos do anel DuNouy e da placa Wilhelmy (CARVALHO, 2011). O princípio de funcionamento se baseia no registro da força (ou do peso) durante a passagem de um anel pela superfície. O máximo valor da força, capturado um pouco antes da ruptura do filme de líquido aderido na placa, permite o cálculo da tensão superficial e da tensão interfacial (GASPAR, 2015).

Neste trabalho utilizou-se o tensiômetro Sigma 70 (KSV Instruments, Espoo, Finlândia), Figura 4-13, para a medição das tensões superficiais e interfaciais de todos os óleos comerciais utilizados como meios dispersantes nas policondensações em suspensão. Foram feitas medidas dos óleos puros e dos óleos coletados após as reações, contaminado com resíduo de surfactantes e possíveis coprodutos das reações.



Figura 4-13. Tensiômetro Sigma 70 usado para realização das análises de tensão superficial e interfacial.

4.5.10.2. Densidade e Viscosidade

Amostras dos óleos utilizados neste estudo foram caracterizadas quanto à densidade e à viscosidade. As análises foram realizadas a 20 °C e em triplicata, usando para isso um densímetro baseado na técnica de oscilação (DMA 4500 ME, Anton Paar, São Paulo, Brazil) e um viscosímetro capilar automático (SVM 3000, Anton Paar, São Paulo, Brazil).

4.5.11. Caracterizações dos Propelentes

4.5.11.1. Calorimetria

As avaliações do calor de combustão, assim como do calor de explosão, foram realizadas nos propelentes produzidos na Divisão de Materiais do Instituto de Pesquisas Químicas da Marinha (IPqM).

A combustão do propelente sólido é uma reação química que, a partir de uma energia inicial fornecida por um ignitor, torna-se autossustentada e se mantém enquanto houver combustível e oxidante. A reação libera uma determinada quantidade de energia por unidade de massa consumida que é característica para cada mistura de reagentes (KUBOTA, 1984; PROVATAS, 2000).

O método que descreve a determinação do poder energético de amostras de materiais, utilizando o calorímetro ou bomba calorimétrica, consiste na queima de uma alíquota do material em um vaso pressurizado e submerso numa quantidade predeterminada de água, sob atmosfera oxidante. A quantidade de calor liberada pela queima da alíquota é medida a partir da variação da temperatura da água circundante. O aparelho utilizado foi o calorímetro adiabático modelo 6200 da Parr (Ohio, Estados Unidos), juntamente com uma bomba calorimétrica, um banho resfriador modelo 6510, um dessecador, uma balança analítica e um termômetro. Os resultados obtidos são reportados como calor de combustão (queima em ambiente de oxigênio 400 psi) em calorias/grama.

A metodologia aplicada e o equipamento utilizado para a avaliação do calor de explosão foram similares aos já descritos para a análise do calor de combustão, porém em atmosfera inerte (N_2). Quando um explosivo começa a queimar ou detona, a energia é liberada na forma de calor. A liberação de calor sob condição adiabática é chamada de calor de explosão. O valor do calor de combustão é maior que o valor do calor de explosão para substâncias com insuficiência de oxigênio e para a oxidação completa. Para substâncias explosivas com balanço de oxigênio positivo, como a nitroglicerina, não existe normalmente diferença entre o calor de explosão e o calor de combustão (FIGUEIREDO, 2012).

5. Resultados e Discussões

O capítulo de apresentação dos resultados foi dividido em subcapítulos que abordam a síntese dos poliésteres por polimerização em suspensão e por polimerização em massa. De forma similar, há subcapítulos distintos para a apresentação dos resultados referentes à modificação e extensão dos materiais poliméricos produzidos e a produção e caracterização de desempenho dos propelentes. Em todos os subcapítulos são apresentadas as caracterizações dos materiais obtidos.

5.1. Polímeros por Policondensação em Suspensão

5.1.1. Aspectos Gerais dos Pré-Polímeros Produzidos

Os pré-polímeros sintetizados por esse processo foram o PES e o PBS, por serem polímeros sólidos na temperatura ambiente. Ao final da polimerização, foi coletada do reator uma amostra contendo o meio dispersante e os polímeros. No caso deste estudo, os meios dispersantes foram constituídos por óleos comerciais, como pode ser visto na Figura 5-1. A filtração do polímero e a lavagem com acetona permite retirar o excesso de óleo contido na superfície das partículas.

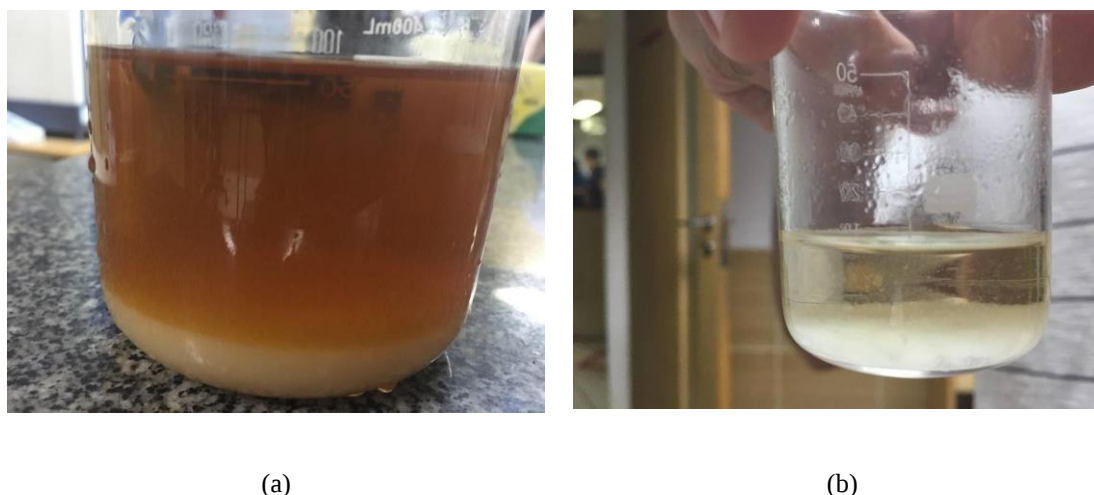


Figura 5-1. Ilustração do produto final da polimerização em suspensão, antes (a) e após (b) a lavagem com acetona.

Na Figura 5-2 é possível verificar visualmente a morfologia do produto disperso no solvente utilizado para lavagem.



Figura 5-2. Polímero sintetizado e disperso em acetona.

O processo da limpeza do pré-polímero para remoção do óleo (ver Figura 5-3) foi realizado por filtração a vácuo, permitindo obter uma boa separação do pré- polímero sintetizado.



Figura 5-3. Processo da limpeza do pré-polímero por meio da filtração à vácuo.

Logo após o processo de lavagem, é possível analisar de forma imediata e simples a morfologia e a dimensão da partícula presentes em cada amostra de polímero por meio da análise de microscopia óptica. Nas Figura 5-4 e Figura 5-5 é possível verificar as morfologias aproximadamente esféricas do pré-polímero de PES e do copolímero de PES com glicerol com auxílio desta técnica. No caso da Figura 5.5, é possível verificar a presença de pó resultante de alguma fragmentação superficial das partículas. Com auxílio da técnica de MEV é possível analisar melhor a superfície de cada material sintetizado, como será apresentado adiante.

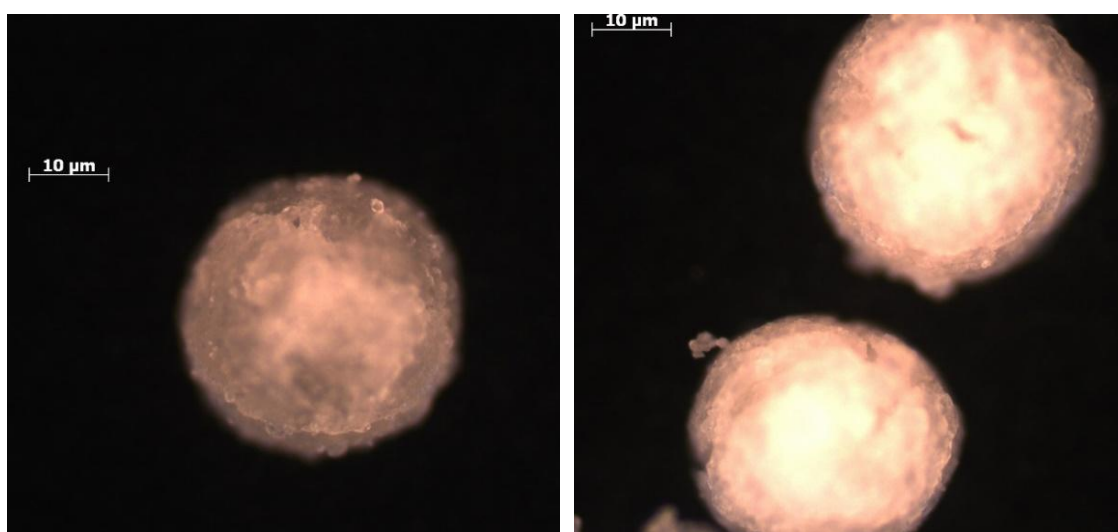


Figura 5-4. Micrografias de partículas de PES produzidas em óleo de soja como meio de suspensão.

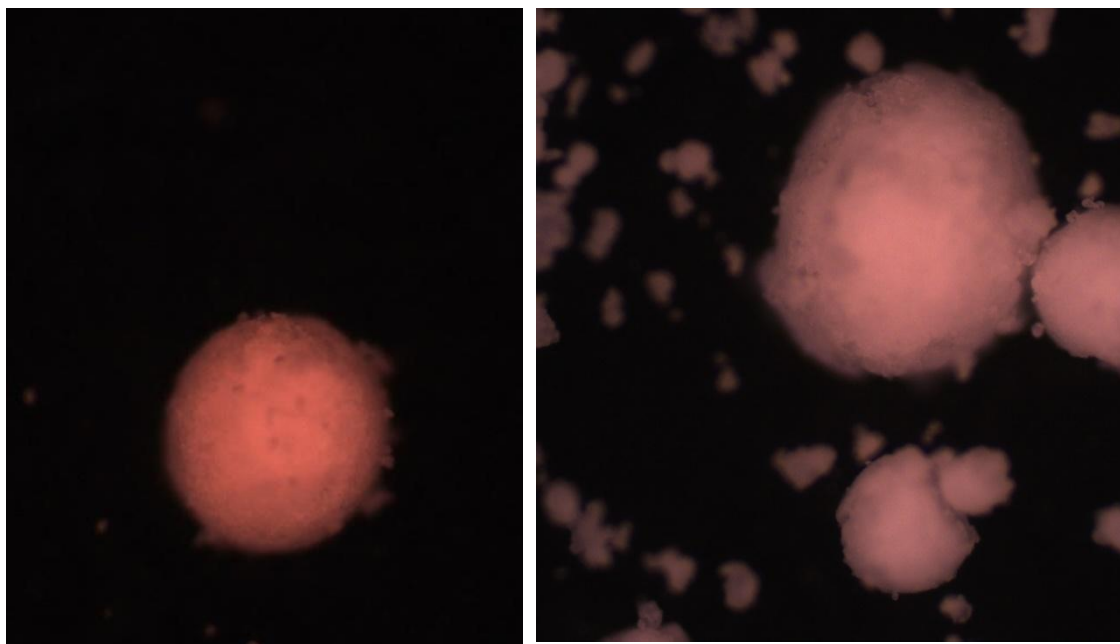


Figura 5-5. Micrografias de partículas de copolímeros de PES com glicerol produzidas em óleo de soja como meio de suspensão.

Ao longo das polimerizações em suspensão, utilizando diferentes meios de suspensão, notou-se a necessidade de conduzir uma etapa adicional no processo de síntese dos copolímeros produzidos com glicerol, visto que o produto final era retirado do reator um tanto aglomerado e fragmentado. Por isso, após as reações foi adicionada a etapa de resfriamento sob agitação até a temperatura de 10 °C. Essa etapa foi realizada na forma de *quenching*, em que o produto da reação foi retirado rapidamente na temperatura de reação e mergulhado no banho de resfriamento com nitrogênio líquido, como ilustrado na Figura 5-6.

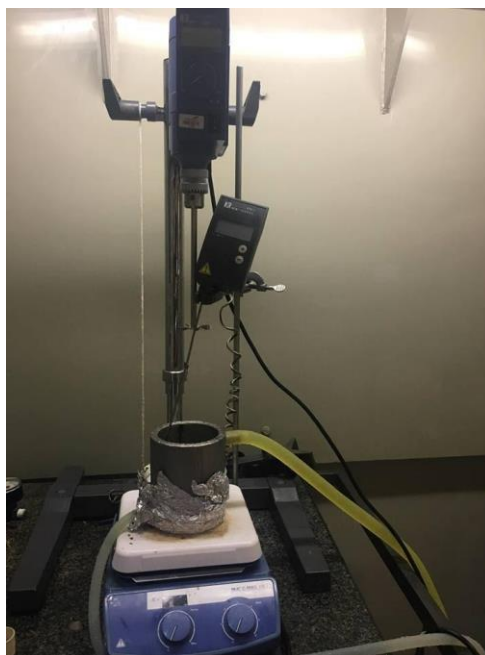


Figura 5-6. Banho de resfriamento usado para fazer o *quenching* com nitrogênio líquido.

Todas as reações de polimerização em suspensão foram conduzidas de forma bem sucedida para todos os pré-polímeros sólidos propostos neste estudo. Com base na metodologia proposta por DUTRA (2014), foi possível obter PBS de forma reprodutível, como no caso do PES e dos copolímeros com glicerol. Na Figura 5-7 foi possível comparar fotografias do pré-polímero PES sintetizado por policondensação em massa e por policondensação em suspensão, sendo possível observar a grande diferença dos aspectos físicos das matrizes plásticas sintetizadas pelos dois processos.

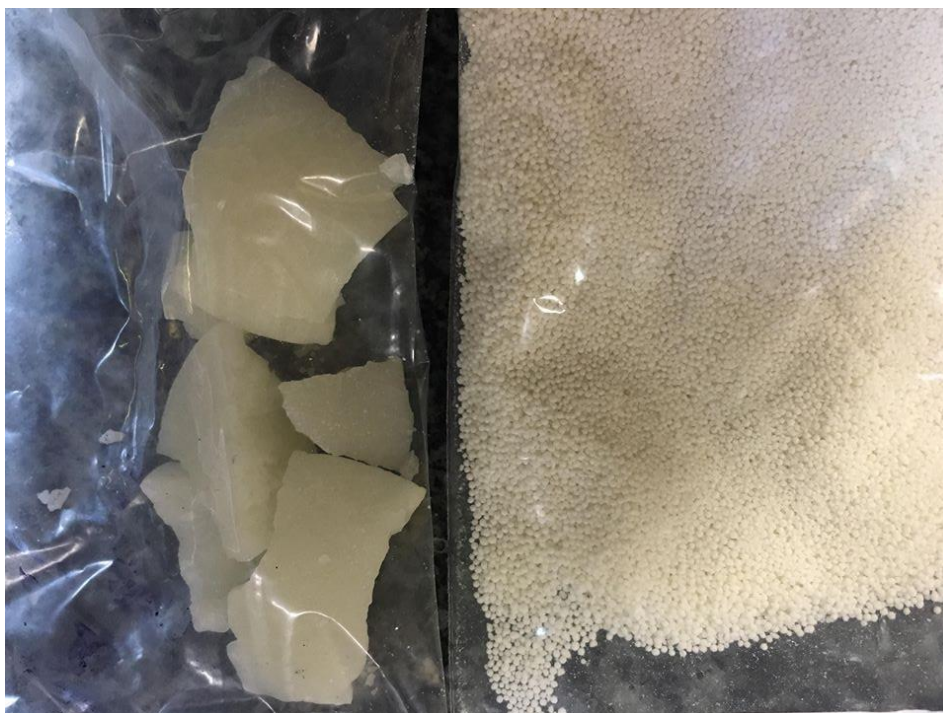


Figura 5-7. Fotografias do PES sintetizado por policondensação em massa (à esquerda) e o PES sintetizado por policondensação em suspensão (à direita).

5.1.2. Caracterização dos Óleos Vegetais Utilizados como Meios Dispersantes

Os óleos vegetais são importantes fontes renováveis de matéria-prima, devido à alta disponibilidade, baixo custo e baixa eco-toxicidade. Estes óleos são considerados não reativos, mas podem ser funcionalizados, de forma a serem utilizados como monômeros em sínteses orgânicas (BOGDAL & PROCIAK, 2008).

Os materiais utilizados como meios dispersantes nas reações foram óleos vegetais comerciais de soja, girassol, canola e milho, em virtude da praticidade, do baixo custo e por poderem ser obtidos por rotas renováveis. A Figura 5-8 mostra alguns dos óleos utilizados nas polimerizações. Nas seções seguintes serão apresentados os resultados das caracterizações destes óleos antes e após o recolhimento no final da reação.



Figura 5-8. Óleos vegetais comerciais utilizados como meios de suspensão.

Os óleos vegetais são constituídos principalmente por triglicerídeos, formados pela reação entre três moléculas de ácidos graxos com uma molécula de glicerol. Os ácidos graxos de óleos vegetais possuem cadeias carbônicas com o grupo terminal carboxílico, podendo conter de 4 a 24 átomos de carbono, sendo a quase totalidade de número par, sendo que os mais amplamente distribuídos apresentam 16 e 18 átomos de carbono. Esses ácidos graxos podem ser saturados, mono-insaturados ou poli-insaturados (FUENTES, 2011).

Os ácidos graxos insaturados contêm uma ou mais ligações duplas na estrutura das cadeias de átomos de carbono. Esses compostos insaturados são mais reativos e mais suscetíveis à termo-oxidação, formando famílias de compostos conhecidas como ômega (ω) (MACIEL, 2004). A maioria dos ácidos graxos insaturados é encontrada em baixas concentrações, sendo o óleo de milho, linhaça e chia uma exceção, já que contêm cerca de 60% em massa de $\omega 3$ (SILVA, 2011). A Tabela 5-1 apresenta os teores de ácidos graxos que caracterizam os óleos vegetais em estudo.

Tabela 5-1. Composição dos principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais (Fonte: [a] CARVALHO, 2017; [b] Ecycle, 2021).

Óleos Vegetais	Principais ácidos graxos (%mássico)
Milho	Linoleico (Ômega 3) (59,8%); oleico (Ômega 9) (25,8%); palmítico (11%); esteárico (1,7%); linolênico (Ômega 6) (1,1%). ^[a]
Soja	Linolênico (Ômega 3) (5,5% - 9,5%); Palmítico (9,7 %- 13,3%); oleico (Ômega 9) (17,7% - 28,5%); esteárico (3,0% - 5,4%); linoleico (Ômega 6) (49,8% - 57,1%). ^[a]
Canola	Linolênico (Ômega 3) (17,4%); palmítico (3,3% - 6,0%); oleico (Ômega 9) (52,0% - 67,0%); esteárico (1,1 %- 2,5%); linoleico (Ômega 6) (16,0% - 25,0%). ^[a]
Girassol	90% da composição em ácidos graxos contendo: linolênico (Ômega 3), linoleico (Ômega 6), oleico (Ômega 9) e 10% em vitamina E. ^[b]

A seleção dos óleos vegetais ocorreu em virtude de diferentes vantagens, relacionadas a aspectos de produção e de disponibilidade. No caso do óleo de soja, o mesmo possui vantagens competitivas relacionadas ao baixo preço, à ampla disponibilidade e à boa qualidade (BORDIGNON, 2009), sendo um importante componente da balança comercial brasileira. Já a canola atualmente é cultivada em diversos países, sendo China, Canadá, Índia, Alemanha, França, Austrália e Polônia os maiores produtores mundiais (VIEIRA *et al.*, 2010), havendo desta forma boa disponibilidade de acesso em várias regiões do planeta. No caso do óleo de milho, deve-se considerar a alta estabilidade desse óleo, que resulta usualmente em longa vida de prateleira e excelente resistência à oxidação (mesmo quando usado para frituras), e o alto teor de ácidos graxos poli-insaturados (MORETTO e FETT, 1998). O óleo de milho tem ampla disponibilidade no Brasil e pode proporcionar boa estabilidade durante as reações de polimerização em suspensão. Finalmente, o óleo de girassol é produzido industrialmente a partir das sementes de girassol e encontra boa disponibilidade de acesso no Brasil e em boa parte do mundo (CARVALHO *et al.*, 2019).

5.1.2.1. Densidade e Viscosidade

A viscosidade dinâmica ou absoluta mede a resistência interna do fluido ao fluxo, quando submetido a uma tensão de cisalhamento. Quanto mais viscoso for o fluido, menos ele irá se deformar, pois as interações intermoleculares resistem ao escoamento. Já a densidade é a relação existente entre a massa e o volume de um material, a uma dada pressão e temperatura.

Para melhor conhecimento das propriedades dos meios dispersantes, foram realizadas análises de densidade e viscosidade, encontrando-se para os quatro óleos vegetais analisados densidades muito similares e na faixa de 0,91 - 0,92 g / cm³. Na temperatura ambiente, as viscosidades dos óleos de soja e de milho foram iguais a 46,2 e 43 mPa.s, respectivamente, enquanto as viscosidades dos óleos de canola e girassol foram iguais a 54 e 55 mPa.s, respectivamente. A diferença foi mais pronunciada na temperatura ambiente do que nos testes conduzidos a 185 °C, em que todos os óleos apresentaram viscosidades semelhantes e iguais a 2 mPa.s (SAHASRABUDHE *et al.*, 2017).

Do ponto de vista prático, pode-se concluir que os diferentes óleos analisados apresentam comportamentos macroscópicos muito similares, não sendo esperadas diferenças muito significativas de desempenho dos óleos como meios de dispersão.

5.1.2.2. Termogramas de TGA dos Óleos Vegetais

Foram também realizadas análises de TGA para todos os óleos vegetais considerados, como pode ser observado na Figura 5-9.

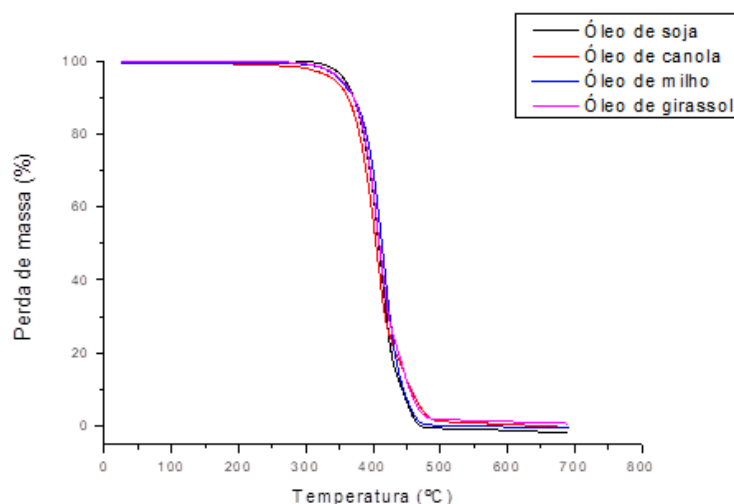


Figura 5-9. Termogramas de TGA dos óleos utilizados como meios de dispersão.

Com base nos resultados apresentados, é notório que nenhum dos óleos se degrada a taxas expressivas na faixa de temperaturas característica da reação (175 – 200 °C) e que todos os óleos apresentem a mesma faixa de temperaturas de ebulição, em torno de 350 °C. Tal característica favorece enormemente a aplicabilidade desses óleos como meios de dispersão para as polimerizações, uma vez que o meio de suspensão precisa se apresentar estável até a faixa de temperatura característica de reação. Além disso, pode-se concluir que os diferentes óleos analisados apresentam estabilidades térmicas muito similares, não sendo esperadas diferenças muito significativas de desempenho dos óleos como meios de dispersão.

5.1.2.3. Tensão Superficial e Tensão Interfacial

Ainda não existe uma metodologia eficaz para acompanhar e monitorar a estabilidade da suspensão ao longo da reação de polimerização. Dessa forma, a estabilidade da suspensão e o consequente sucesso da reação dependem diretamente da agitação gerada pelo impelidor e da utilização do agente estabilizante adequado, no caso das reações em estudo o agente estabilizante Span80. A certeza do bom resultado da combinação agitação/agente de suspensão só pode ser realizada após a caracterização do produto final obtido. Uma possível maneira de verificar a atuação do agente estabilizante no meio reacional é conduzir ensaios de caracterização da tensão interfacial e da tensão superficial (CARVALHO, 2011).

Para avaliar o efeito dos meios de dispersão (óleos vegetais) nas reações de policondensação em suspensão, realizou-se a caracterização de tensão superficial dos óleos vegetais em triplicata na temperatura ambiente de 25 °C, antes e após as reações, como pode ser visto na Tabela 5-2. As análises antes da reação dizem respeito somente a cada óleo utilizado, enquanto as análises conduzidas após a reação são afetadas pelo tempo de aquecimento da reação e pela presença de resíduos do agente de suspensão, do catalisador e de monômeros e oligômeros eventualmente dissolvidos.

Tabela 5-2. Média das tensões superficiais dos óleos usados como meios de suspensão.

Meio de Suspensão	Tensão Superficial γ (mN/m)
Óleo de Soja	33,80
Óleo de Soja (depois da reação)	26,33
Óleo de Girassol	34,47
Óleo de Girassol (depois da reação)	29,91
Óleo de Canola	33,88
Óleo de Canola (depois da reação)	25,38
Óleo de Milho	31,51
Óleo de Milho (depois da reação)	29,11

Vê-se na Tabela 5-2 que ocorre redução das tensões superficiais em todos os casos após a reação, o que já poderia ser esperado por conta da presença do Span80. No entanto, as variações em todos os casos foram pequenas, sendo ainda menores para o óleo de milho, confirmando a excelente estabilidade desse óleo. Além disso, os valores obtidos foram todos muito similares, reforçando os desempenhos similares dos óleos como meios de dispersão.

Para melhor compreender a interação dos meios de dispersão com os demais componentes da reação, foram também realizadas análises de tensão interfacial com vários dos reagentes utilizados, como exemplificado na Tabela 5-3 e discutido no subcapítulo que apresenta os resultados dos polímeros sintetizados em suspensão.

Tabela 5-3. Misturas reacionais utilizadas para conduzir as análises de tensão interfacial.

Grupos	Componentes
Meio Dispersante + Agente de Suspensão	Óleo de soja + Span80 Óleo de canola + Span80 Óleo de milho + Span80 Óleo de girassol + Span80
Monômero + Meio Dispersante	Glicerol + óleo de soja Glicerol + óleo de canola Glicerol + óleo de milho Glicerol + óleo de girassol
Monômero + Meio Dispersante	Etilenoglicol + óleo de soja Etilenoglicol + óleo de canola Etilenoglicol + óleo de milho Etilenoglicol + óleo de girassol
Monômero + Meio Dispersante	Butanodiol + óleo de soja Butanodiol + óleo de canola Butanodiol + óleo de milho Butanodiol + óleo de girassol
Monômero + Agente de Suspensão	Glicerol + Span80
Monômero + Agente de Suspensão + Meio Dispersante	Etilenoglicol + Span80 + óleo de soja Etilenoglicol + Span80 + óleo de canola Etilenoglicol + Span80 + óleo de milho Etilenoglicol + Span80 + óleo de girassol
Monômero + Agente de Suspensão + Meio Dispersante	Butanodiol + Span80 + óleo de soja Butanodiol + Span80 + óleo de canola Butanodiol + Span80 + óleo de milho Butanodiol + Span80 + óleo de girassol

5.1.2.4. Análises de FTIR dos Óleos

Como discutido nas seções anteriores, pode-se afirmar que as diferenças mais relevantes na composição dos óleos vegetais são devidas à combinação dos ácidos graxos que compõem as moléculas dos respectivos triglicerídeos (FIRESTONE, 2006; ISSARITAKULAND & DALAI, 2014). Por isso, análises de FTIR foram realizadas para identificar as bandas características dos grupos químicos funcionais de cada óleo utilizado no estudo, como mostra a Figura 5-10.

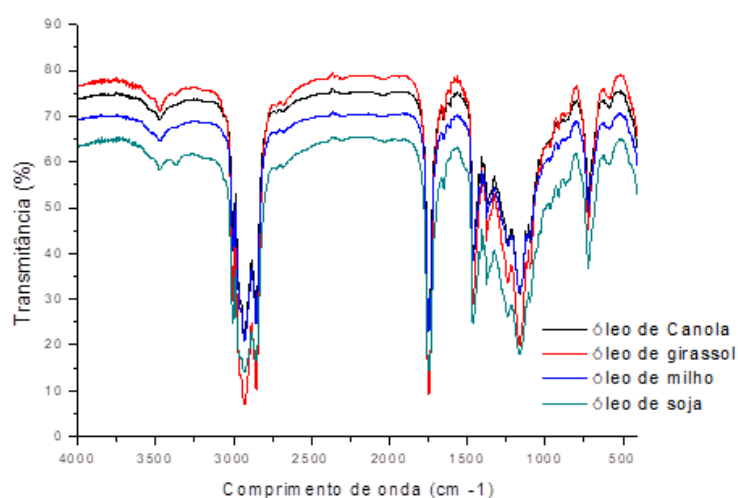


Figura 5-10. Espectros de FTIR dos óleos utilizados como meio de suspensão.

Os espectros obtidos por FTIR em todas as amostras de óleo apresentam modos e combinações vibracionais de grupos funcionais característicos dos ácidos graxos presentes na composição química do óleo de soja, com bandas de absorção de maior intensidade na região de 3050 a 2800 cm^{-1} , que podem ser atribuídas às vibrações de deformação axial das ligações C-H dos grupamentos metila (CH_3), metileno (CH_2) e das ligações duplas ($=\text{C-H}$) (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2013).

A banda de intensidade intermediária, que aparece na região entre 1500 a 1300 cm^{-1} , são originárias das vibrações de deformação angular das ligações C-H dos grupamentos metila e metileno. A banda que aparece aproximadamente na região de 1715 cm^{-1} é referente às vibrações de deformação axial do grupo carbonila (C=O) presente nos grupos ésteres constituintes dos triacilglicerídeos. Na região de 1300 a 1900 cm^{-1} estão as vibrações de deformação axial da ligação C-O dos ésteres constituintes dos

triacilglicerídeos (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2013). Nas Figura 5-11 a Figura 5-14 pode-se acompanhar a presença dos grupamentos característicos de cada óleo.

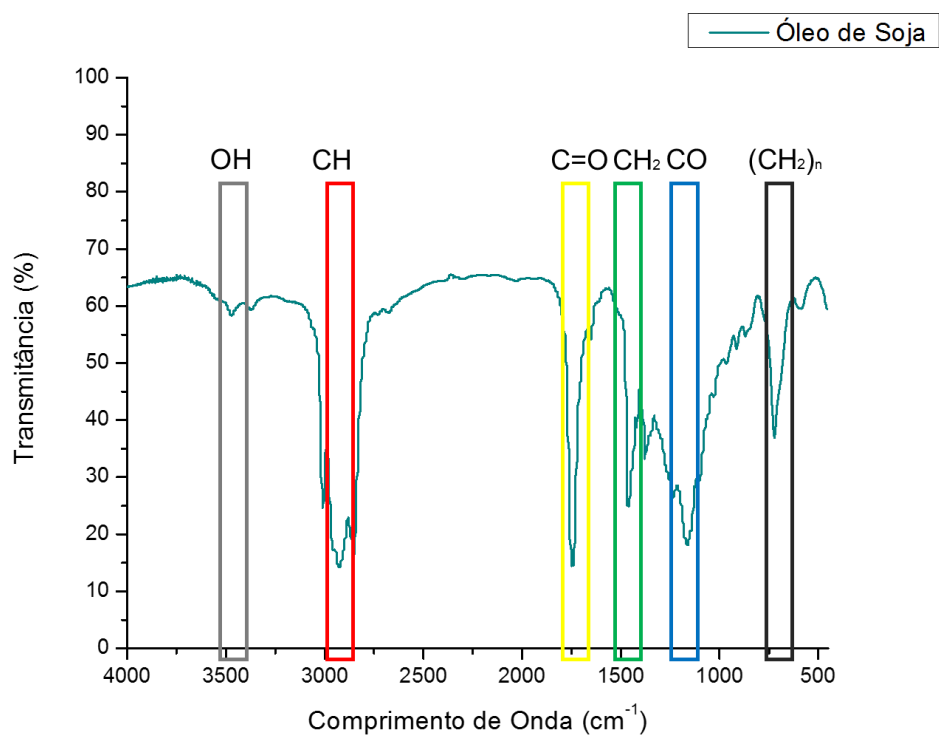


Figura 5-11. Espectro de FTIR do óleo de soja.

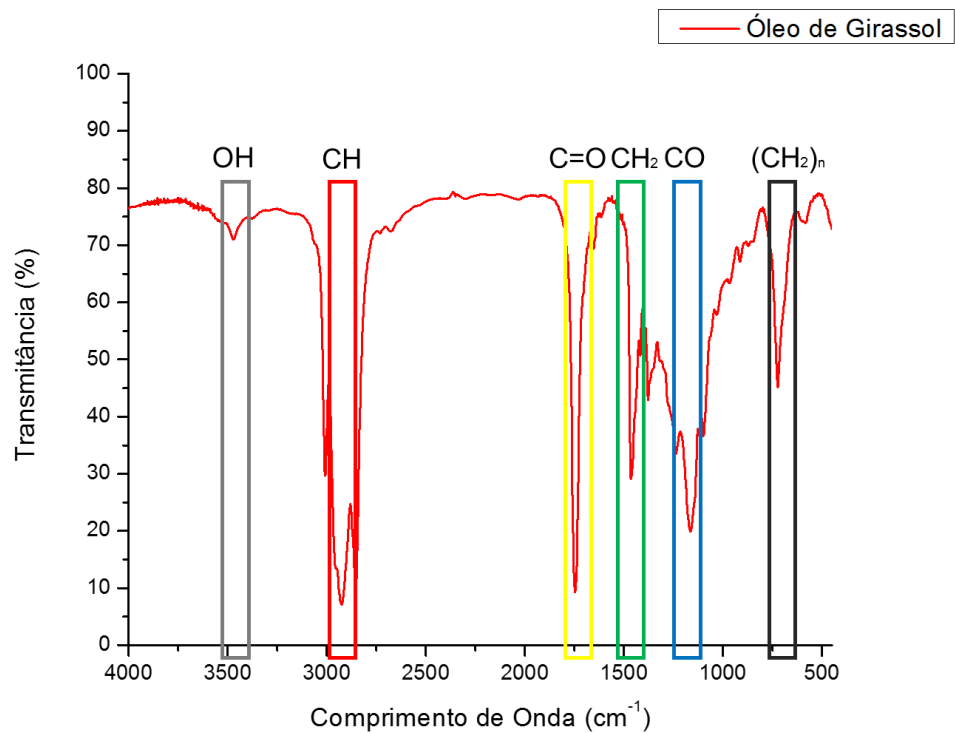


Figura 5-12. Espectro de FTIR do óleo de girassol.

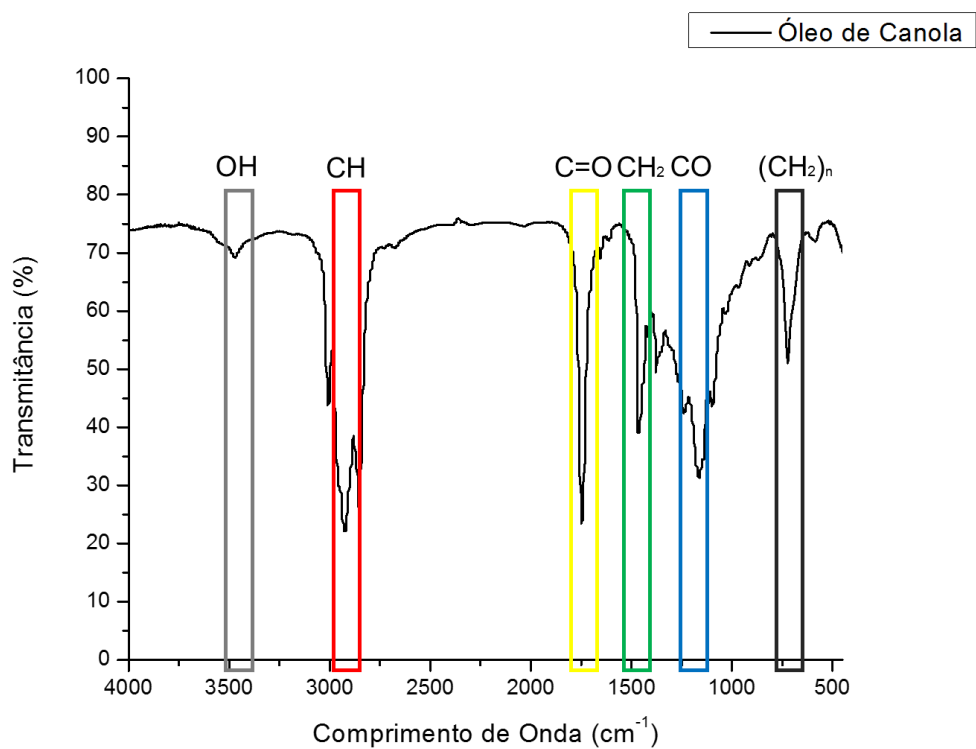


Figura 5-13. Espectro de FTIR do óleo de canola.

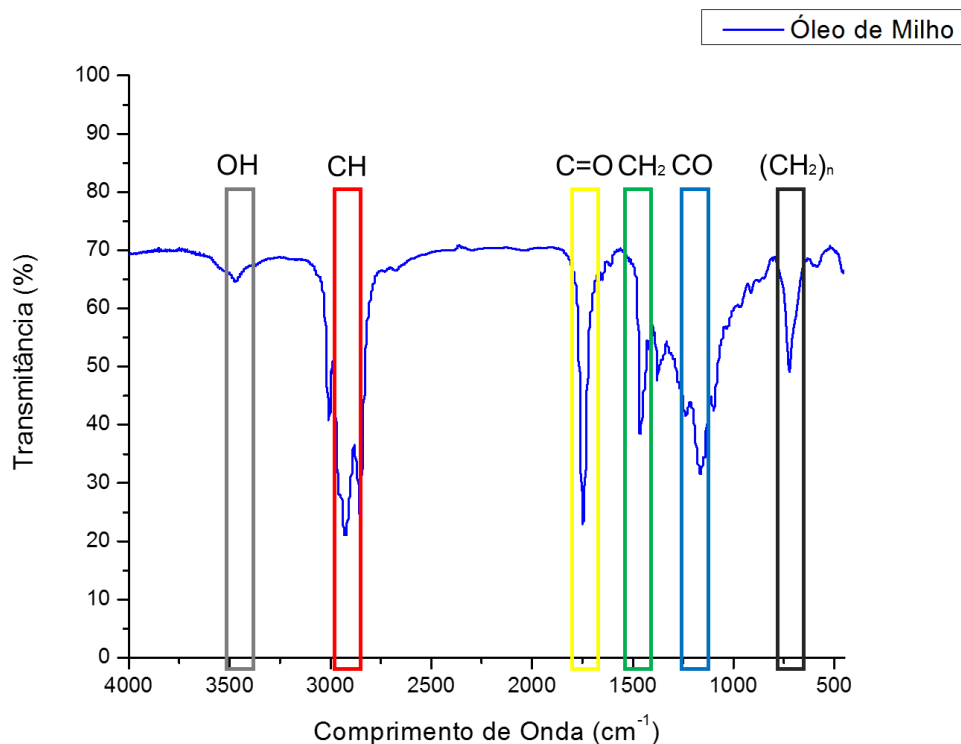


Figura 5-14. Espectro de FTIR do óleo de milho.

Como os espectros de todos os óleos são bastante similares em relação às bandas características, resolveu-se relacionar as características de cada dupla de óleos usados nas reações na forma de espectros de correlação. Com base na Figura 5-15, nota-se que a principal diferença entre os espectros de FTIR dos diferentes óleos está relacionada justamente à região característica dos tipos de ácidos graxos presentes em cada óleo. Comparando os 4 óleos utilizados neste estudo e analisando os gráficos de curva normalizada, é possível observar que os óleos de soja e girassol possuem as composições mais diferentes entre si, sendo o coeficiente de correlação $R^2 = 0,98$, enquanto os óleos de canola e milho apresentaram a composição mais semelhante, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,99$. Vê-se uma vez mais que os óleos avaliados são muito semelhantes, de maneira que não se esperam a princípio diferenças muito pronunciadas desses óleos como meios de dispersão.

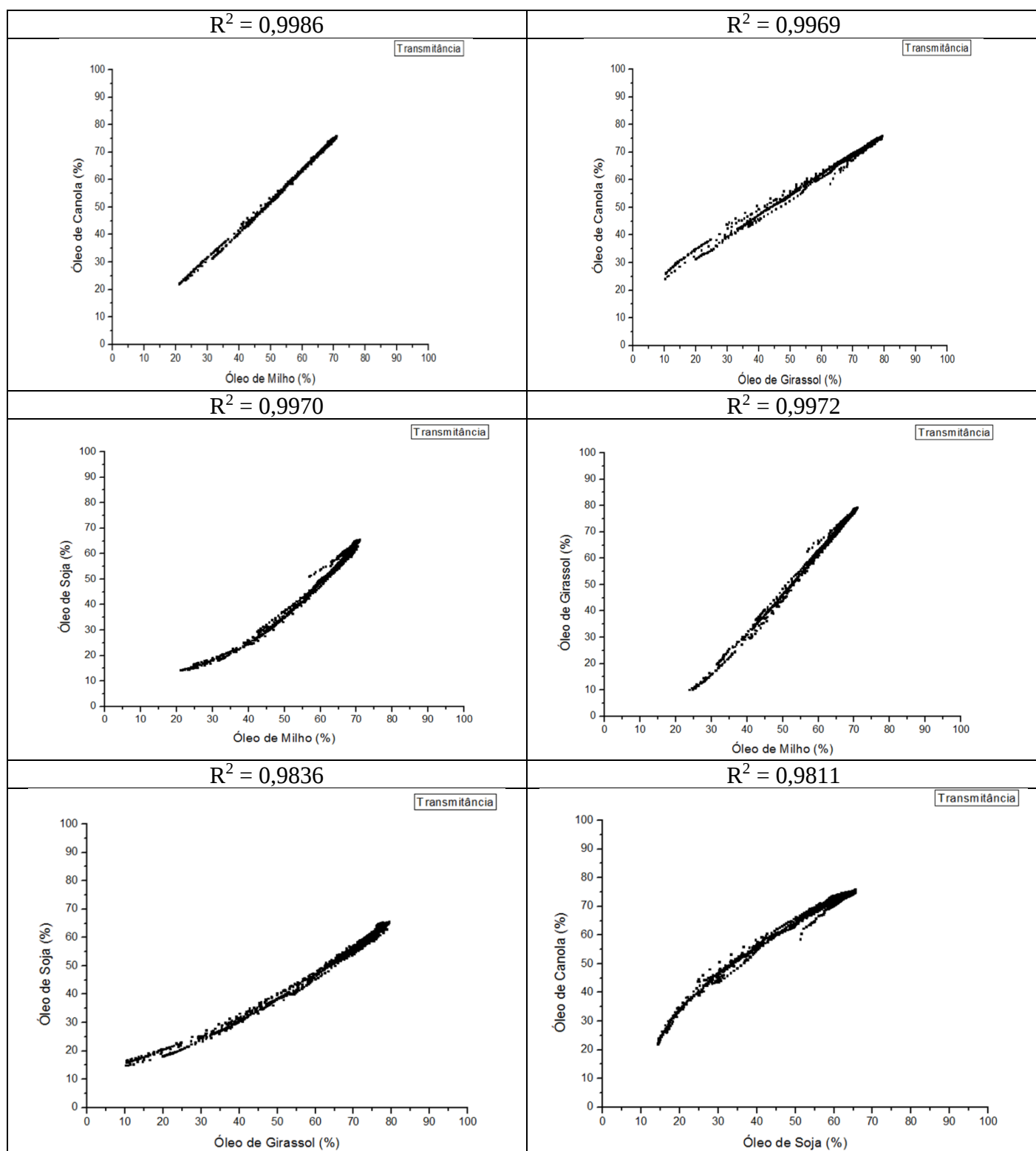


Figura 5-15. Espectros de correlação de FTIR para todos os pares de óleos utilizados como meios de dispersão.

5.1.3. Conversão e Análises de Karl Fisher

A evolução do recolhimento dos coprodutos presentes nos condensados formados durante as reações possibilitou o acompanhamento da conversão dos monômeros (medidas em termos dos grupos funcionais). A retirada de material foi feita a cada 30 min ou 60 min. Foi possível montar gráficos que descrevem a formação cumulativa dos subprodutos ao longo da reação. Por exemplo, as Figura 5-16 e Figura 5-17 mostram gráficos de coleta de condensado nas polimerizações conduzidas com ácido succínico e etilenoglicol, usando diferentes óleos como meio de suspensão. Nestes gráficos, observa-se a cinética relativamente rápida das reações.

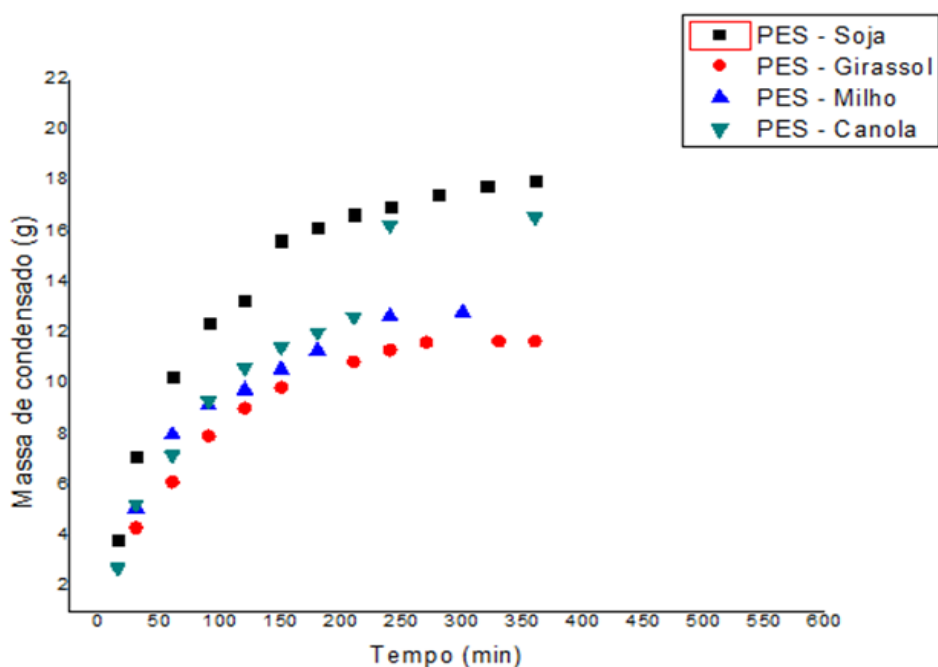


Figura 5-16. Recolhimento de condensado resultante da policondensação de ácido succínico e etilenoglicol em diferentes meios de dispersão.

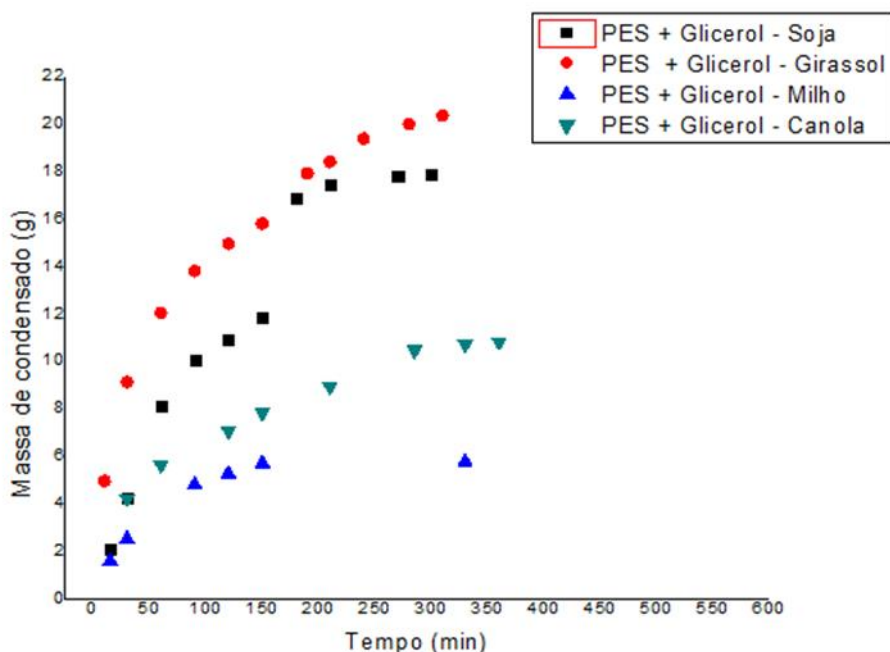


Figura 5-17. Recolhimento de condensado resultante da policondensação de ácido succínico e etilenoglicol com glicerol em diferentes meios de dispersão.

Observando os dados das Figuras Figura 5-16 e Figura 5-17 de forma comparativa, é possível admitir que existem diferenças cinéticas nas reações conduzidas em diferentes óleos e na presença do glicerol. Aparentemente, a reação parece ser mais rápida na presença do glicerol (o que constitui uma possível vantagem do uso do glicerol como comonômero), mais rápida quando conduzida em óleo de soja e girassol e mais lenta quando conduzida em óleo de milho. Dessa forma, pode-se especular que o óleo pode de alguma forma afetar as taxas de reação, a despeito das propriedades macroscópicas muito semelhantes entre eles, como observado nas seções anteriores.

Nas reações conduzidas com 1,4-butanodiol e ácido succínico, como mostrado nas Figuras Figura 5-18 e Figura 5-19, a maior parte do recolhimento de condensados ocorreu na etapa de esterificação, o que pode indicar a existência de resistências significativas à transferência de massa no sistema, tendo em vista a maior massa molar e menor volatilidade do 1,4-butanodiol em relação ao etilenoglicol. Além disso, observa-se uma vez mais o efeito positivo da adição do glicerol sobre a coleta de condensado. Com exceção da reação conduzida em óleo de girassol, que resultou na produção expressiva de água na ausência do glicerol, os dados obtidos com diferentes óleos apresentaram comportamentos similares em relação ao acúmulo de condensado.

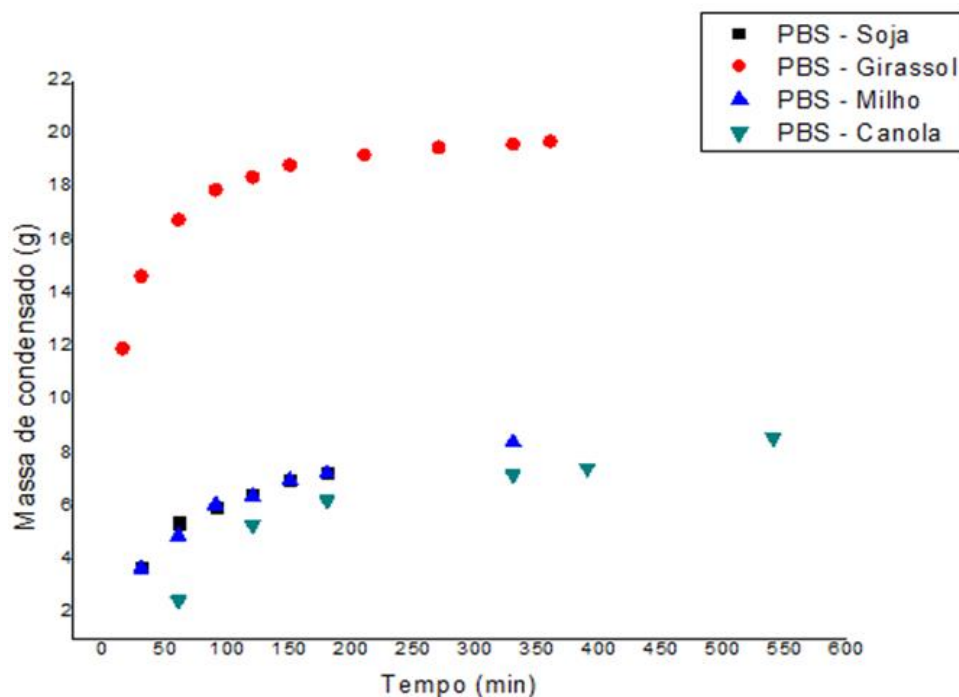


Figura 5-18. Recolhimento de condensado resultante da policondensação de ácido succínico e 1,4-butanodiol em diferentes meios de dispersão.

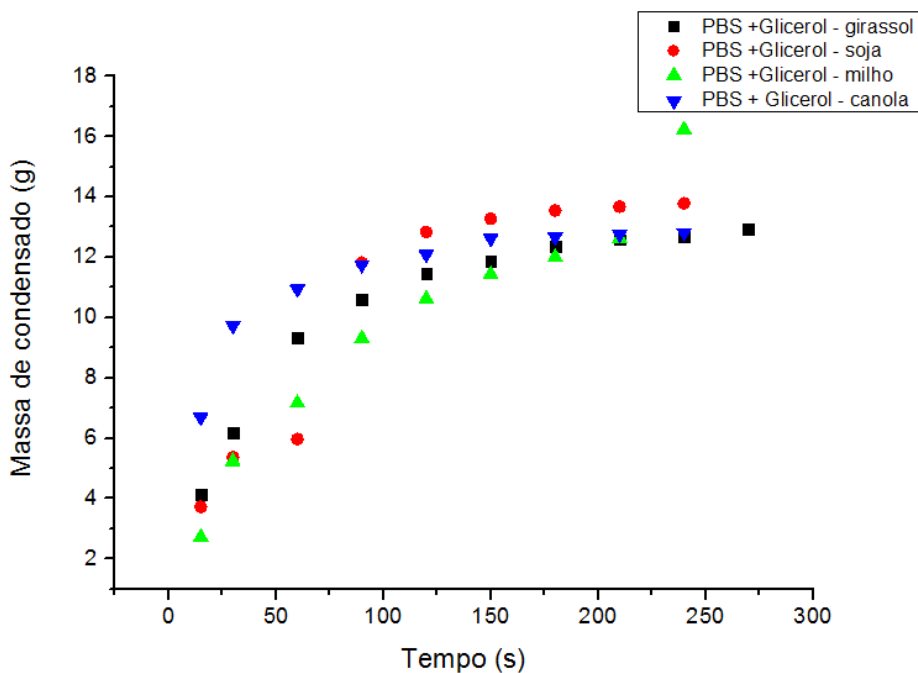


Figura 5-19. Recolhimento de condensado resultante da policondensação de ácido succínico e 1,4-butanodiol com glicerol em diferentes meios de dispersão.

Analisando o sistema reacional de forma idealizada, na etapa de esterificação é produzido como coproduto a água, enquanto na etapa de transesterificação o condensado removido é formado pelo diálcool. Para confirmar esses dados, análises de Karl Fisher

foram realizadas para verificar a porcentagem de água presente em cada amostra, permitindo avaliar melhor a conversão dos grupos hidroxila. As Figura 5-20 e Figura 5-21 apresentam os teores de água nos condensados coletados ao longo do tempo para as reações conduzidas com etilenoglicol. Os resultados são apresentados como médias de análises feitas em triplicata. Com base nessas figuras, fica muito claro que o percentual de água caiu ao longo do tempo em todos os casos, como poderia ser esperado, mas de forma paulatina, não havendo uma diferença brusca entre as etapas de esterificação e transesterificação em relação aos teores de água coletados. Observa-se de forma similar que ocorreu coleta continuada do excesso de diálcool adicionado ao meio durante a etapa de esterificação, justificando plenamente a adição de excesso desse reagente na carga inicial. Além disso, observa-se que as trajetórias dos teores de água foram relativamente similares para todos os óleos avaliados, com queda mais expressiva dos teores de água na presença de glicerol (de 40% para 20%, após 180 min), indicando uma vez mais o aparente aumento das taxas de reação com a adição do glicerol, e término da coleta de água após cerca de 300 min de reação (antes do final da etapa de transesterificação).

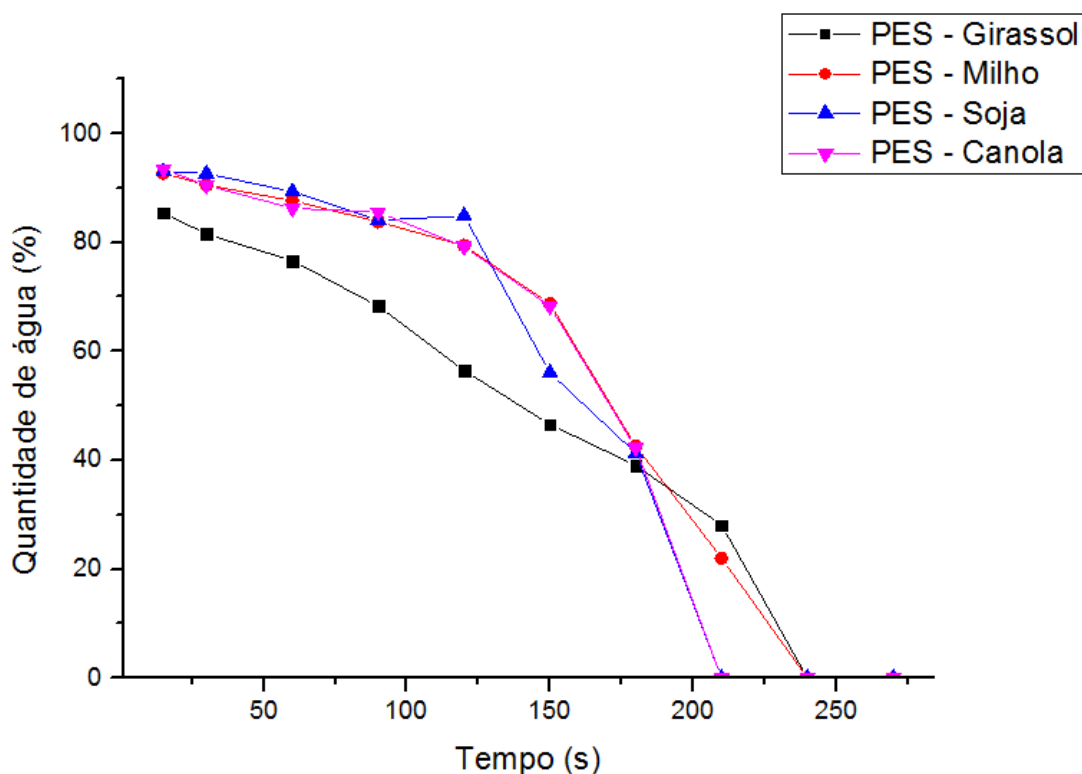


Figura 5-20. Percentual mássico de água no condensado resultante da policondensação de ácido succínico e etilenoglicol em diferentes meios de dispersão.

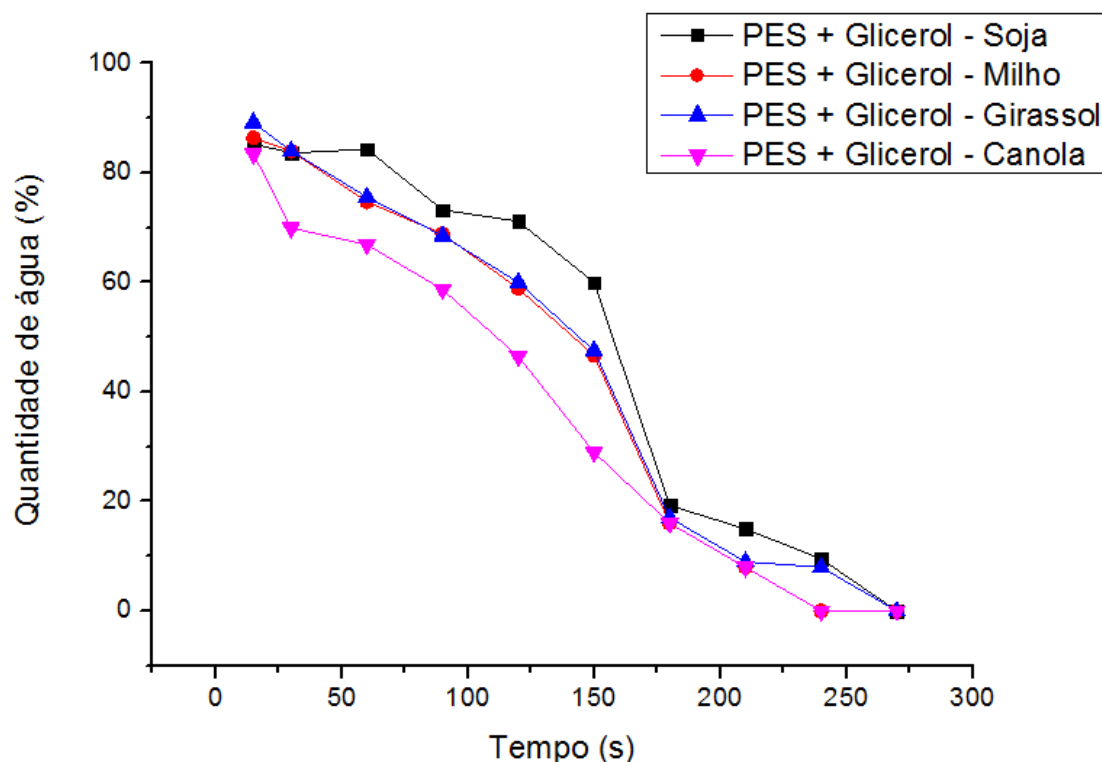


Figura 5-21. Percentual mássico de água no condensado resultante da policondensação de ácido succínico e etilenoglicol com glicerol em diferentes meios de dispersão.

As Figura 5-22 e Figura 5-23 mostram as trajetórias de teores de água do condensado nas reações conduzidas com 1,4-butanodiol. Vê-se nesse caso um comportamento mais semelhante dos perfis obtidos com os diferentes óleos e uma influência menos marcante da adição do glicerol nessas trajetórias. No entanto, os perfis são qualitativamente muito semelhantes aos apresentados nas Figura 5-20 e Figura 5-21, reforçando que o percentual de água caiu ao longo do tempo em todos os casos de forma paulatina, não havendo uma diferença brusca entre as etapas de esterificação e transesterificação em relação aos teores de água coletados, ocorrendo coleta continuada do excesso de diálcool adicionado ao meio durante a etapa de esterificação, com término da coleta de água após cerca de 300 min de reação (antes do final da etapa de transesterificação).

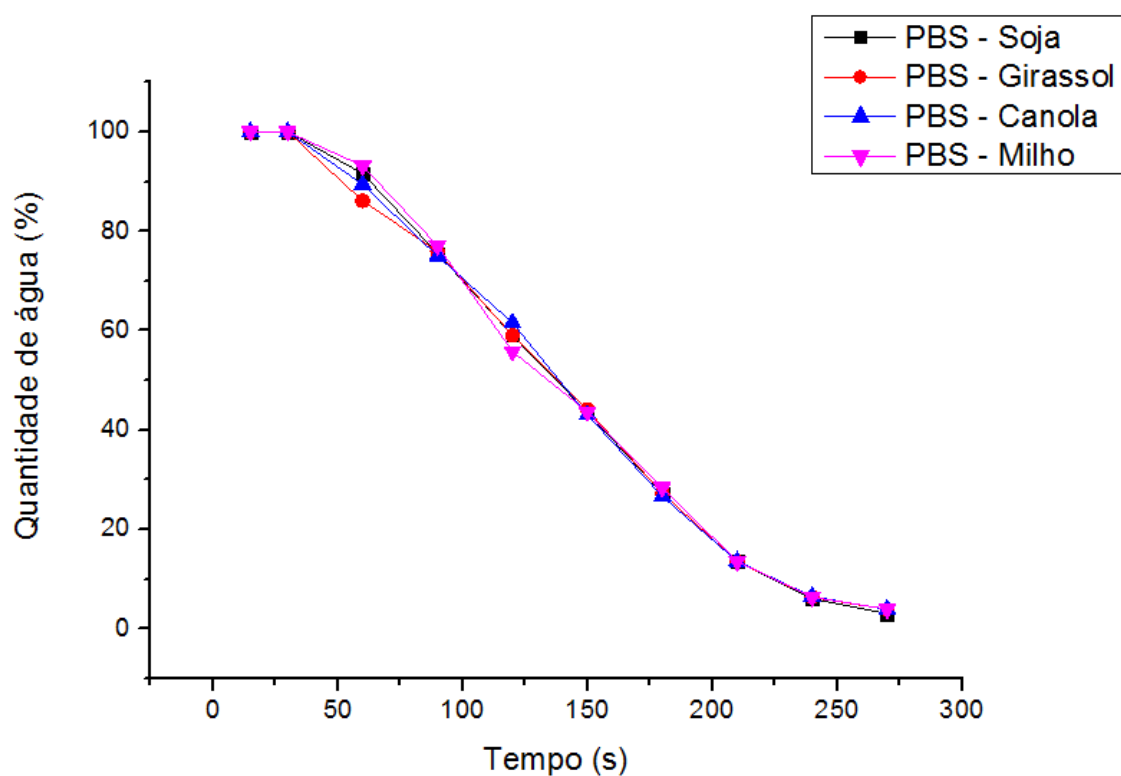


Figura 5-22. Percentual mássico de água no condensado resultante da policondensação de ácido succínico e 1,4-butanodiol em diferentes meios de dispersão.

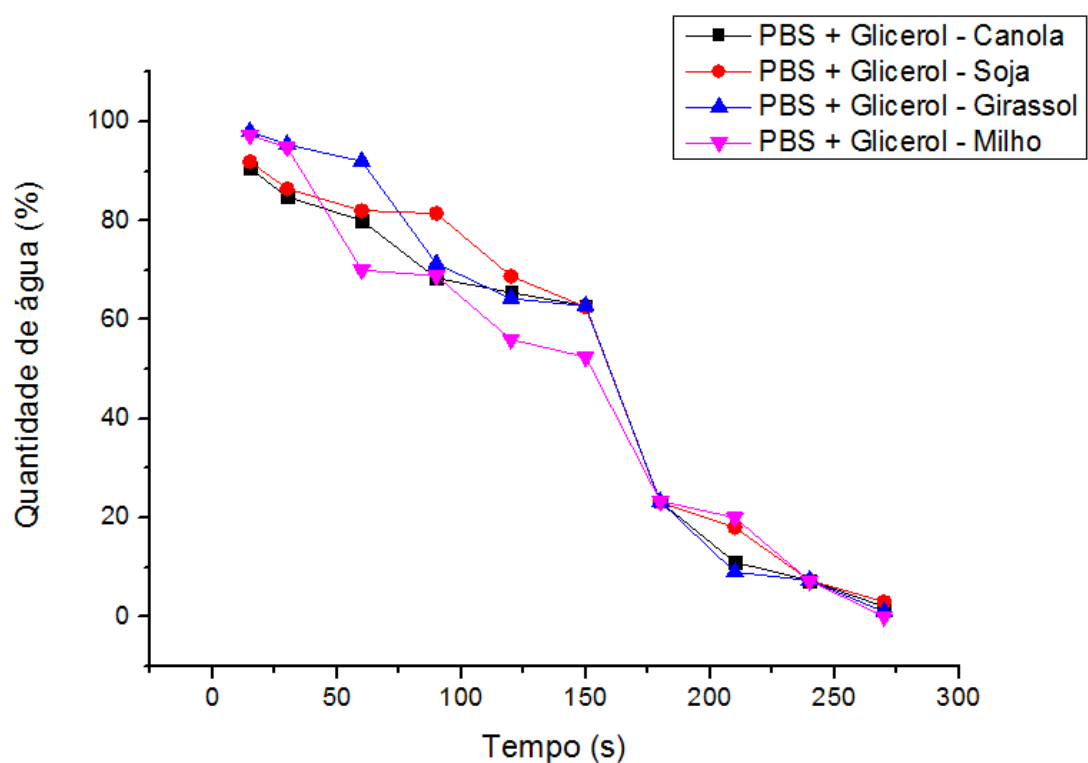


Figura 5-23. Percentual mássico de água no condensado resultante da policondensação de ácido succínico e 1,4-butanodiol com glicerol em diferentes meios de dispersão.

Com base nos teores de água e nas massas coletadas, é possível calcular as conversões de grupos carboxila (ou conversão de monômero), tendo em vista que o ácido succínico é o reagente limitante da reação. Nesse caso:

$$x_N = \frac{\sum_{i=1}^N M_i \varphi_i}{\left(\frac{M_{AS}}{PM_{AS}} \cdot PM_A \right)} \quad (5.1)$$

em que x_N é a conversão no instante de amostragem N , M_i é a massa de condensado coletada no instante de amostragem i , φ_i é a fração mássica de água do condensado coletado no instante de amostragem i , M_{AS} é a massa inicial de ácido succínico adicionada ao sistema, e PM_{AS} e PM_A são as massas molares do ácido succínico e da água, respectivamente.

As Figuras Figura 5-24 a Figura 5-25 mostram as trajetórias de conversão calculadas, com base nas Figuras Figura 5-16 a Figura 5-19. Pode-se observar que a conversão foi maior para o PES preparado em óleo de soja e menor para o PES preparado em óleo de girassol. Quando a reação foi conduzida na presença de glicerol, as maiores conversões foram obtidas uma vez mais em óleo de soja e em óleo de girassol, tendo sido observada a menor conversão em óleo de milho. Esses resultados sugerem que o tipo de óleo usado como meio de dispersão pode afetar a trajetória da polimerização e que algumas conversões podem ser baixas, demandando tempos mais longos de polimerização. No entanto, como as massas de condensado se reduzem, pode também ocorrer perda de material volátil ao longo da polimerização, resultando em medidas quantitativas menos precisas de conversão com base na coleta de condensado.

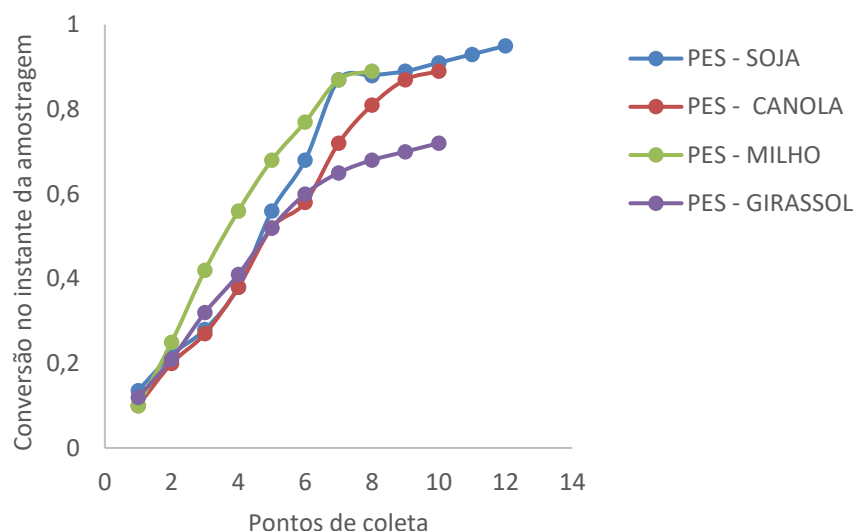


Figura 5-24. Evolução da conversão de monômero na polimerização do PES em diferentes óleos.

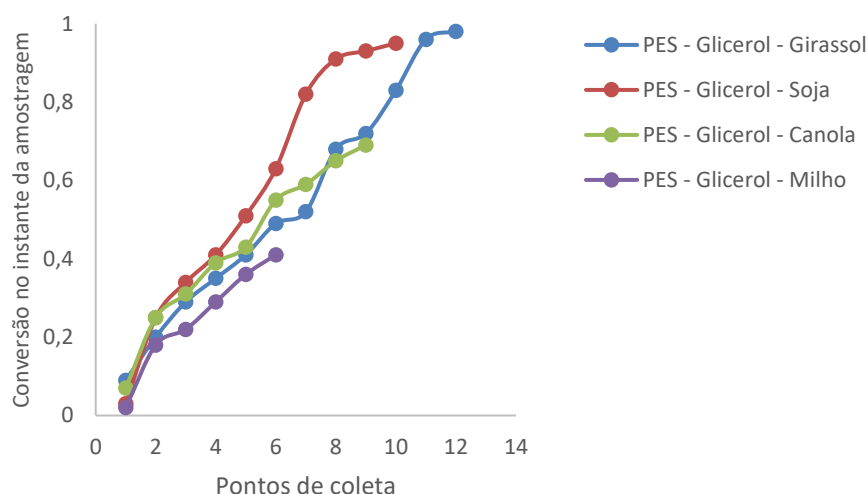


Figura 5-25. Evolução da conversão de monômero na polimerização do PES em diferentes óleos e na presença de glicerol.

As Figuras Figura 5-26 e Figura 5-27 mostram as trajetórias de conversão calculadas para os experimentos em que houve a formação do PBS. As maiores conversões foram obtidas quando a reação foi conduzida em óleo de girassol e óleo de milho, na ausência e presença de glicerol, enquanto as menores conversões foram obtidas em óleo de soja e óleo de girassol, na ausência e presença do glicerol. Esses resultados sugerem uma vez mais que o tipo de óleo usado como meio de dispersão pode afetar a trajetória da polimerização, mas parecem reforçar que pode ocorrer a perda de material

volátil ao longo da polimerização, resultando em medidas quantitativas pouco precisas de conversão com base na coleta de condensado, pois o espalhamento dos dados não parece indicar um efeito persistente do óleo sobre as trajetórias de conversão.

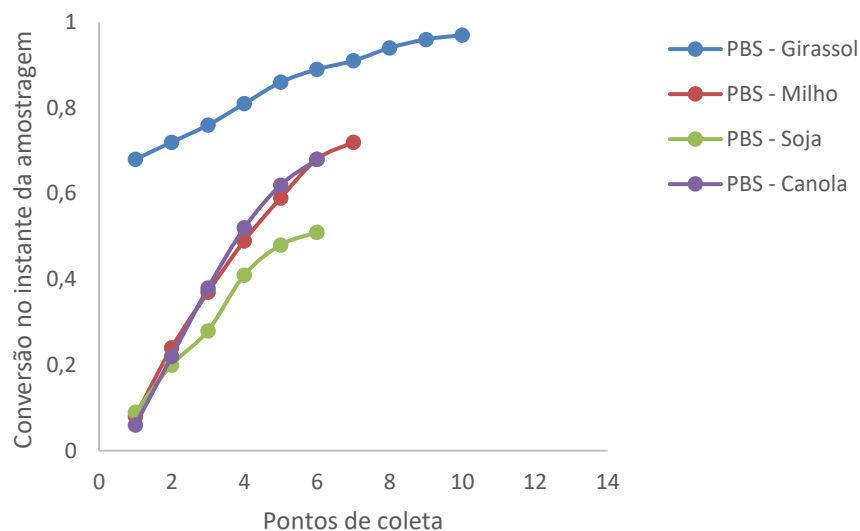


Figura 5-26. Evolução da conversão de monômero na polimerização do PBS em diferentes óleos.

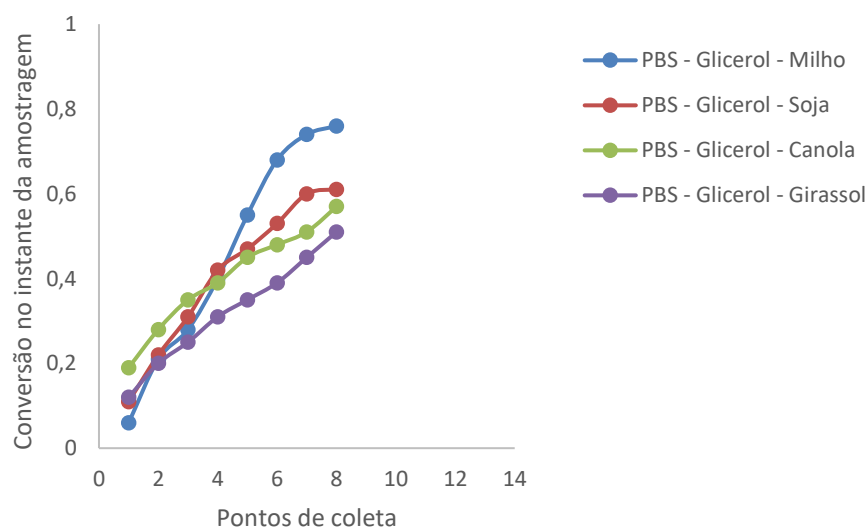


Figura 5-27. Evolução da conversão de monômero na polimerização do PBS em diferentes óleos e na presença de glicerol.

5.1.4. Caracterização dos Polímeros Produzidos em Suspensão

5.1.4.1. Análises de GPC e de MALDI TOF MS

A Tabela 5-4 apresenta os dados de massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e índice de polidispersão ($IP=M_w/M_n$) para os polímeros preparados em suspensão por meio da reação entre ácido succínico e etilenoglicol. Em todos os casos, a formação de cadeias poliméricas parece evidente, já que massas molares médias na faixa de 1000 a 7000 Da foram obtidas (reforçando também a ideia de que as baixas conversões calculadas são causadas por perda de voláteis). Os dados obtidos foram similares, embora confirmem diferenças observadas durante as análises de coleta de condensado, tendo em vista que as maiores massas molares estão associadas aos materiais produzidos nas reações que geraram maiores quantidades de condensado (nas policondensações, as massas molares médias crescem com a conversão do agente limitante) (CANEVALORO, 2002). Surpreendentemente, no entanto, as massas molares obtidas com a adição de glicerol foram menores que as obtidas sem a adição de glicerol, o que pode sugerir a formação de microgel insolúvel, de maneira que os dados de massa molar podem representar apenas a fração solúvel do solvente HFIP usado para conduzir as análises de GPC. Os índices de polidispersão obtidos foram também bastante baixos e inferiores ao valor teórico de 2 de policondensações conduzidas em sistemas homogêneos (DUTRA, 2014), o que pode indicar a ocorrência de fenômenos mais complexos, como a dependência das constantes cinéticas com o tamanho da cadeia e a importância das resistências à transferência de massa (com o desfavorecimento relativo da formação de cadeias maiores).

Tabela 5-4. Valores de Mn, Mw e IP dos polímeros sintetizados em suspensão por reações entre ácido succínico e etilenoglicol.

Polímero	Mn (Da)	Mw (Da)	IP	Meio Dispersante
PES - soja	6580	7185	1,09	Óleo de soja
PES - girassol	5767	6799	1,26	Óleo de girassol
PES – canola	3854	4857	1,60	Óleo de canola
PES - milho	2145	3452	1,17	Óleo de milho
PES +Glicerol - soja	861	1093	1,27	Óleo de soja
PES +Glicerol - girassol	2170	3287	1,51	Óleo de girassol
PES +Glicerol - canola	1329	2358	1,77	Óleo de canola
PES +Glicerol - milho	920	1140	1,24	Óleo de milho

A Tabela 5-4 apresenta os dados de Mn, Mw e IP para os polímeros preparados em suspensão por meio da reação entre ácido succínico e 1,4-butanodiol. Como no caso anterior, a formação de cadeias poliméricas parece evidente, já que massas molares médias na faixa de 1000 a 8000 Da foram obtidas. Em relação à discussão apresentada anteriormente, dois fatos precisam ser ressaltados. Em primeiro lugar, observou-se o esperado aumento de massa molar da resina obtida com a adição de glicerol, o que pode indicar a melhor solubilização das cadeias de polímero no solvente HFIP usado para as análises ou a menor taxa de formação de microgéis, em função de menor reatividade das cadeias formadas com 1,4-butanodiol. No entanto, foram notórias as diferenças observadas entre as massas molares médias dos materiais produzidos na ausência de glicerol e que não podem ser explicadas pelos dados de coleta de condensado (muito similares) apresentados na seção anterior. Esses resultados podem indicar o possível acúmulo de condensado em diferentes pontos do equipamento, perda de condensado por arraste do gás ou vazamento ou a alta sensibilidade da massa molar a pequenas variações de conversão, já que:

$$\bar{t} = \frac{(2+F)}{(2+F)-f \cdot x} \quad (5.2)$$

em que $\bar{t}$ é o tamanho médio da cadeia, F é o excesso do monômero não limitante e f é a funcionalidade média da alimentação (Schmal e Pinto, 2021). Considerando que $F < 1/3$ (de acordo com a Tabela 4-1) e $f = 2$ (sem a alimentação de glicerol), obtém-se o gráfico

da Figura 5-28. Deve-se observar a enorme sensibilidade das massas molares médias na região de altas conversões (x) a pequenas variações de conversão e de frações de reagentes limitantes (F). Ambos os fatores podem ser certamente sujeitos a pequenas variações por conta de inevitáveis flutuações experimentais e existência de resistências às trocas de massa, amplificando esse efeito nas massas molares médias dos materiais obtidos.

Tabela 5-5. Valores de M_n , M_w e IP dos polímeros sintetizados em suspensão por reações entre ácido succínico e 1,4-butanodiol.

Polímero	M_n (Da)	M_w (Da)	IP	Meio Dispersante
PBS - soja	1179	1934	1,64	Óleo de soja
PBS - girassol	1732	3266	1,88	Óleo de girassol
PBS - canola	2883	4716	1,63	Óleo de canola
PBS - milho	6885	7890	1,14	Óleo de milho
PBS +Glicerol - soja	5644	6962	1,23	Óleo de soja
PBS +Glicerol - girassol	5218	6744	1,29	Óleo de girassol
PBS +Glicerol - canola	5733	6881	1,20	Óleo de canola
PBS +Glicerol - milho	6541	7590	116	Óleo de milho

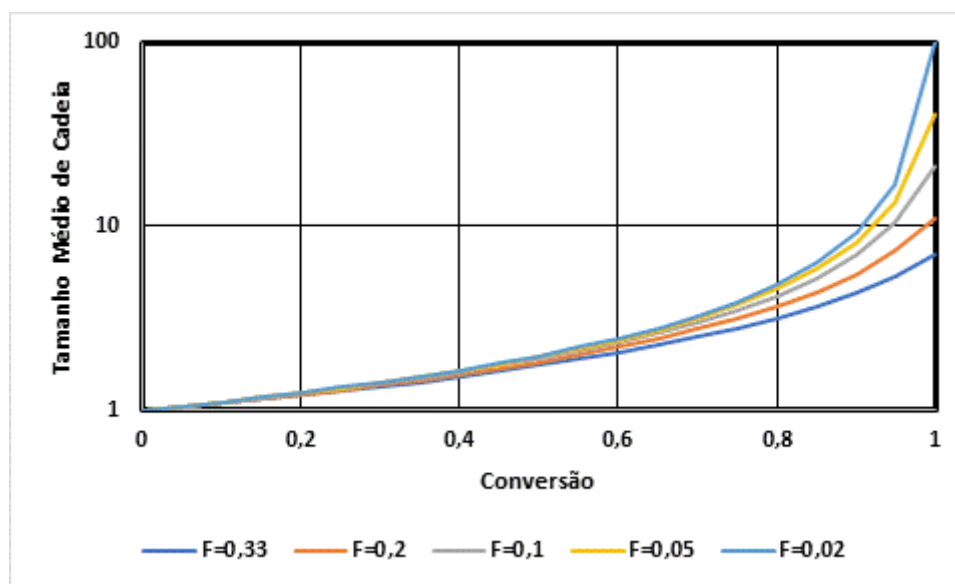


Figura 5-28. Tamanhos médios de cadeia como função da conversão do monômero limitante para diferentes frações de excesso do reagente não limitante.

Com base no estudo originalmente proposto por ARAUJO (2016), foram realizadas também análises de MALDI TOF MS com dois objetivos: confirmar a

produção de cadeias poliméricas e verificar a existência da estrutura de repetição nas cadeias, o que caracteriza a ocorrência da policondensação de forma bem sucedida. Ambos os objetivos foram alcançados com êxito. Nas Figuras 5-29 a 5-32 é possível observar que as intensidades dos picos diminuíram com o aumento das massas molares, devido à distribuição intrínseca de massas molares e à redução nas eficiências de ionização das cadeias maiores (PASCH & SCHREPP, 2008). Isso já poderia ser esperado, visto que moléculas com maiores massas molares são produzidas em menor quantidade e ionizadas com dificuldade muito maior (ARAÚJO *et al.*, 2021). Os demais resultados estão dispostos no Apêndice A.

Na Figura 5-29, observa-se que há um padrão de repetição de picos a cada 144 g/mol que pode ser atribuído ao mero formado pela reação entre ácido succínico e etilenoglicol (6 átomos de carbono, 8 átomos de hidrogênio e 4 átomos de oxigênios, totalizando 144 g/mol), confirmando a reação. Na Figura 5-30 percebe-se também a existência do mesmo padrão de repetição de 144 g/mol, embora o espectro seja mais ruidoso por conta da inserção aleatória da molécula de glicerol, que perturba os arranjos moleculares e torna possível o aparecimento de maior variedade de segmentos méricos.

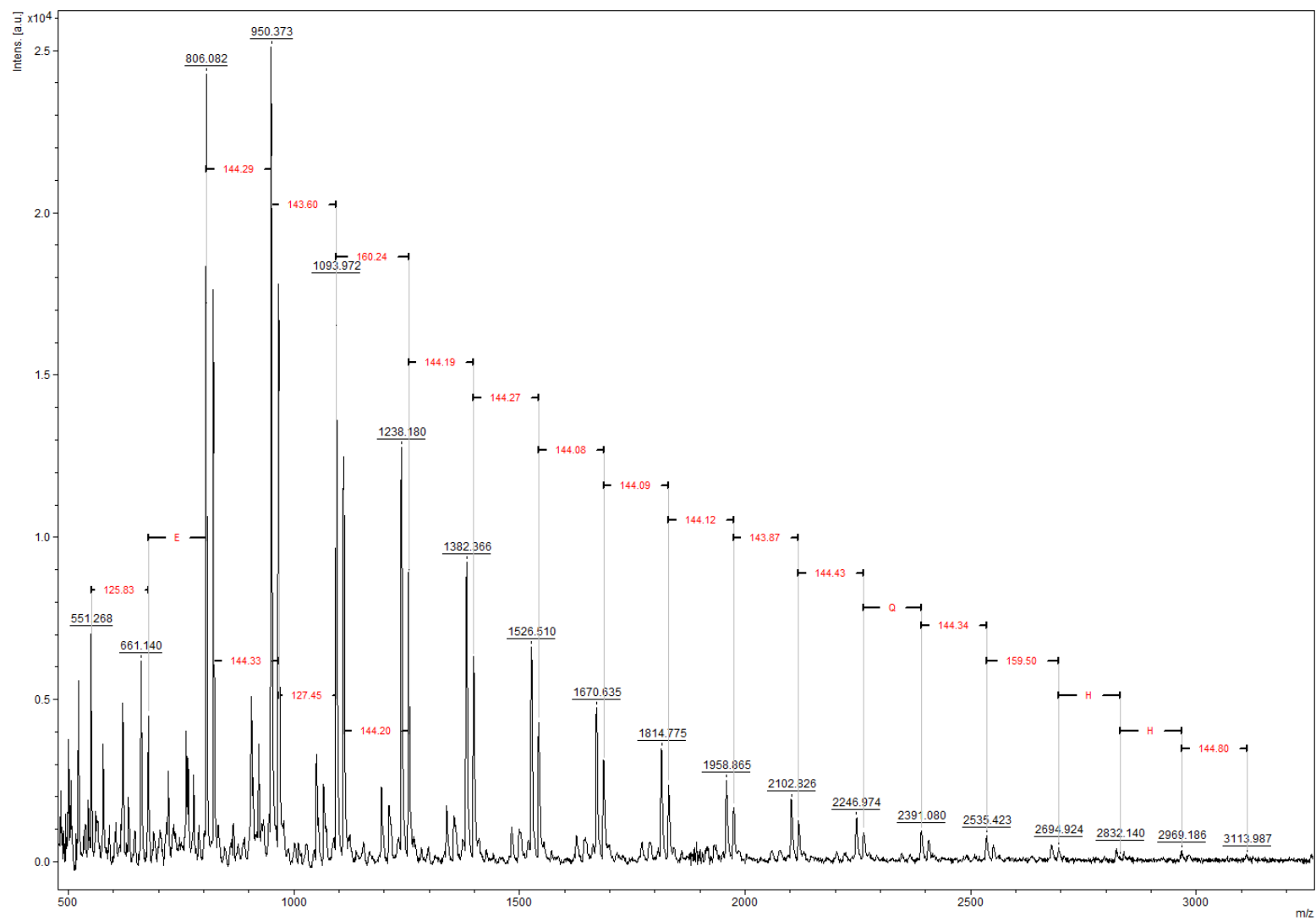


Figura 5-29. Espectro de MALDI TOF de amostra de PES produzida em óleo de soja.

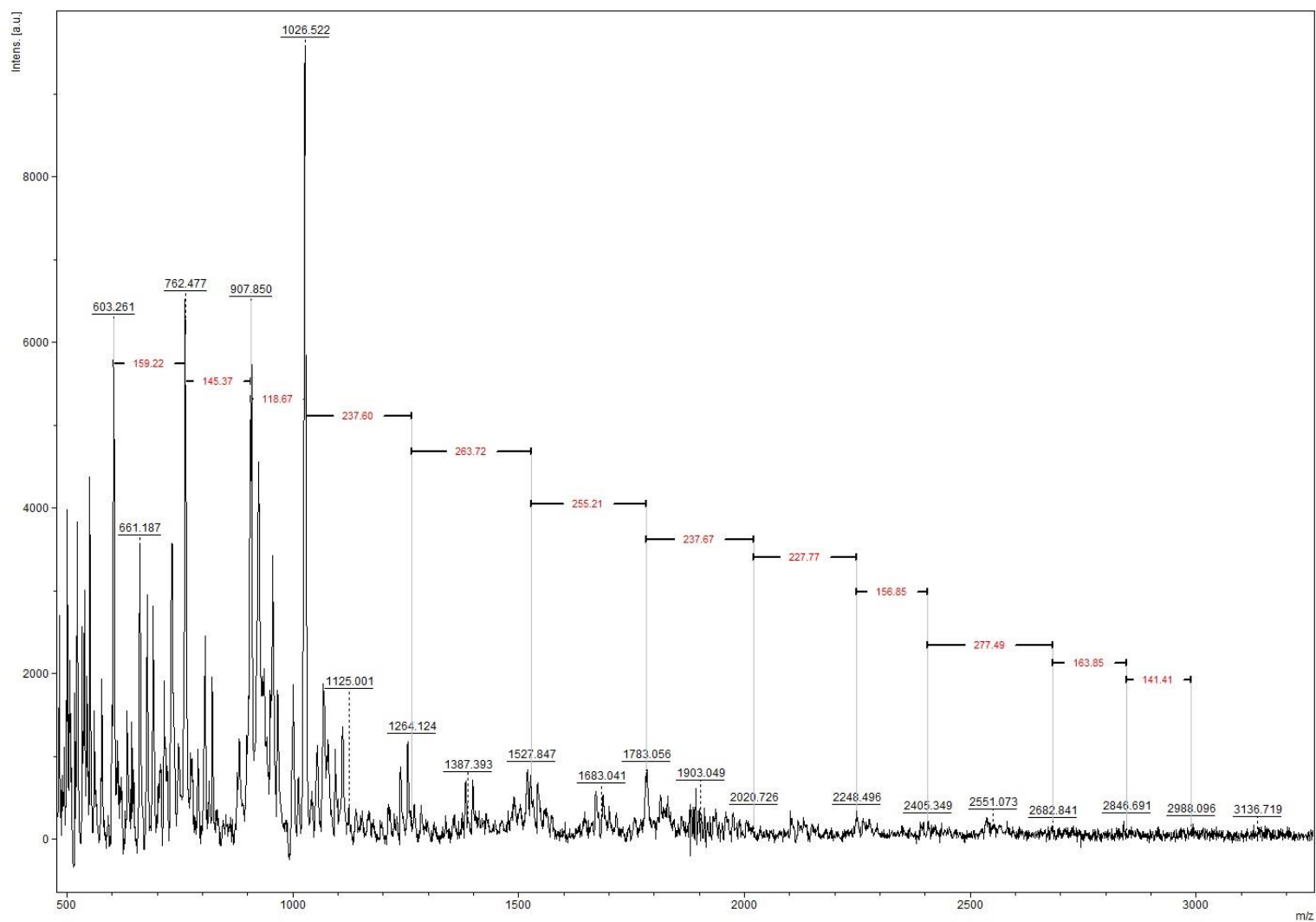


Figura 5-30. Espectro de MALDI TOF de amostra de PES produzida com glicerol em óleo de canola.

A Figura 5-31 mostra que a análise de MALDI TOF aponta um padrão de repetição de 172 g/mol para a amostra de PBS, que pode ser atribuído ao mero de repetição formado por 8 átomos de carbono, 12 átomos de hidrogênio e 4 átomos de oxigênio (totalizando exatamente 172 g/mol), resultante da reação de polimerização entre o ácido succínico e o 1,4-butanodiol, confirmando a polimerização por condensação dos monômeros. Como no caso do PES, a Figura 5-32 mostra um padrão mais ruidoso por conta da inserção aleatória da molécula de glicerol, que perturba os arranjos moleculares e torna possível o aparecimento de maior variedade de segmentos méricos.

É importante salientar que as Figura 5-29 a Figura 5-32 (assim como aquelas apresentadas no Apêndice A) apresentam picos separados por massas molares que provavelmente indicam diferenças de composição terminal (por exemplo, segmentos terminados em grupamentos carboxílicos ou hidroxilas, equivalentes a 17 Da), resultantes de fragmentação (por exemplo, com perda de átomos de oxigênio, equivalente a 16 Da) ou de quebra dos segmentos méricos (por exemplo, com fragmentos de etilenoglicol ou 1,4-butanodiol adicionais, equivalentes a 45 Da ou 73 Da, respectivamente, ou fragmento de ácido succínico adicional, equivalente a 116 Da). Essas variações explicam o aparecimento de outros picos distintos daqueles que aparecem de forma mais intensa.

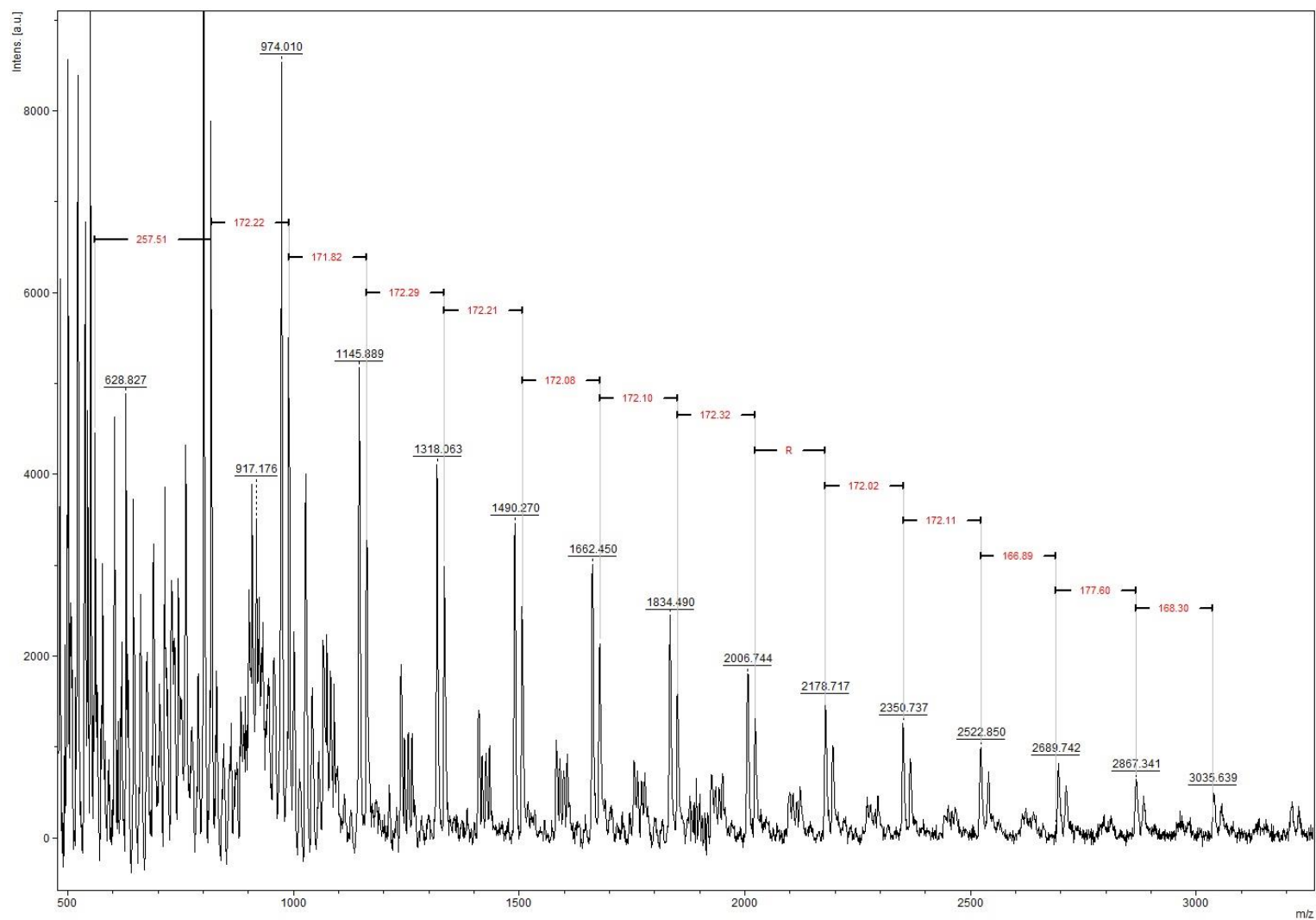


Figura 5-31. Espectro de MALDI TOF de amostra de PBS produzida em óleo de canola.

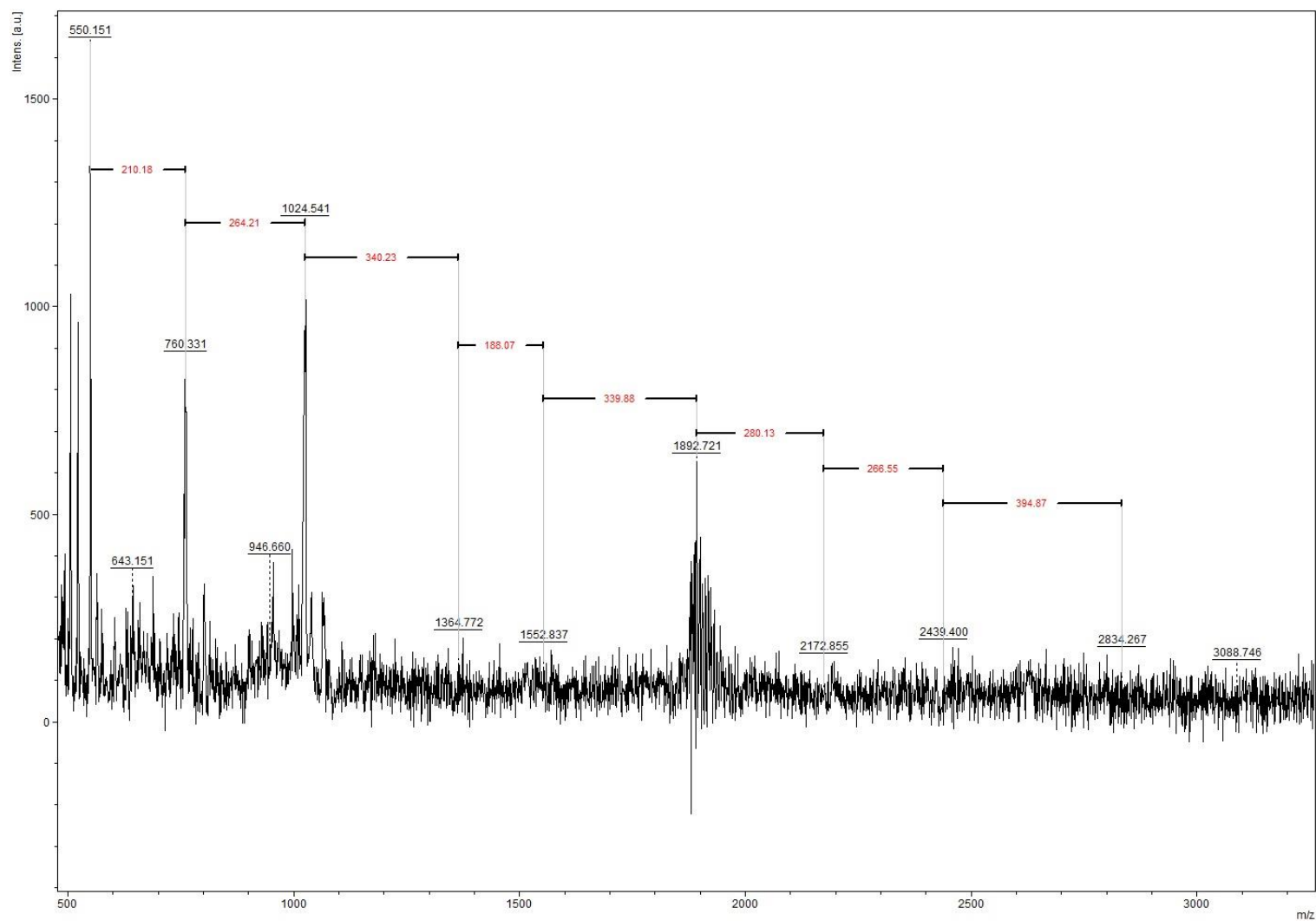


Figura 5-32. Espectro de MALDI TOF de amostra de PBS produzida com glicerol em óleo de girassol.

5.1.4.2. Análises de FTIR dos Polímeros

As análises de FTIR foram realizadas para comprovar a produção dos polímeros esperados. Por isso, algumas características devem ser observadas no espectro de FTIR, como a presença de pico associado ao grupo C=O de ésteres na região situada entre 1750 cm^{-1} a 1734 cm^{-1} , conjugada com a banda do grupo C=O de ácido carboxílico na região situada entre 1730 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} (SANTOS, 2021). Além disso, também é importante detectar a presença de picos associados aos grupamentos CH_2 (2960 cm^{-1} a 2850 cm^{-1}) e OH (3640 cm^{-1} a 3610 cm^{-1}). O conjunto completo de espectros de FTIR obtidos é mostrado no Apêndice B.

As Figura 5-33, Figura 5-34, Figura 5-35 e Figura 5-36 apresentam os espectros de FTIR de amostras de PES sintetizados em cada meio de suspensão, revelando a similaridade entre esses espectros e confirmando a presença dos picos associados aos grupos funcionais esperados nesse poliéster.

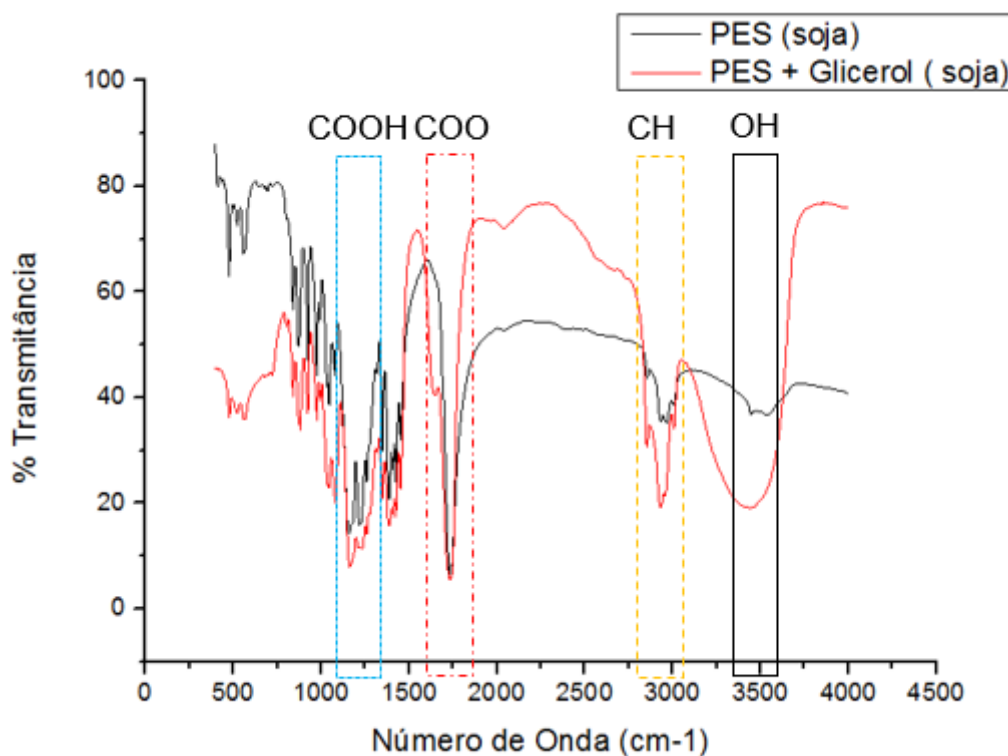


Figura 5-33. Espectros de FTIR de amostras de PES preparadas na ausência e presença do glicerol em óleo de soja.

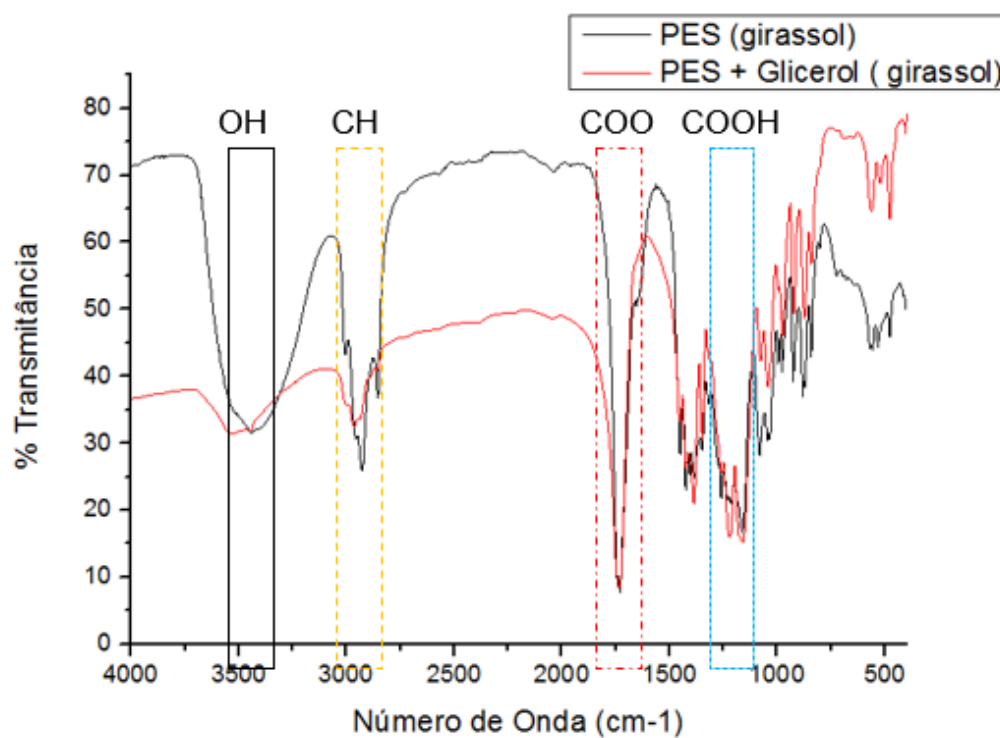


Figura 5-34. Espectros de FTIR de amostras de PES preparadas na ausência e presença do glicerol em óleo de girassol.

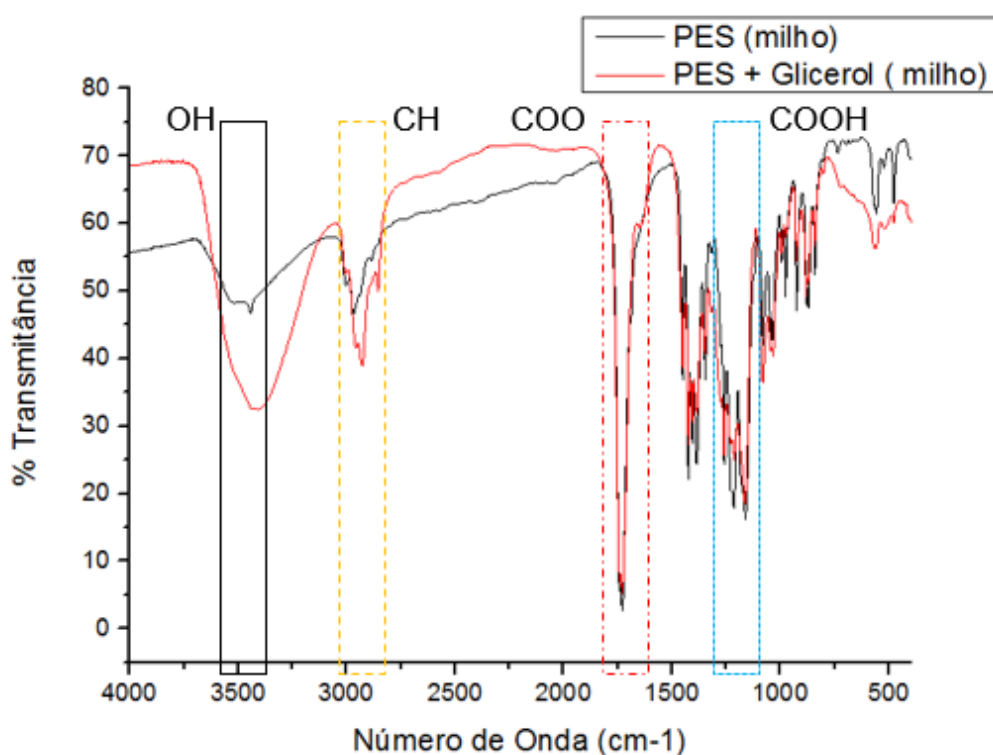


Figura 5-35. Espectros de FTIR de amostras de PES preparadas na ausência e presença do glicerol em óleo de milho.

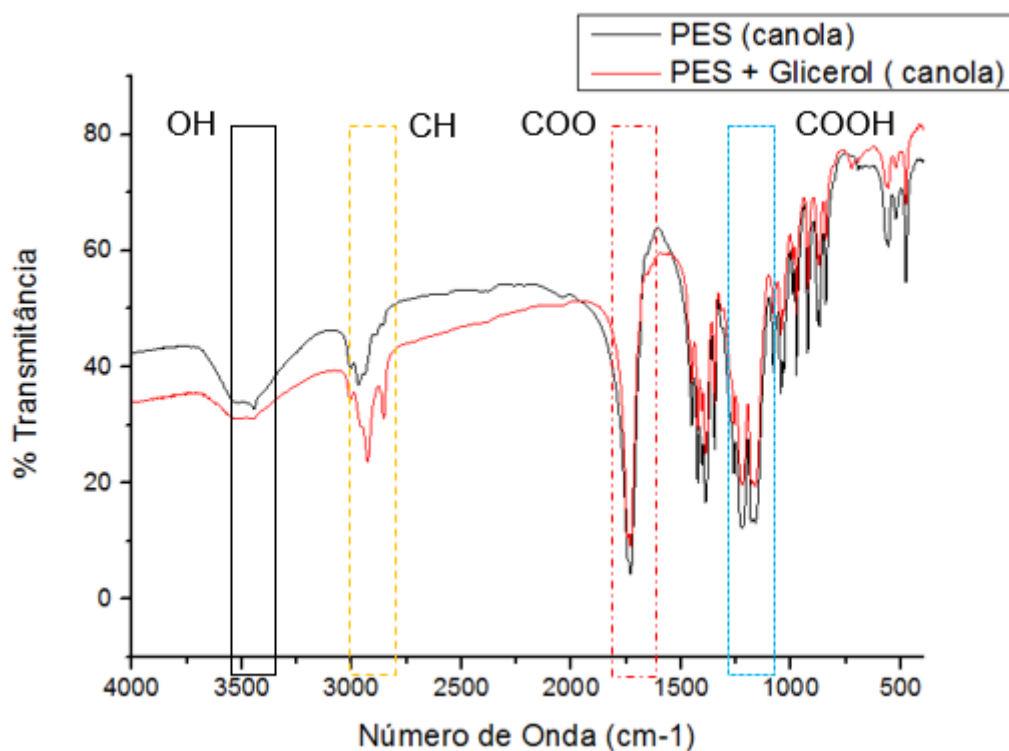


Figura 5-36. Espectros de FTIR de amostras de PES preparadas na ausência e presença do glicerol em óleo de canola.

É importante observar nas Figura 5-33 a Figura 5-36 diferenças na banda referente à hidroxila (3640 cm^{-1} a 3610 cm^{-1}) que são justificadas pela inserção dos grupos funcionais oriundos do glicerol. Além disso, diferenças de intensidades relativas nos grupos funcionais OH e CH₂ podem ser devidas também a alguma contaminação por resíduo dos óleos vegetais nos materiais poliméricos obtidos, como pode ser observado qualitativamente nas Figura 5-37 e Figura 5-38.

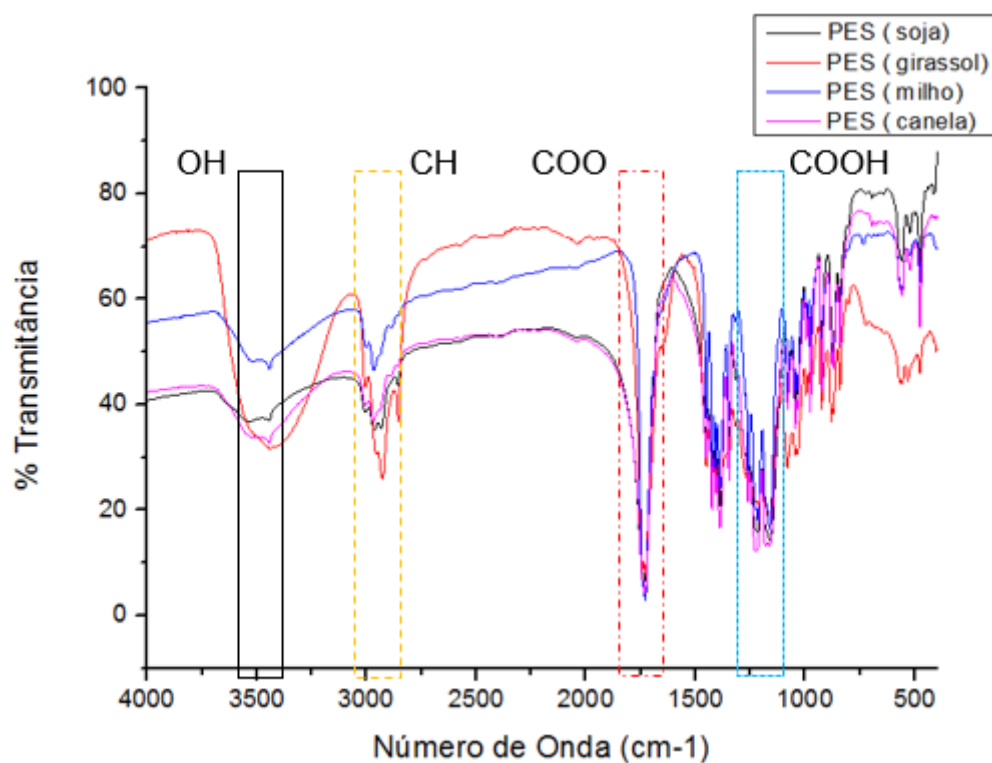


Figura 5-37. Espectros de FTIR de amostras de PES preparadas na ausência do glicerol em diferentes óleos.

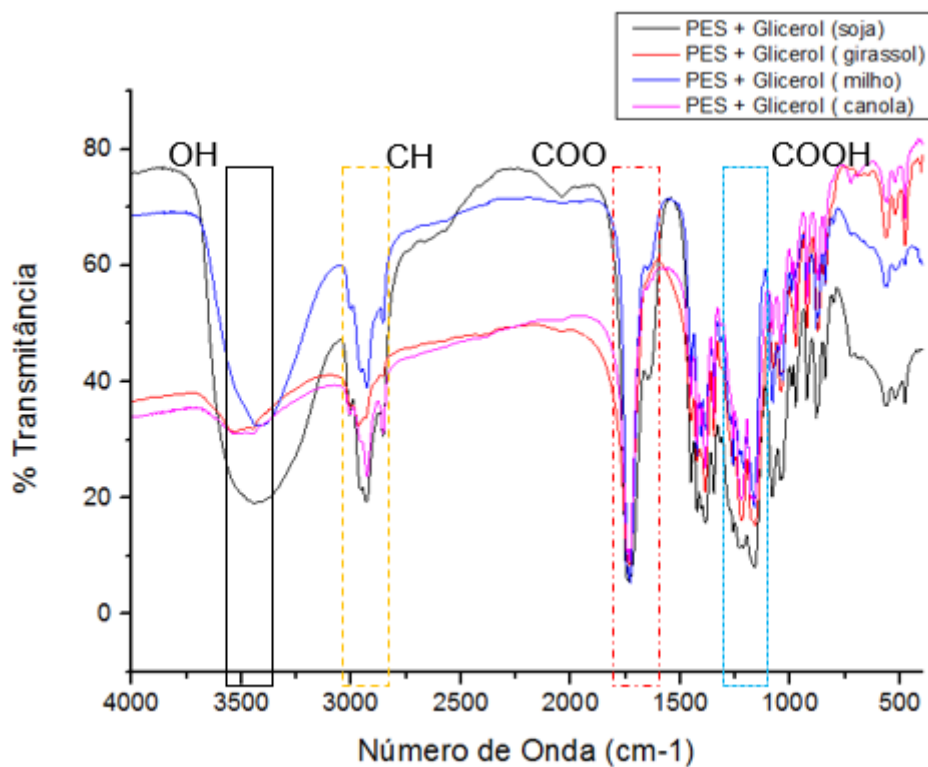


Figura 5-38. Espectros de FTIR de amostras de PES preparadas na presença do glicerol em diferentes óleos.

As Figura 5-33, Figura 5-34, Figura 5-35 e Figura 5-36 apresentam os espectros de FTIR para amostras de PBS sintetizados em cada meio de suspensão, revelando a similaridade entre esses espectros e confirmando a presença dos picos associados aos grupos funcionais esperados nesse poliéster, como observado no caso das amostras de PES.

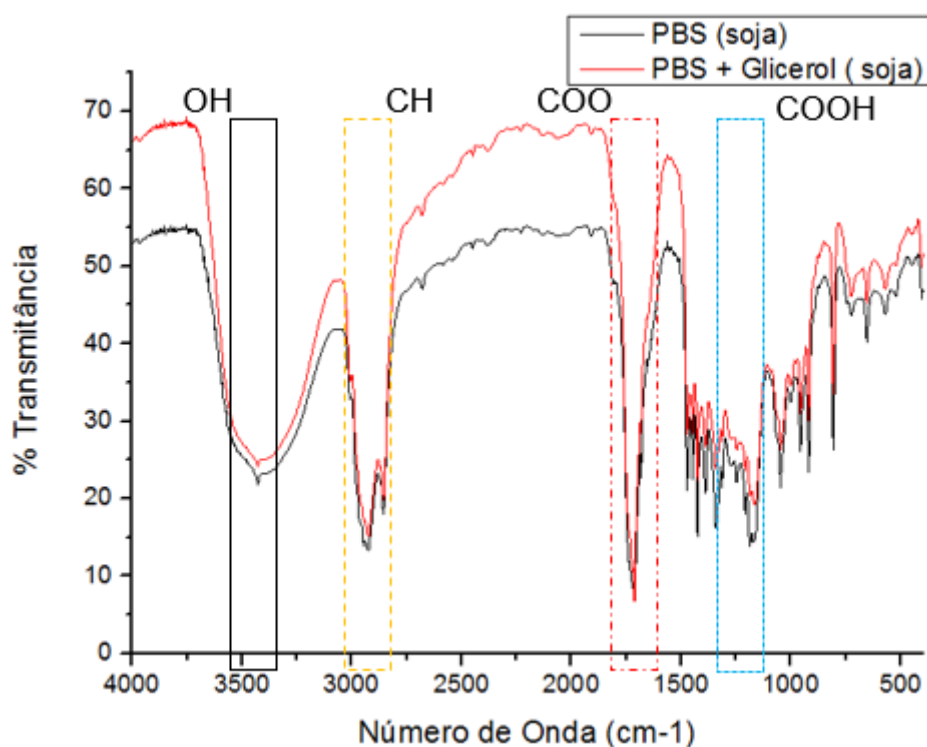


Figura 5-39. Espectros de FTIR de amostras de PBS preparadas na ausência e presença do glicerol em óleo de soja.

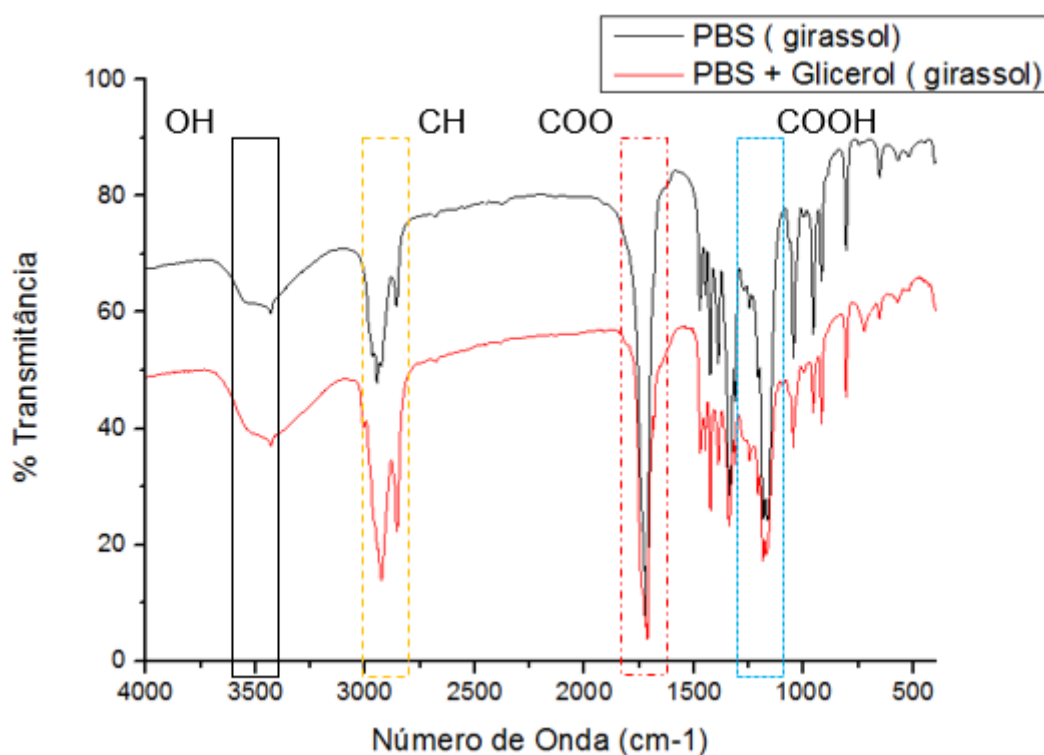


Figura 5-40. Espectros de FTIR de amostras de PBS preparadas na ausência e presença do glicerol em óleo de girassol.

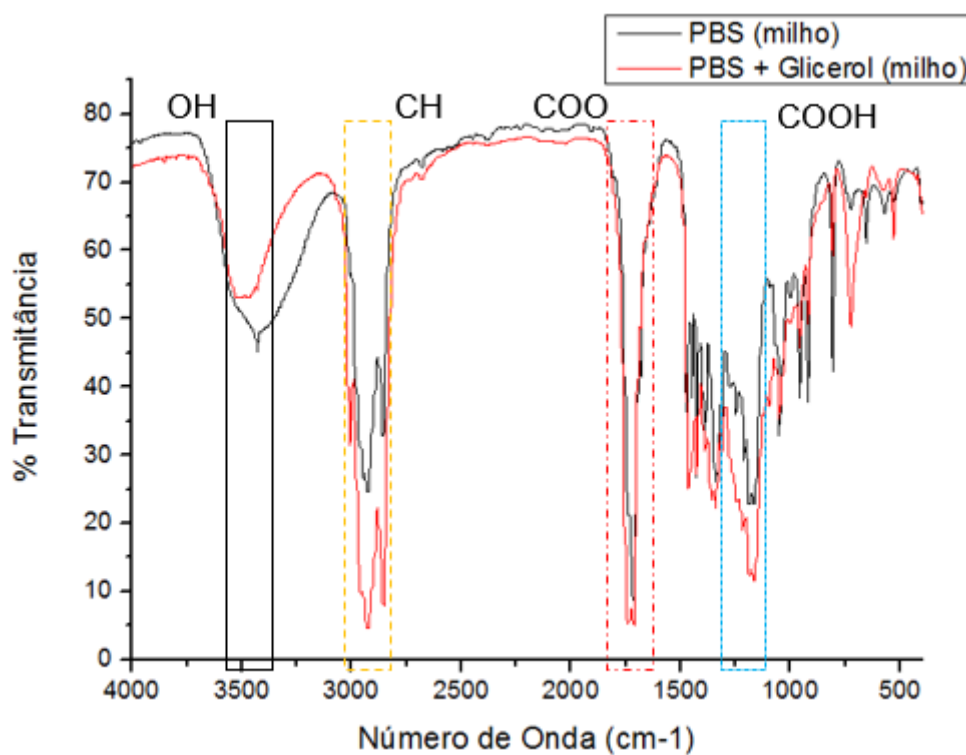


Figura 5-41. Espectros de FTIR de amostras de PBS preparadas na ausência e presença do glicerol em óleo de milho.

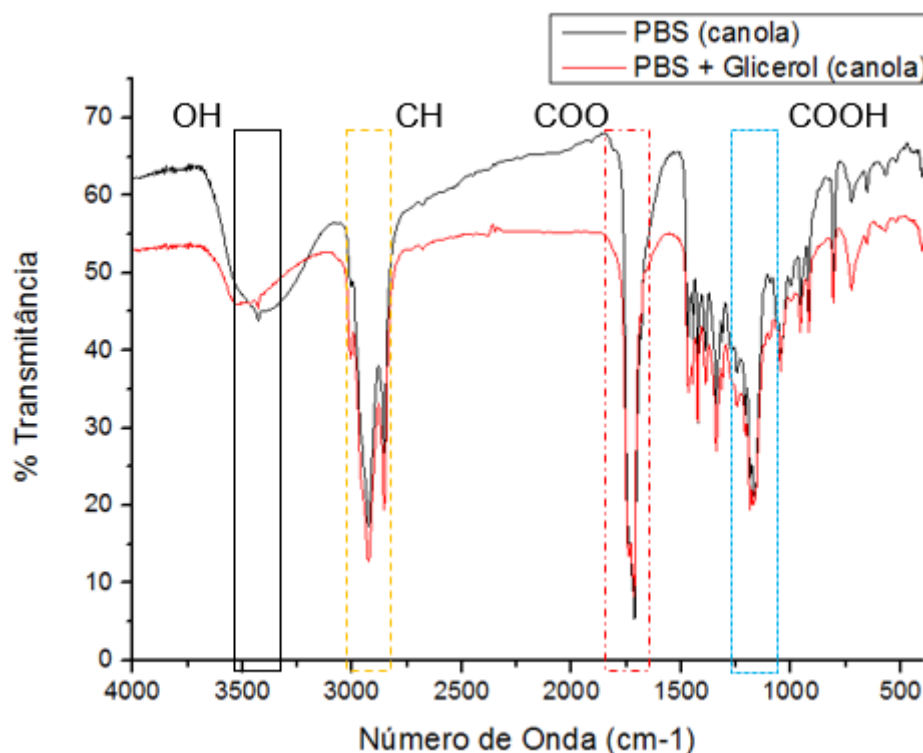


Figura 5-42. Espectros de FTIR de amostras de PBS preparadas na ausência e presença do glicerol em óleo de canola.

5.1.4.3. Análises de DTP e MEV dos Polímeros

Como descrito por SANTOS (1999) e CANEVAROLO (2017), o tamanho médio, a distribuição dos tamanhos e a forma das partículas afetam o transporte, o armazenamento, o processamento e as características da aplicação final dos materiais poliméricos. Partículas muito grandes, por exemplo, resultam em problemas durante o processamento (não fundem completamente), o que pode acarretar a formação de defeitos no produto. Partículas muito pequenas, por sua vez, podem representar um risco sério de poluição ambiental e impedir o processamento adequado do material, além de causarem entupimento de linhas e perdas expressivas por arraste.

Os tamanhos médios das partículas dos produtos produzidos nos diferentes meios de suspensão são apresentados na Tabela 5-6 para cada polímero produzido com etilenoglicol, enquanto a Tabela 5-7 apresenta os tamanhos das partículas produzidas com 1,4-butanodiol.

Tabela 5-6. Tamanhos médios (intensidade) de partículas de PES produzidas em suspensão.

Matrizes Plásticas	Tamanho de Partícula (µm)
PES com óleo de soja	283
PES com óleo de girassol	17
PES com óleo de milho	110
PES com óleo de canola	38
PES (Glicerol) com óleo de soja	86
PES (Glicerol) com óleo de girassol	19
PES (Glicerol) com óleo de milho	134
PES (Glicerol) com óleo de canola	36

Tabela 5-7. Tamanhos médios (intensidade) de partículas de PBS produzidas em suspensão.

Polímero	Tamanho de Partícula (µm)
PBS com óleo de soja	61
PBS com óleo de girassol	353
PBS com óleo de milho	52
PBS com óleo de canola	246
PBS (Glicerol) com óleo de soja	38
PBS (Glicerol) com óleo de girassol	156
PBS (Glicerol) com óleo de milho	29
PBS (Glicerol) com óleo de canola	182

Observa-se nas Tabela 5-6 e Tabela 5-7 que os tamanhos de partícula variaram em ampla faixa de valores, entre 17 e 353 µm. É importante observar que os dados revelam uma consistência interna expressiva, no sentido de que na Tabela 5-6 os menores diâmetros médios foram obtidos em óleos de girassol e óleo de canola, enquanto os maiores diâmetros médios foram obtidos em óleos de soja e milho. Por sua vez, na Tabela 5-7 os menores diâmetros médios foram obtidos em óleos de soja e óleo de milho, enquanto os maiores diâmetros médios foram obtidos em óleos de girassol e canola. Esse comportamento parece sugerir que as atividades superficiais das partículas dependem do

óleo considerado e da composição do meio reacional. Como o 1,4-butanodiol é mais apolar e menos volátil que o etilenoglicol, parece razoável admitir que os óleos soja e de milho apresentam propriedades mais hidrofóbicas que os óleos de girassol e canola, que estabilizaram melhor as partículas formadas com etilenoglicol. Apesar disso, não foi possível detectar diferenças significativas das tensões superficiais entre os diferentes óleos, como observado na Seção 5.1.2.3. Por isso, análises mais específicas de tensão interfacial serão efetuadas nas próximas seções.

A reação do PBS com óleo de girassol obteve tamanho médio de partícula igual a 353 μm , com um contorno bem definido em torno desse valor, e a presença de picos com tamanho de partículas menores. Dutra *et al* (2020a) produziram PBS por esta técnica usando a relação ácido: álcool de 1: 1, enquanto neste trabalho foi realizado em 3: 4 e a 180 °C, também usando 5% p / p de surfactante na soja, obtendo uma partícula com 780 μm , indicando que além do tipo de óleo, a relação ácido: álcool também interfere na partícula produzida, o que era esperado, pois fatores como a viscosidade da fase dispersa interferindo no sistema.

Conferindo as curvas de distribuição de tamanho de partícula para os PES produzidos, verifica-se pela Figura 5-43 que os PES produzidos com os óleos de soja e canola apresentam uma curva bimodal de distribuição, assim como o PES com glicerol produzido com óleos de milho e girassol, mostrando que os óleos utilizados interferem como já mencionado anteriormente no tamanho das partículas poliméricas produzidas e para cada estrutura de monômeros, cada tipo de óleo interfere de uma maneira distinta.

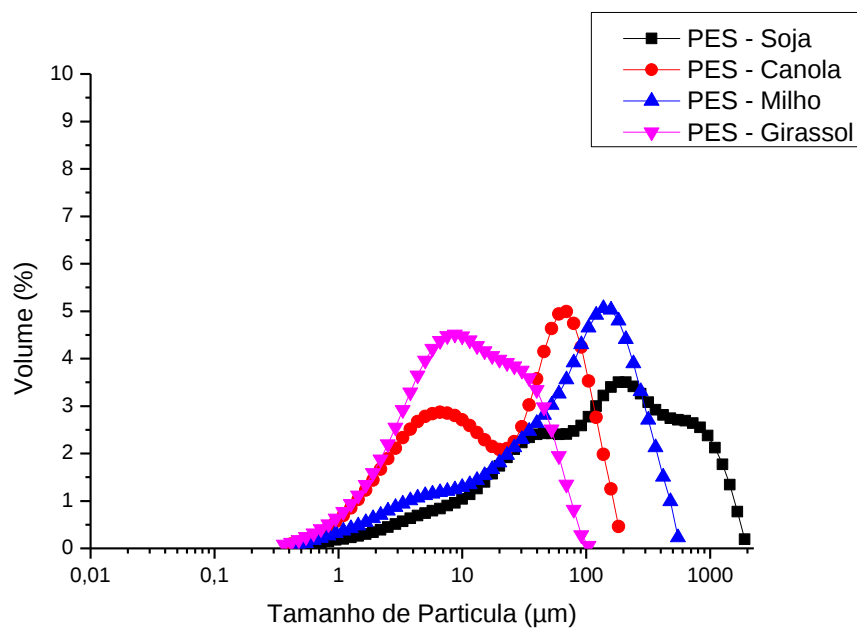


Figura 5-43: Distribuição de tamanhos médios (intensidade) de partículas de PES produzidas em suspensão.

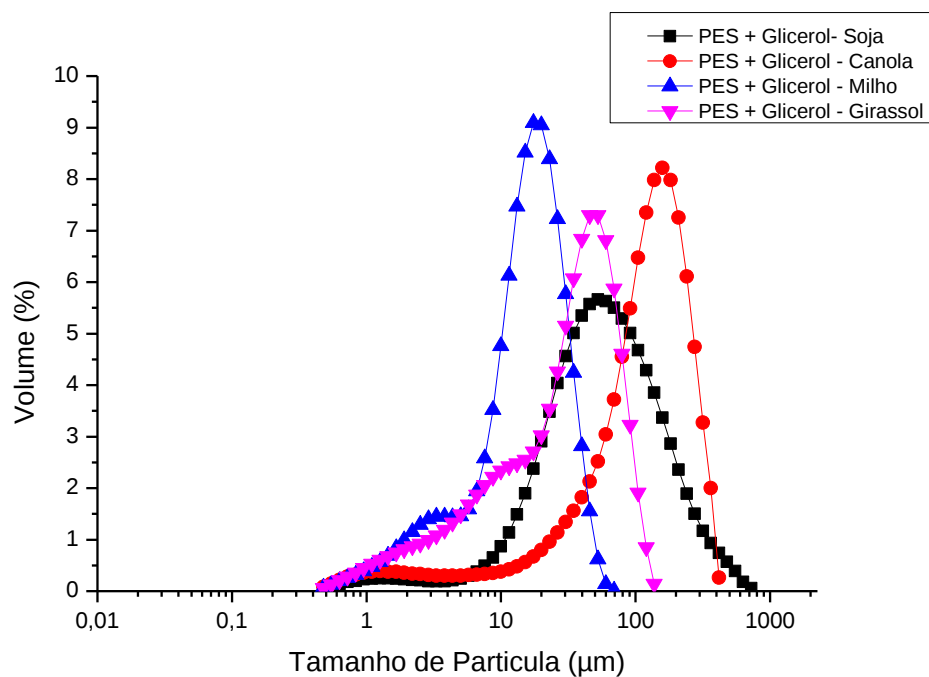


Figura 5-44: Distribuição de tamanhos médios (intensidade) de partículas de PES com Glicerol produzidas em suspensão.

Para avaliar os aspectos morfológicos das partículas produzidas, as Figura 5-45 a Figura 5-49 mostram micrografias de MEV das partículas obtidas. O conjunto completo

de micrografias obtidas é apresentado no Apêndice C. As Figura 5-45 a Figura 5-48 mostram que as partículas apresentam formato aproximadamente esférico (embora algumas partículas ovaladas possam ser observadas também) com superfícies relativamente rugosas. O formato esférico é usual em polimerizações em suspensão por ser o formato que resulta no menor acúmulo de energia na interface DUTRA *et al.* (2018a), DUTRA *et al.* (2018b), DUTRA *et al.* (2018c), DUTRA *et al.* (2019). As deformações são provavelmente devidas ao fato de que as partículas são produzidas a temperaturas superiores à Tg (temperatura de transição vítrea), de forma que elas estão sujeitas a deformações decorrentes das inevitáveis tensões dos campos de cisalhamento após o término da reação e durante o resfriamento. Além disso, as partículas produzidas não são muito cristalinas e podem interagir com a fase oleosa, o que ajuda a explicar também a morfologia rugosa da superfície.

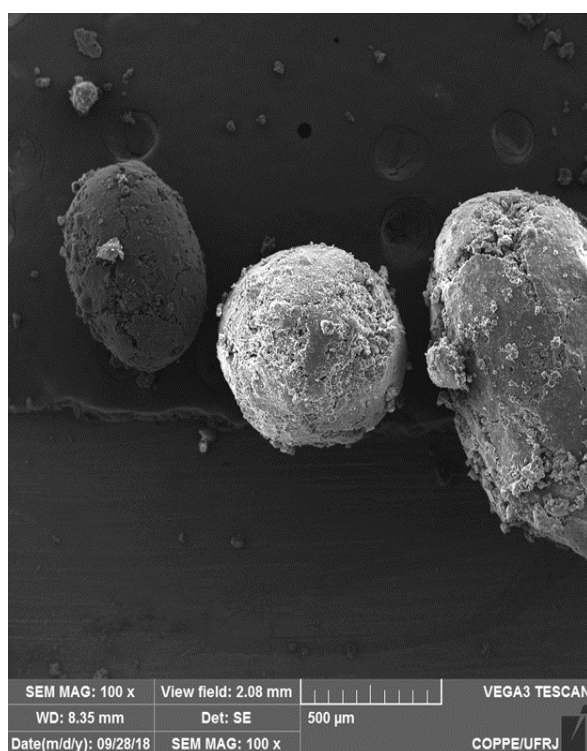


Figura 5-45. Micrografia de MEV de partículas de PES sintetizadas em óleo de girassol.

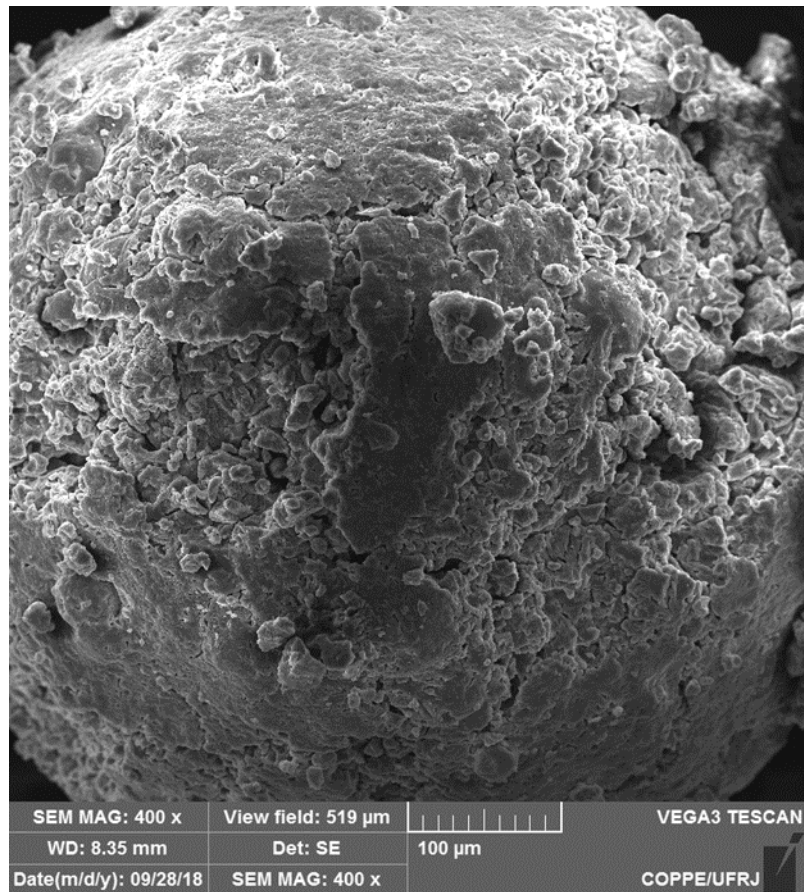


Figura 5-46. Micrografia de MEV de partícula de PES sintetizada em óleo de soja.

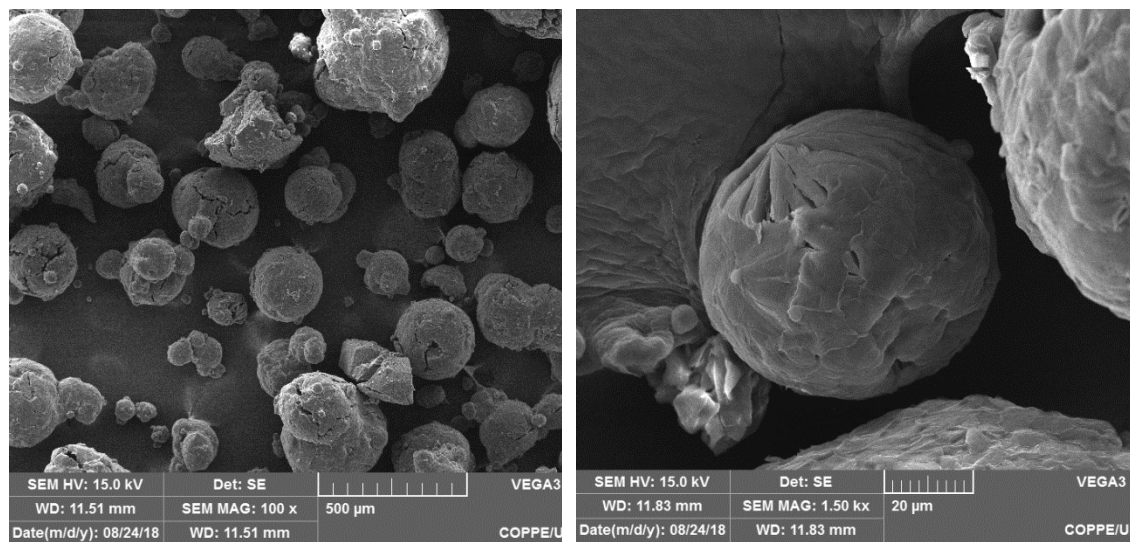


Figura 5-47. Micrografias de MEV de partículas de PES sintetizadas em óleo de canola.

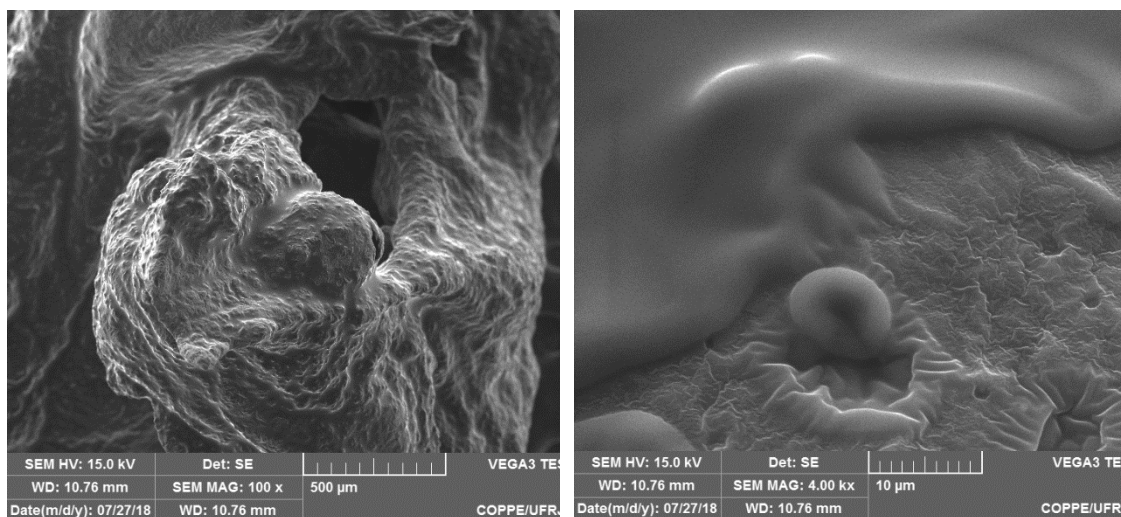


Figura 5-48. Micrografias de MEV de partículas de PES sintetizadas em óleo de milho.

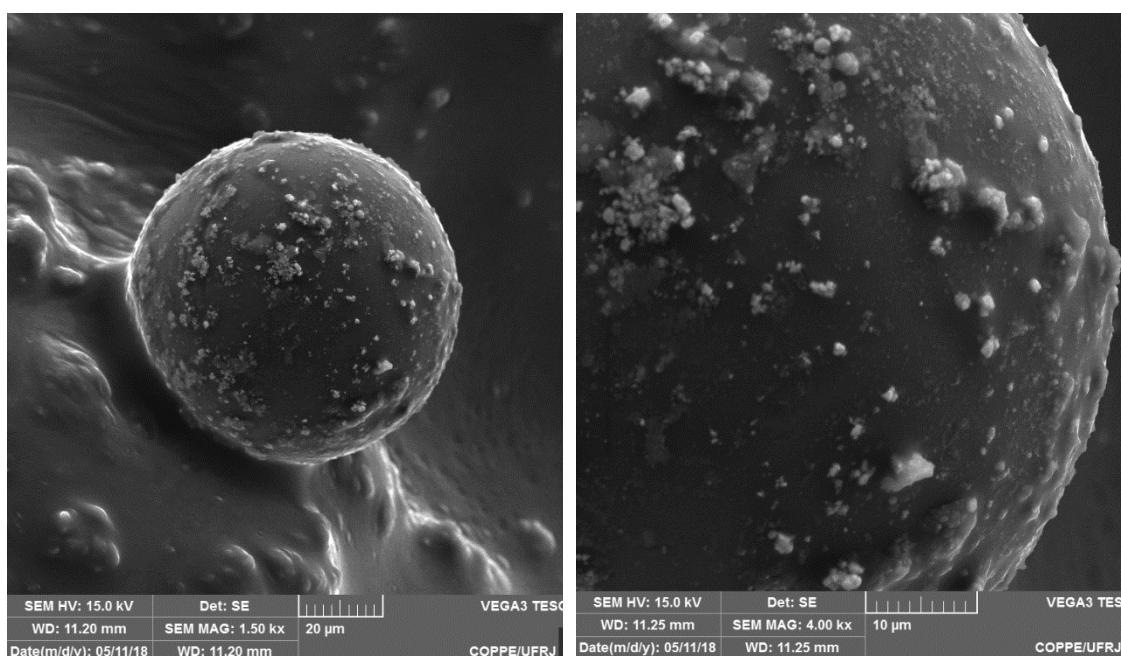


Figura 5-49. Micrografias de MEV de partículas de PBS sintetizadas em óleo de girassol.

As análises de DTP e de MEV mostram que, a despeito das pequenas diferenças das propriedades macroscópicas dos óleos analisados, o tipo de óleo vegetal constitui um parâmetro muito importante para a realização das reações de policondensação em suspensão, não sendo possível considerar que os desempenhos dos diferentes óleos são equivalentes.

5.1.4.4. Análises de Tensão Superficial e Interfacial

Segundo CARVALHO (2011), CANEVAROLO (2017), quando se adiciona o agente estabilizante e se impõe uma forte agitação, reduz-se o conteúdo de energia específica da interface e aumenta-se a energia total disponível no sistema, de forma a permitir que a fase orgânica possa se manter dispersa no meio aquoso (aumentando a área e a energia acumulada na interface) e a polimerização possa ocorrer dentro das pequenas gotas formadas. Assim, quanto maior for o valor da tensão interfacial, maiores serão os tamanhos de partícula (para reduzir a área total da interface); de forma similar, quanto maior for a velocidade de agitação, menores serão os tamanhos de partícula (para permitir o acúmulo da maior quantidade de energia imposta ao sistema). Como as reações foram conduzidas numa mesma velocidade de agitação, é conveniente avaliar o comportamento das tensões interfaciais em diferentes condições de operação.

A Figura 5-50 mostra inicialmente o efeito da adição de Span80 sobre a evolução da tensão superficial de diferentes óleos vegetais a 25 °C. Vê-se que as tensões superficiais caem (como esperado), mas não de forma muito expressiva, sugerindo que o agente de suspensão possa exercer um papel estabilizante mais relacionado com a formação de um filme protetor ao redor das partículas suspensas do que reduzindo as tensões interfaciais (DUTRA, 2020). Além disso, os resultados obtidos com os diferentes óleos foram similares, não parecendo ser essa uma variável crítica para explicar a estabilização do sistema disperso, embora todos os valores mostrados na Figura 5-50 sejam menores que os da Tabela 5-6, comprovando a atividade superficial do Span80.

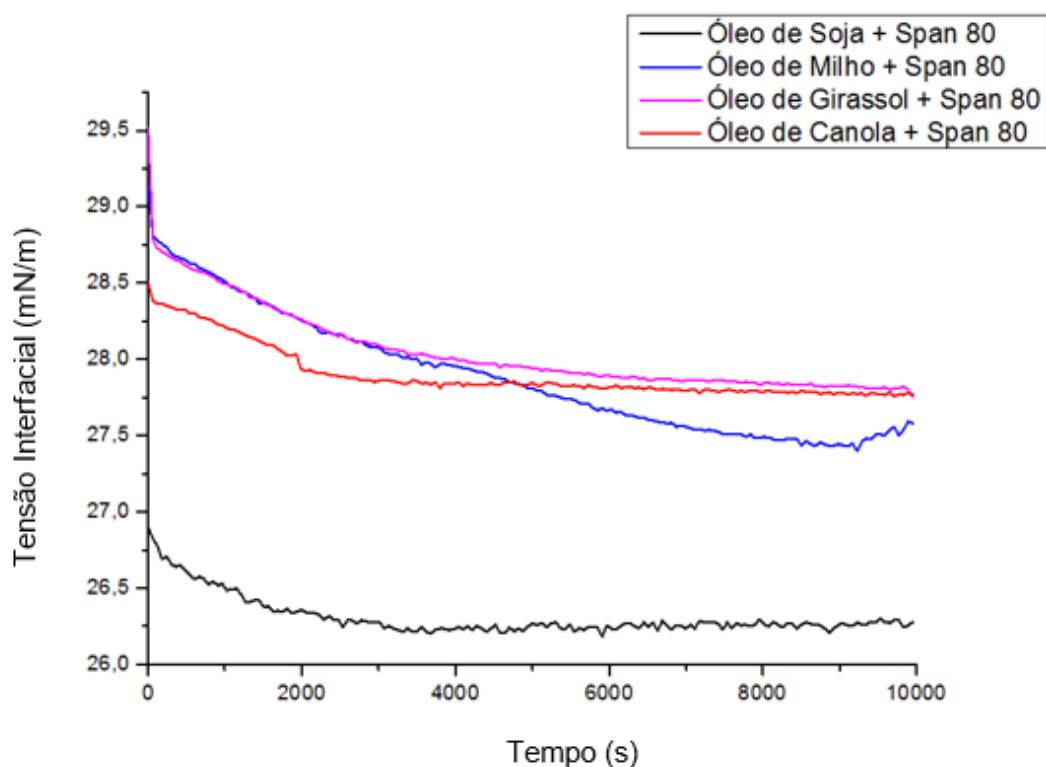


Figura 5-50. Evolução de tensão superficial de diferentes óleos vegetais na presença de Span80 a 25 °C.

A Figura 5-50 mostra a evolução da tensão superficial de diferentes óleos vegetais colocados em contato com glicerol a 25 °C. Vê-se que as tensões interfaciais caem de forma expressiva e diferenciada para cada sistema, confirmando a existência de interações diferentes entre os distintos sistemas de reação. Essa atividade diferenciada pode ser decorrente da presença de resíduos ácidos distintos nos diferentes óleos, a despeito dos valores de acidez total dos óleos serem similares. O efeito da adição de Span80 na tensão superficial do glicerol é observado na Figura 5-51, observando-se queda muito expressiva dos valores e confirmando a atividade superficial preferencial do Span80 na carga de glicerol, quando comparada a atividade superficial nos demais óleos vegetais analisados.

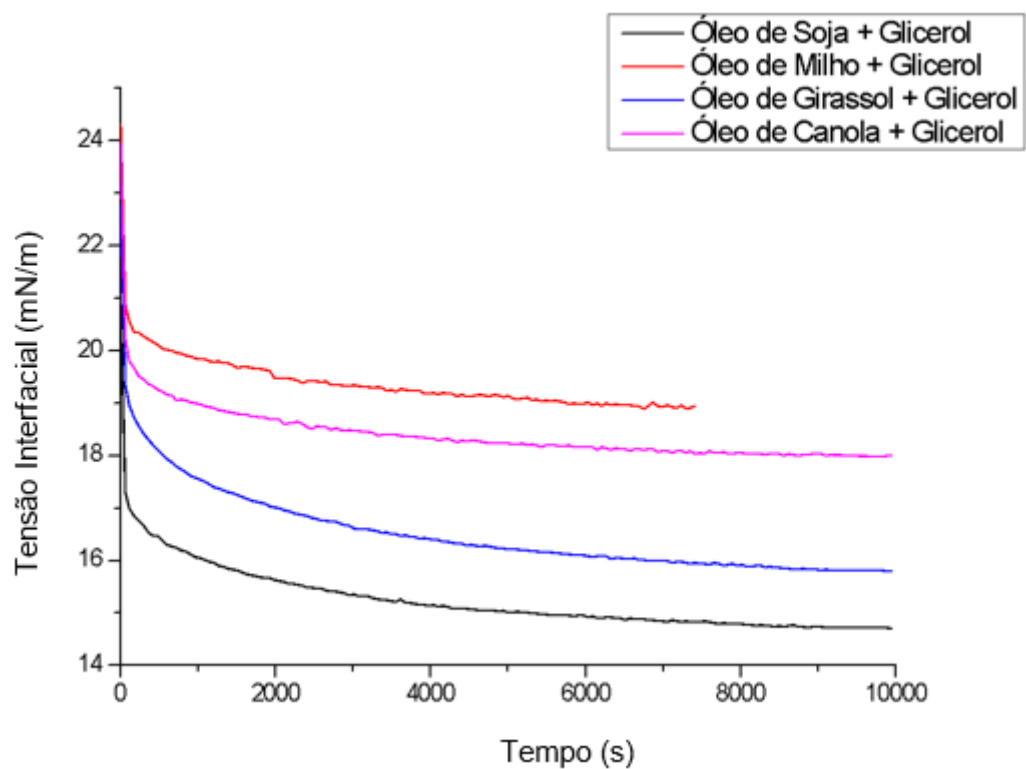


Figura 5-51. Evolução da tensão interfacial entre glicerol e diferentes óleos vegetais a 25 °C.

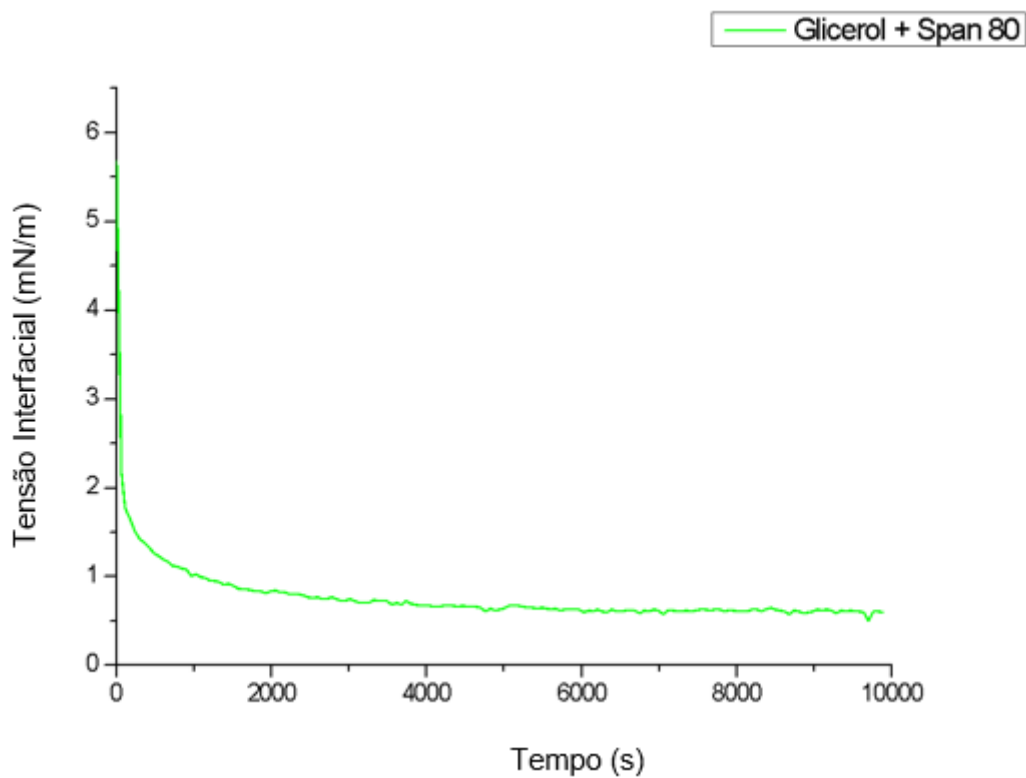


Figura 5-52. Evolução da tensão superficial do glicerol na presença de Span80 a 25 °C.

A Figura 5-50 e Figura 5-51 mostram a evolução da tensão superficial de diferentes óleos vegetais colocados em contato com etilenoglicol e 1,4-butanodiol a 25 °C, respectivamente. Vê-se que as tensões interfaciais caem de forma expressiva e diferenciada para cada sistema, confirmando a existência de interações diferentes entre os distintos sistemas de reação. Como já explicado, essa atividade diferenciada pode ser decorrente da presença de resíduos ácidos distintos nos diferentes óleos, a despeito dos valores de acidez total dos óleos serem similares. Vê-se ainda que as tensões interfaciais caem a valores ainda menores que aqueles observados com glicerol, sendo os menores para o 1,4-butanodiol. Isso confirma o estabelecimento de propriedades superficiais muito distintas nos diferentes sistemas de reação, como função da composição das gotas dispersas.

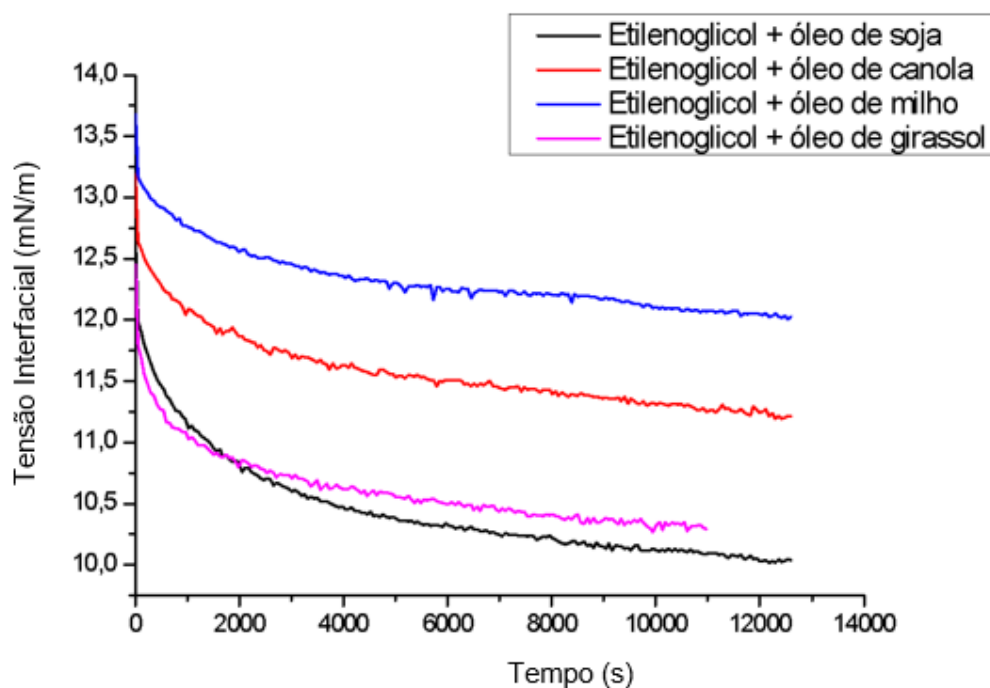


Figura 5-53. Evolução da tensão interfacial entre etilenoglicol e diferentes óleos vegetais a 25 °C.

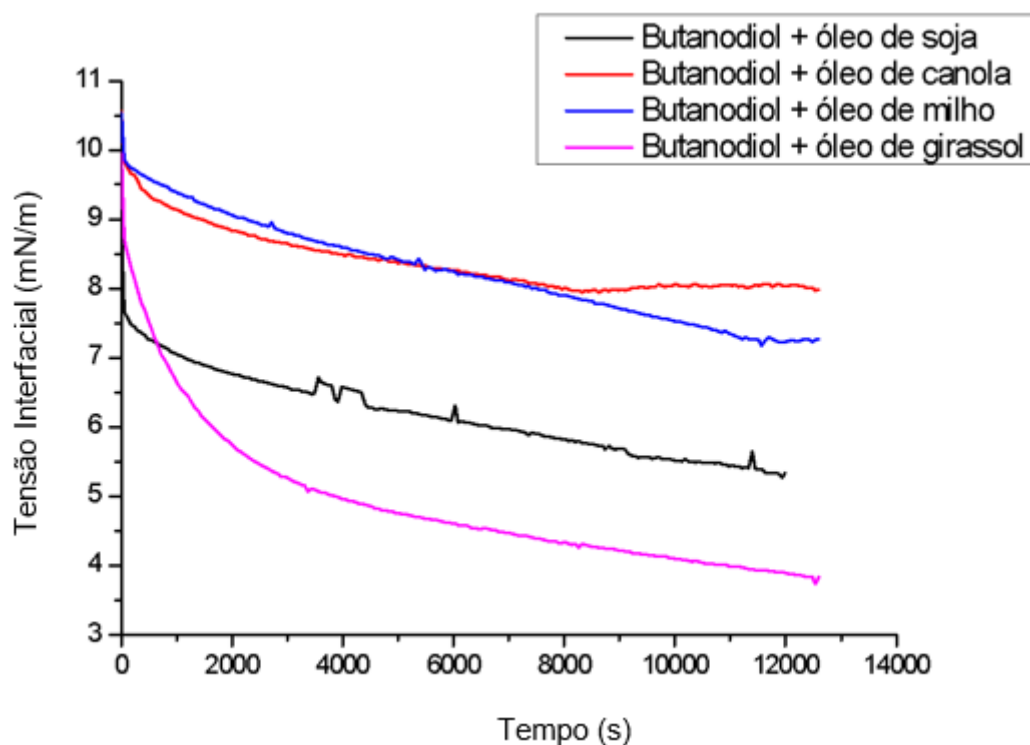


Figura 5-54. Evolução da tensão interfacial entre 1,4-butanodiol e diferentes óleos vegetais a 25 °C.

Dentre os monômeros utilizados no meio reacional, somente o ácido succínico não pode ser analisado de forma independente quanto a sua influência particular sobre a tensão interfacial por se encontrar no estado sólido a 25 °C, demandando aquecimento para solubilizar nos demais componentes do meio reacional. Por isso, foram conduzidos ensaios de tensão interfacial com todos os componentes da reação, com exceção do ácido succínico, como mostrado nas Figura 5-55 e Figura 5-56. Nota-se, como já esperado, a expressiva redução da tensão interfacial (em comparação aos dados das Figuras anteriores) com a adição de Span80 (que atua principalmente na fase monomérica) e os diferentes desempenhos obtidos nos distintos sistemas de reação.

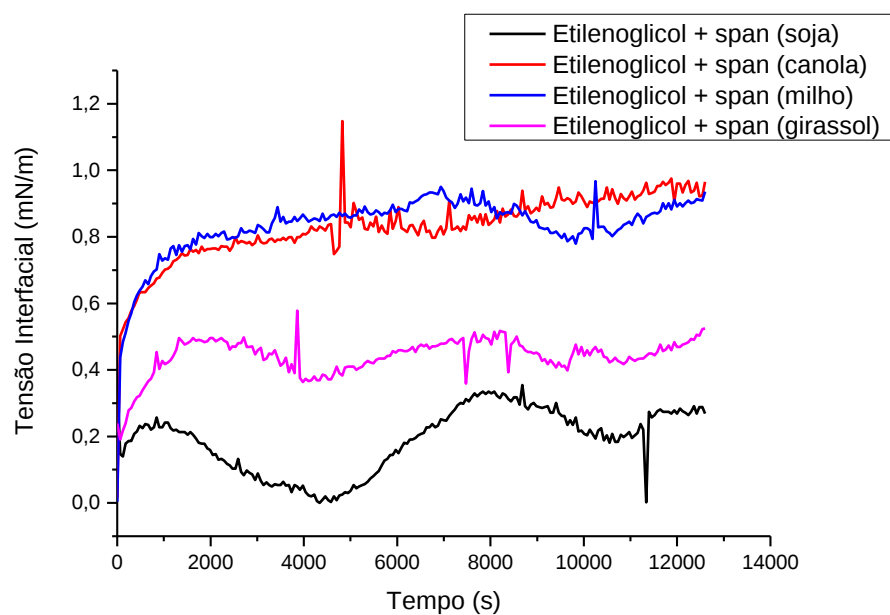


Figura 5-55. Evolução da tensão interfacial entre etilenoglicol e diferentes óleos vegetais na presença de Span80 a 25 °C.

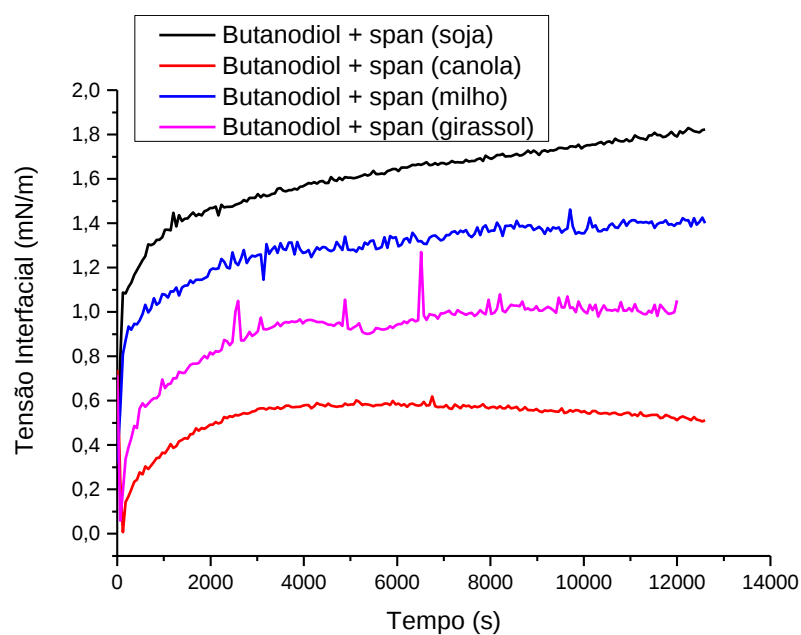


Figura 5-56. Evolução da tensão interfacial entre 1,4-butanodiol e diferentes óleos vegetais na presença de Span80 a 25 °C.

As Figura 5-57 e Figura 5-58 comparam as tensões superficiais e interfaciais de diferentes sistemas investigados, com o objetivo de mostrar como as tensões interfaciais parecem ser controladas pela interação entre o agente de estabilização Span80 e os

componentes poliálcoois da fase dispersa. Infelizmente não foi possível conduzir experimentos a temperaturas elevadas e na presença do ácido succínico, por conta de limitações analíticas. No entanto, parece bem claro que a atividade superficial dos sistemas varia com a composição da fase dispersa e com a natureza do óleo empregado, sendo, portanto, perfeitamente admissível que os diferentes sistemas dispersos investigados resultem em diferentes distribuições de tamanhos de partícula ao final da polimerização.

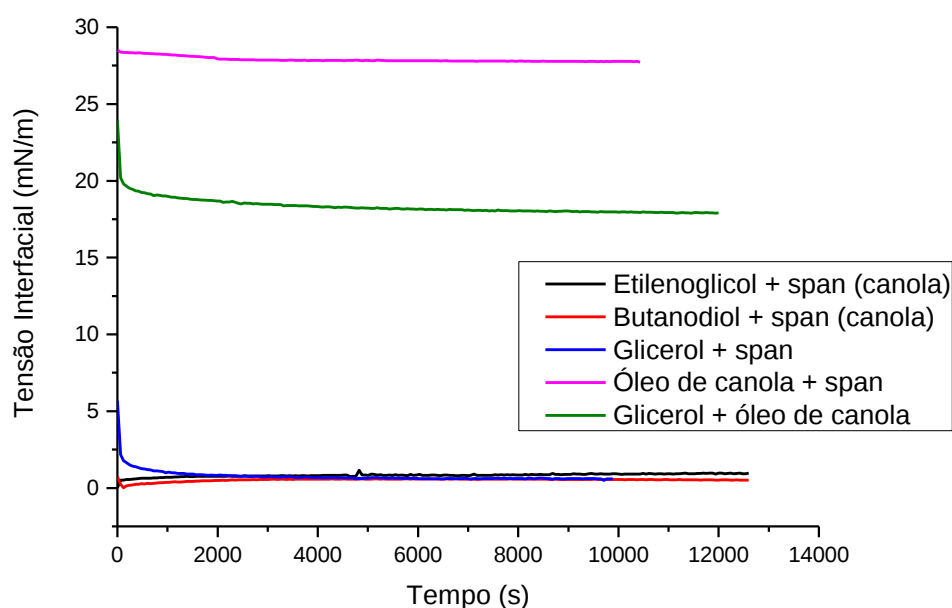


Figura 5-57. Evolução das tensões superficiais e interfaciais de diferentes sistemas dispersos a 25 °C.

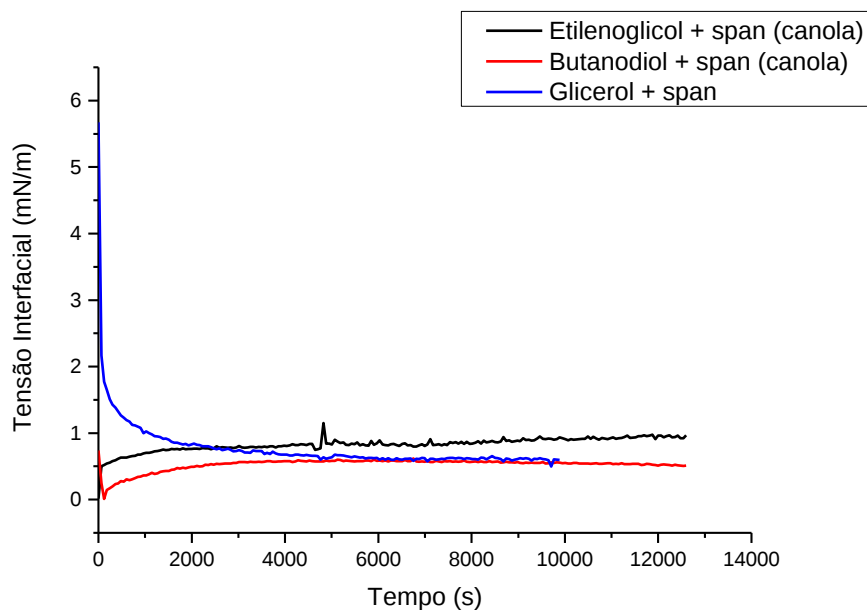


Figura 5-58. Evolução das tensões superficiais e interfaciais de diferentes sistemas dispersos a 25 °C. (Zoom da Figura 5.52.)

5.1.4.5. Análises de DSC dos Polímeros

Por meio das análises de DSC foi possível realizar a caracterização das temperaturas características das principais transições térmicas. A temperatura de fusão cristalina (T_m) é a temperatura de fusão dos domínios cristalinos de uma amostra de polímero e a temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura na qual os domínios amorfos do polímero passam a apresentar características do estado vítreo; ou seja, rigidez, dureza e fragilidade (ODIAN, 2004).

Vários fatores podem afetar as temperaturas de transição térmica. Analisando os resultados obtidos para todas as amostras, foi possível verificar a dependência das temperaturas de transição em relação ao meio de dispersão utilizado para a síntese e a adição de glicerol. Como as transições térmicas dependem das características estruturais da cadeia polimérica e das massas molares, o aumento da massa molar da cadeia polimérica tende a reduzir o volume livre e aumentar a T_g (CANEVAROLO, 2006). Os resultados foram analisados separadamente em duas tabelas: PES e copolímeros do PES com glicerol (Tabela 5-8) e PBS e copolímeros do PBS com glicerol (Tabela 5-9). Todas as curvas dos resultados desta análise estão disponíveis no Apêndice D.

Os valores de T_m e T_g das amostras de PES e PBS analisadas foram usualmente menores que os respectivos valores de T_m e T_g dos seus copolímeros, o que não é usual

(PALMAS, 2015). Portanto, a presença do glicerol pode aproximar as cadeias e torná-las menos móveis, explicando o aumento da estabilidade térmica. Contudo, esse efeito não é benéfico para as aplicações pretendidas, em que a Tg deve ser tão baixa quanto possível. Esse resultado talvez induza a investigação de outros agentes reticulantes no futuro.

É importante citar que UMARE *et al.* (2006) e CAO *et al* (2002) encontraram valores de Tm iguais a 104 e 115,9 °C para o PES e PBS, respectivamente. De forma similar, ARAUJO (2016) encontrou valores de Tm iguais a 87,8 °C e 108,4 °C para o PES e PBS, respectivamente. Em ambos os casos, os materiais poliméricos foram produzidos em massa. Portanto, os materiais obtidos por policondensação em suspensão nas condições operacionais estabelecidas apresentaram valores de Tm muito inferior aos encontrados por outros autores. Além disso, não foi possível caracterizar os valores de Tm para a maioria dos produtos, indicando a baixa cristalinidade do material polimérico obtido, o que pode ser resultado do processo de polimerização em suspensão (por conta das formas de aquecimento e resfriamento) e da possível presença de pequena quantidade de contaminantes (óleo vegetal e Span80, por exemplo) no produto final.

Em relação à Tg, as amostras apresentaram valores médios de -30 °C no caso do PES, -25 °C no caso do PES com glicerol, -37 °C no caso do PBS, e -32 °C no caso do PBS com glicerol. Portanto, para os fins pretendidos as amostras de PBS preparadas sem glicerol apresentaram desempenho térmico superior. Valores de Tg característicos relatados para PES e PBS na literatura (DUTRA *et al.*, 2018b; XU & GUO, 2010; ARAUJO, 2016) são iguais a -21 °C e -36 °C, respectivamente, que são próximos aos valores obtidos no presente trabalho. Em particular, deve ser observado na Figura 5-59 que as variações observadas de Tg não podem ser explicadas apenas pelas variações de massas molares, sendo menores de forma consistente para as resinas à base de PBS.

Tabela 5-8. Valores de T_m e T_g das amostras de PES produzidas em suspensão.

Matriz Plástica	T_g (°C)	T_m (°C)
PES (Soja)	-31,92	-
PES (Girassol)	-24,88	22,17
PES (Milho)	-33,20	-
PES (Canola)	- 27,76	-
PES com Glicerol (Soja)	-20,32	51,60
PES com Glicerol (Girassol)	-29,16	-
PES com Glicerol (Milho)	-29,54	-
PES com Glicerol (Canola)	-22,16	-

Tabela 5-9. Valores de T_m e T_g das amostras de PBS produzidas em suspensão.

Matriz Plástica	T_g (°C)	T_m (°C)
PBS (Soja)	-43,56	43,41
PBS (Girassol)	-36,82	-
PBS (Milho)	-39,37	-
PBS (Canola)	- 32,34	-
PBS com Glicerol (Soja)	-33,87	45,21
PBS com Glicerol (Girassol)	-28,8	-
PBS com Glicerol (Milho)	-12,93	
PBS com Glicerol (Canola)	-33,24	

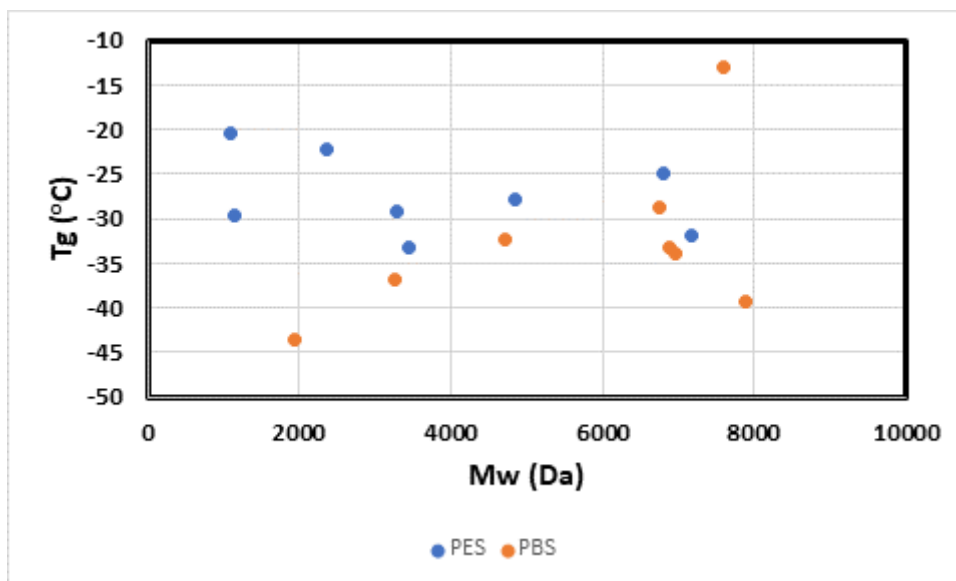


Figura 5-59. Valores de Tg como função dos valores de Mw para as amostras de PES e PBS analisadas.

5.1.4.6. Análises de TGA e DTA dos Polímeros

Para as análises de TGA, para todos os pré-polímeros de PES e PBS foi verificada a estabilidade térmica até cerca de 300 °C e foram detectados picos de máxima velocidade de degradação ao redor de 430 °C, como ilustrado nas Figura 5-60 e Figura 5-61 e documentado em detalhe no Apêndice E. A presença de umidade na mistura reacional justifica a pequena perda de massa observada em algumas amostras ao redor de 100 °C. De forma similar, a ocorrência de pequena perda de massa ao redor de 200 °C está associada à presença de monômero não reagido. A despeito desses possíveis eventos pouco relevantes, o comportamento foi similar para todas as amostras, com perda de pelo menos 90% da massa em um único estágio a partir da temperatura de 300 °C até cerca de 450 °C, o que indica a estrutura molecular similar desses materiais. Apesar da discussão anterior, os resultados obtidos indicam a influência do óleo vegetal sobre as características do termograma de TGA dos produtos finais, corroborando os achados relatados nas seções anteriores. De forma similar, a adição de glicerol torna o material menos estável, deslocando o termograma de TGA para temperaturas mais baixas, como pode ser visto na Figura 5-61. Dessa forma, do ponto de vista da estabilidade térmica, a adição de glicerol ao meio reacional pode não ser benéfica, embora a manipulação de todas as resinas produzidas seja segura nas condições de aplicação pretendidas.

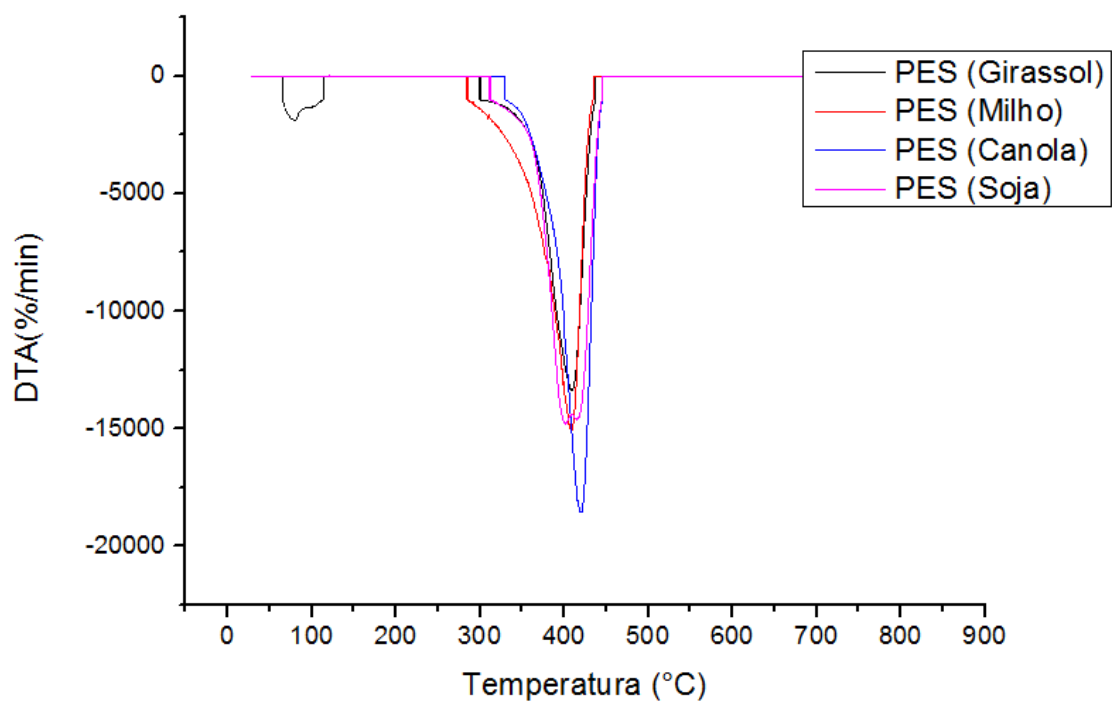


Figura 5-60. Termogramas de DTA de amostras de PES produzidas em suspensão em diferentes óleos vegetais.

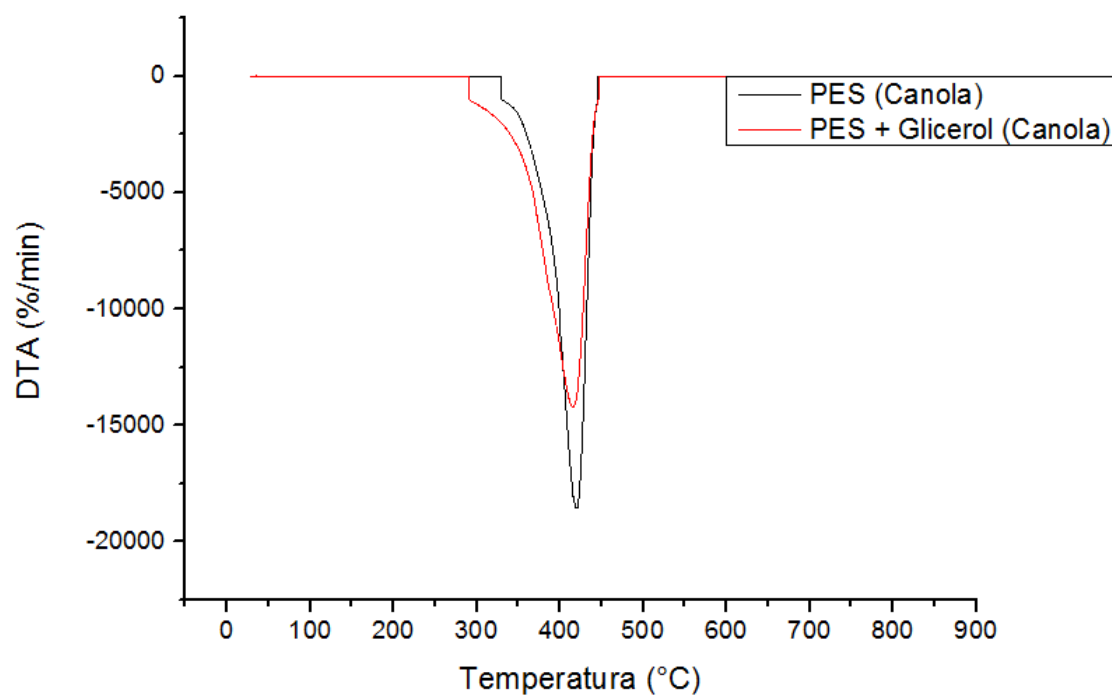


Figura 5-61. Termogramas de DTA de amostras de PES produzidas em suspensão na presença e ausência de glicerol óleo vegetal de canola.

5.1.5. Comentários Adicionais sobre os Polímeros Produzidos em Suspensão

Com base em todas as caracterizações realizadas para os materiais polimerizados em suspensão pode-se perceber variações nas propriedades em cada material induzidas pelos diferentes óleos vegetais empregados, a despeito de apresentarem propriedades macroscópicas e especificações muito similares. Esse comportamento ficou evidente durante a caracterização das tensões superficiais e interfaciais e possivelmente indicam a presença de resíduos que interagem de forma distinta com os materiais presentes na fase dispersa. Por isso, para verificar a influência dos óleos nas propriedades obtidas, pode ser conveniente conduzir a policondensação dos monômeros em massa, sem a adição dos óleos.

Os dados obtidos para as massas de condensado e massas molares médias foram usadas como base para o desenvolvimento de um modelo matemático preliminar, cujo desenvolvimento está descrito no Apêndice F. Além dos pré-polímeros mencionados na presente seção do trabalho, também foram realizadas sínteses de pré-polímeros em suspensão, utilizando como meio dispersante óleo de soja de reuso, coletado após fritura de alimentos. Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ) e os principais resultados obtidos são mostrados no Apêndice G.

Amostras inéditas dos polímeros produzidos em suspensão foram utilizadas para a produção de propelentes, como descrito nas próximas seções desse capítulo da tese. De forma geral, pode-se considerar que há bons candidatos para a fabricação de propelentes, com massas molares adequadas (10^3 a 8×10^3 Da) para manipulação e extensão durante a formação do grão e valores de Tg que incentivam o desenvolvimento continuado dos materiais para aplicações como propelentes de foguetes.

5.2. Caracterização dos Polímeros Produzidos em Massa

Nas polimerizações conduzidas em massa foi sintetizado um novo material, o poli(succinato de dietileno) (PDES) e seu copolímero com glicerol. A síntese do PDES foi baseada no trabalho de PALMAS (2015) e sua escolha está baseada no fato de que apresenta propriedades similares às dos materiais produzidos até aqui nesta tese. Contudo, o PDES apresenta aspecto de um fluido viscoso a temperatura ambiente, o que dificulta

o preparo em suspensão. Contudo, essa propriedade pode ser conveniente para reduzir a etapa de fusão dos pré-polímeros durante o preparo final dos propelentes, melhorando simultaneamente a interação física com o oxidante utilizado.

5.2.1. Análises de FTIR dos Polímeros

Pela análise de FTIR, como esperado, foram encontrados os picos característicos esperados para todos os produtos (poliésteres) obtidos para este tipo de polimerização (CANEVALORO, 2002). Como descrito anteriormente, na faixa de 3500 cm^{-1} encontra-se a banda característica da ligação O-H, enquanto na região ao redor de 2970 cm^{-1} pode ser encontrado o pico característico do grupo CH_2 . Os picos posicionados em 1735 cm^{-1} e na faixa compreendida entre 1160 e 1050 cm^{-1} estão relacionados às ligações C=O e C-O da função éster, como pode ser observado nas Figuras 5.56 a 5.59 para todos os materiais sintetizados.

Quando se analisam os espectros dos materiais produzidos com e sem glicerol, o único que apresentou intensidades muito diferentes na banda O-H foi o PBS, provavelmente pelo fato do 1,4-butanodiol possuir maior comprimento de cadeia e permitir melhor inserção do glicerol, aumentando a presença de hidroxilas na estrutura. Diferentemente do que foi visto nos materiais produzidos por policondensação em suspensão, para os quais foram observadas diferenças significativas de intensidade relativa dos distintos grupos funcionais, decorrentes da possível presença de resíduo de óleo vegetal no produto, os espectros de FTIR dos materiais produzidos em massa pareceram ser um pouco mais bem uniformes quanto a exposição dos picos característicos. Apesar disso, a comparação feita na Figura 5-62 mostra que os materiais obtidos em massa e em suspensão têm a mesma estrutura esperada para um poliéster.

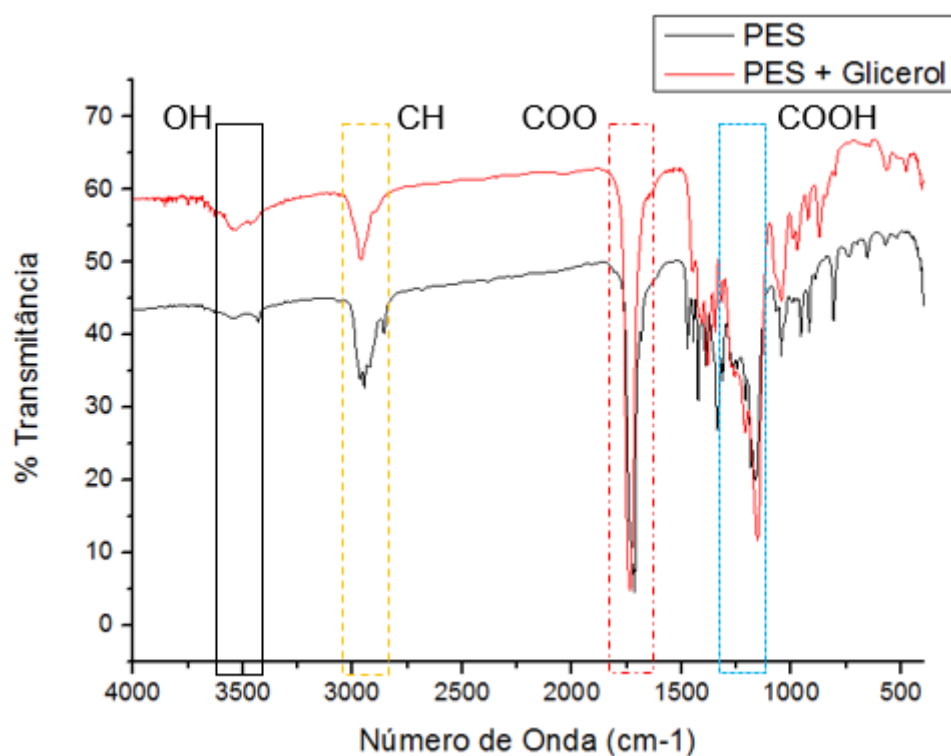


Figura 5-62. Espectros de FTIR de amostras de PES produzidas na presença e ausência de glicerol por policondensação em massa.

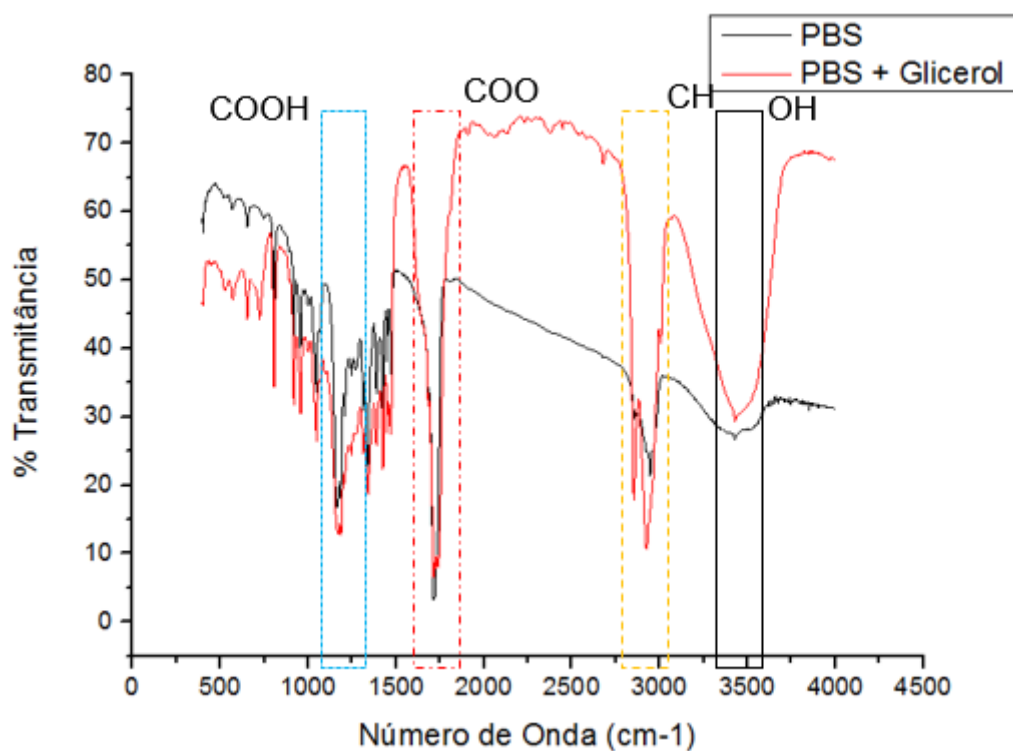


Figura 5-63. Espectros de FTIR de amostras de PBS produzidas na presença e ausência de glicerol por policondensação em massa.

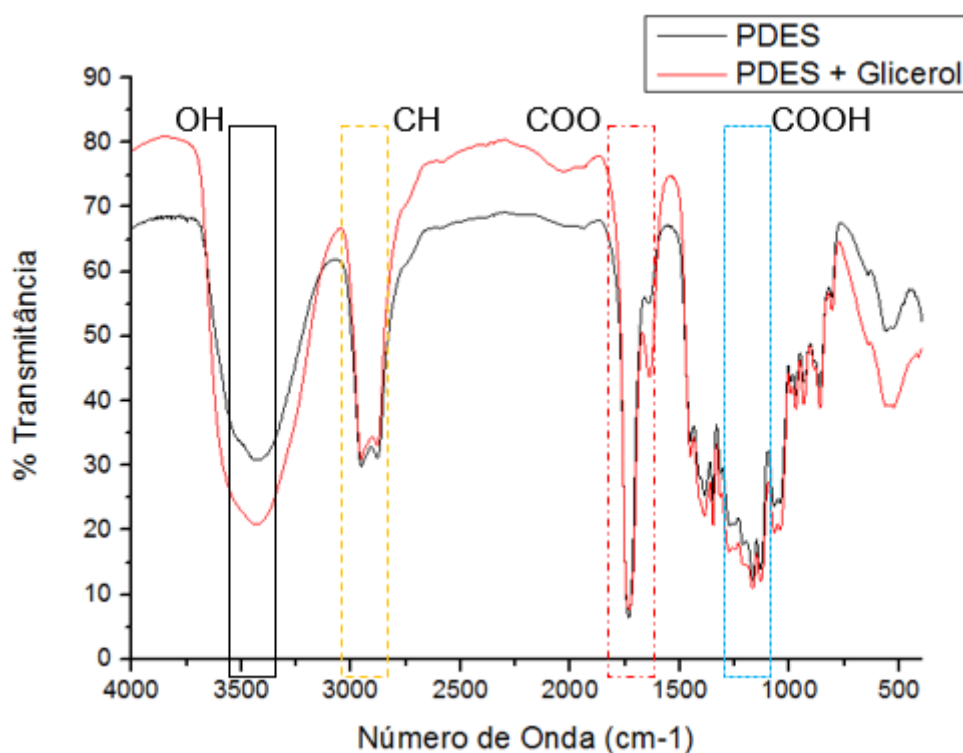


Figura 5-64. Espectros de FTIR de amostras de PDES produzidas na presença e ausência de glicerol por policondensação em massa.

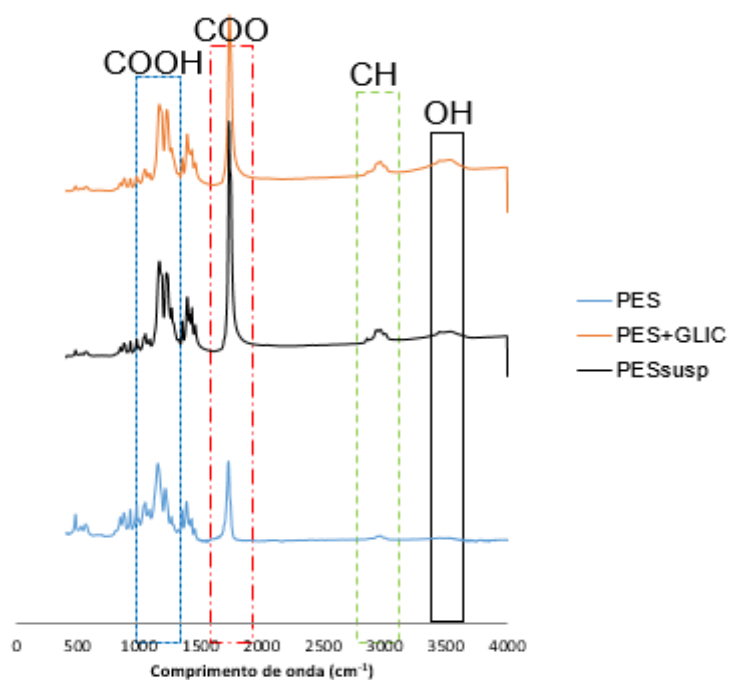


Figura 5-65. Espectros de FTIR de amostras de PES produzidas em suspensão e em massa, na presença e ausência de glicerol.

5.2.2. Análises de GPC e MALDI TOF MS

A Tabela 5-4 apresenta os dados de M_n , M_w e IP para os polímeros preparados em suspensão por meio da reação entre ácido succínico e etilenoglicol, 1,4-butanodiol e dietilenoglicol. Em todos os casos, a formação de cadeias poliméricas parece evidente, já que massas molares médias na faixa de 1000 a 8000 Da foram obtidas, de forma muito similar às dos polímeros obtidos em suspensão e aos relatados por PALMAS (2015) e ARAUJO (2016). Além disso, as tendências observadas foram as mesmas, com redução de massa molar com a adição de glicerol ao etilenoglicol e aumento de massa molar com adição de glicerol ao 1,4-butanodiol (e dietilenoglicol). Como explicado anteriormente, a redução das massas molares com a adição de glicerol pode sugerir a formação de microgel insolúvel (MONTORO *et al.*, 2011), de maneira que os dados de massa molar podem representar apenas a fração solúvel do solvente HFIP usado para conduzir as análises de GPC. Além disso, alguns índices de polidispersão obtidos foram também bastante baixos e inferiores ao valor teórico de 2 de policondensações conduzidas em sistemas homogêneos, reforçando a possível ocorrência de fenômenos mais complexos, como a dependência das constantes cinéticas com o tamanho da cadeia e a importância das resistências à transferência de massa (com o desfavorecimento relativo da formação de cadeias maiores). As curvas dos resultados de GPC estão dispostos no APÊNDICE F.

Tabela 5-10. Valores de M_n , M_w e IP dos polímeros produzidos em massa.

Polímeros	M_n (Da)	M_w (Da)	IP
PES	7880	8305	1,05
PES + Glicerol	1860	2544	1,36
PBS	1384	2681	1,94
PBS + Glicerol	1321	4498	3,40
PDES	3860	6752	1,75
PDES + Glicerol	7020	7531	1,07

Deve-se ressaltar que as análises de MALDI TOF MS de amostras de PES e PBS foram muito similares às relatadas nas seções anteriores, como compilado no Apêndice A. Com relação às amostras de PDES, como mostra a Figura 5-66, pôde-se também comprovar a polimerização por condensação por conta da repetição dos intervalos de

massa referentes aos valores que se repetem na estrutura, associados ao mero resultante da reação de dietilenoglicol com ácido succínico (em que estão presentes 8 átomos de carbono, 12 átomos de hidrogênio e 5 átomos de oxigênio, totalizando 188 g/mol). Como observado nos casos anteriores, a adição de glicerol no meio reacional torna o espectro de MALDI TOF MS mais complexo e ruidoso, por tornar possível a formação de outras estruturas resultantes da combinação aleatória dos reagentes com glicerol, como pode ser visto na Figura 5-67.

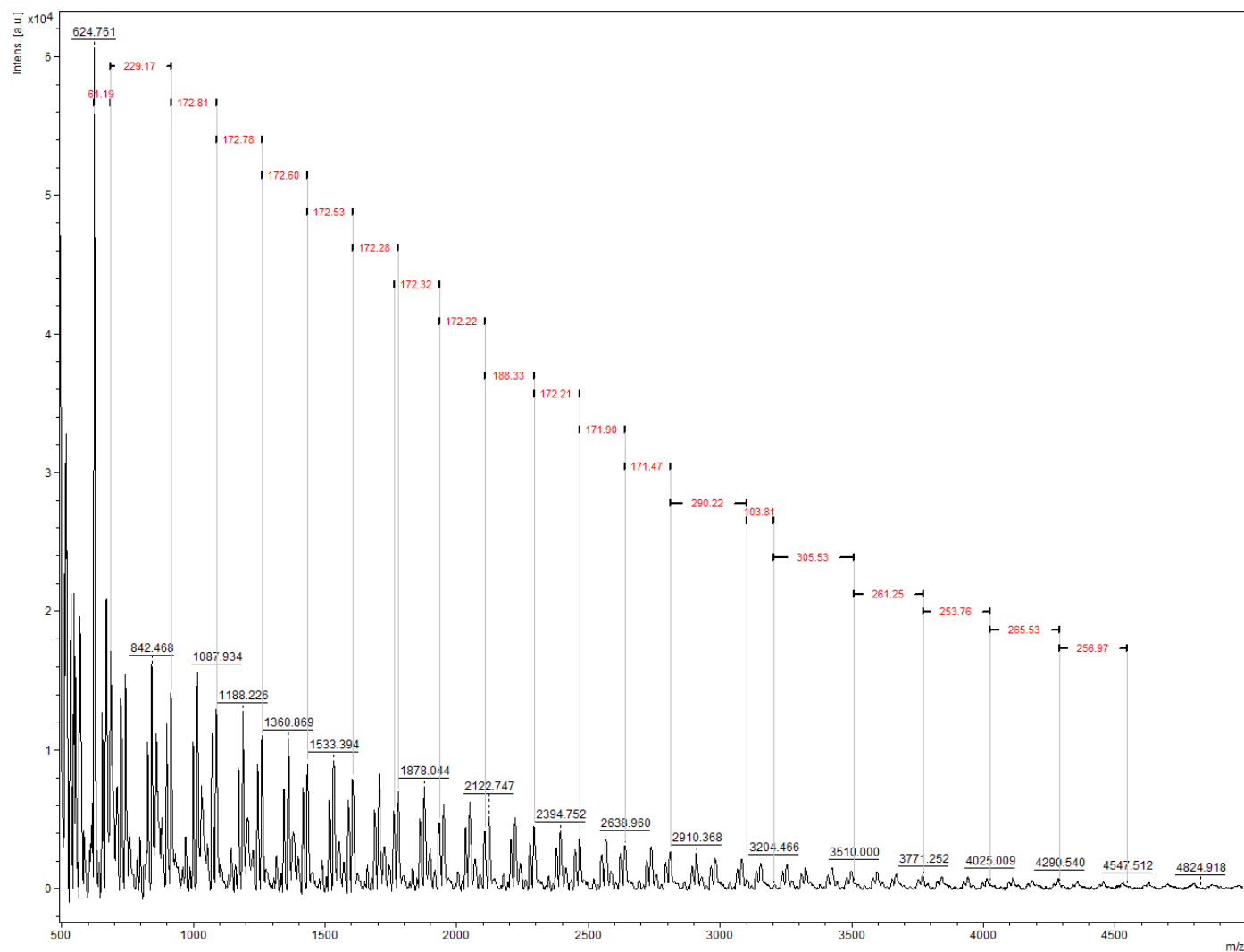


Figura 5-66. Diagrama de MALDI TOF de amostra de PDES produzida em massa.

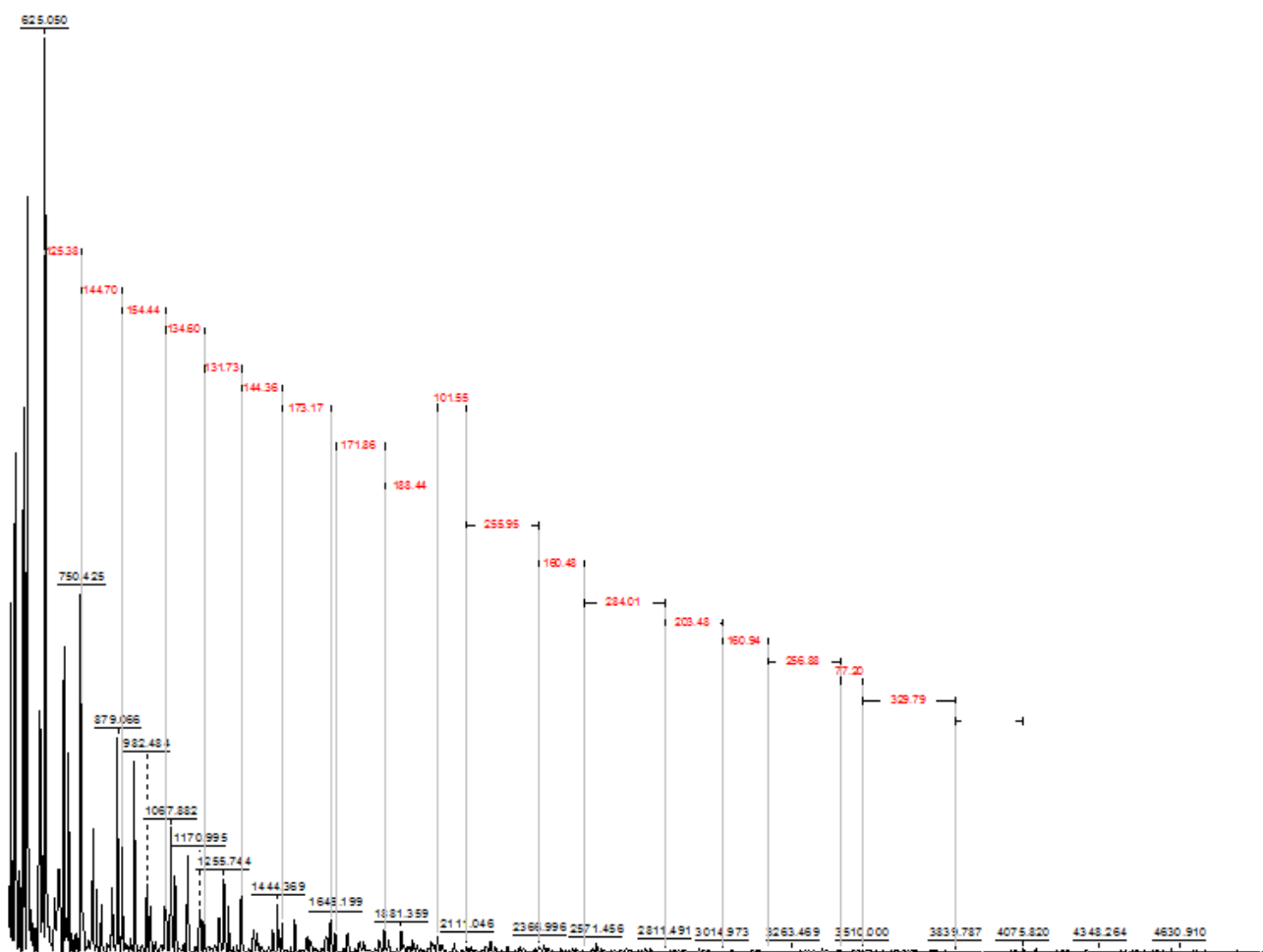


Figura 5-67. Diagrama de MALDI TOF de amostra de PDES produzida em massa na presença de glicerol.

5.2.3. Análises de DSC dos Polímeros

Análises de DSC foram conduzidas com amostras dos materiais produzidos por polimerização em massa, resultando nos valores de Tg e Tm apresentados na Tabela 5-11. É muito importante perceber nesses casos que os valores obtidos de Tm e Tg se aproximaram muito mais daqueles relatados na literatura e entre si, como comentado nas seções anteriores. Isso indica que provavelmente existem mesmo aspectos importantes nos eventos térmicos que diferenciam os dois processos e favorecem o sistema de polimerização em suspensão para a aplicação pretendida, por provocar transições térmicas a temperaturas mais baixas.

Tabela 5-11. Valores de Tm e Tg dos polímeros produzidos por polimerização em massa.

Polímeros	Tg (°C)	Tm (°C)
PES*	-	-
PES + Glicerol	-25,54	96,40
PBS*	-	-
PBS + Glicerol	-27,32	102,1
PDES	-26,52	107,76
PDES + Glicerol*	-	-

*Análises foram inconclusivas e precisam ser refeitas.

5.2.4. Análises de TGA e DTA dos Polímeros

As análises de TGA e DTA resultaram em termogramas muito similares aos discutidos nas seções anteriores, como ilustrado nas Figura 5-68 e Figura 5-69 e apresentados no Apêndice E.

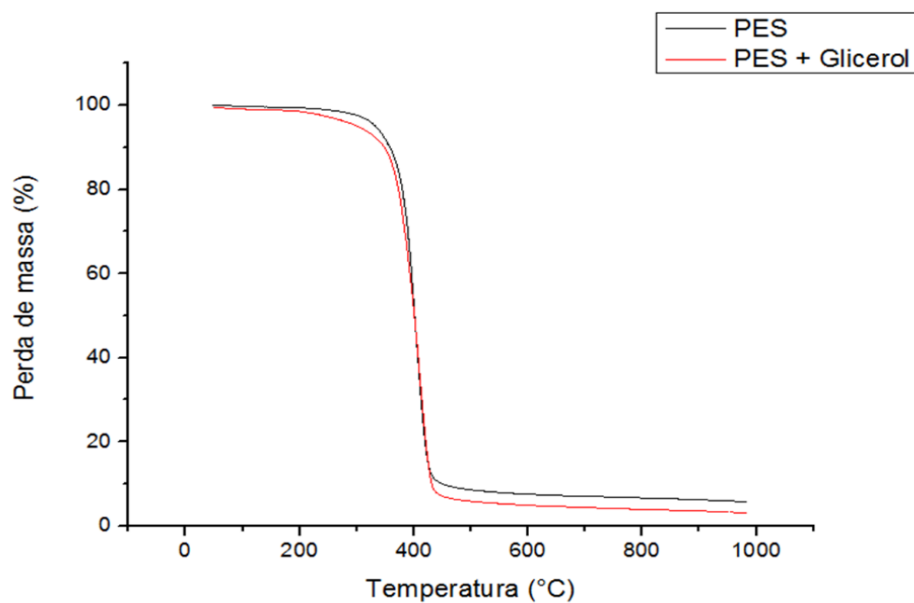


Figura 5-68. Termogramas de TGA de amostras de PES produzidas na presença e ausência de glicerol por polimerização em massa.

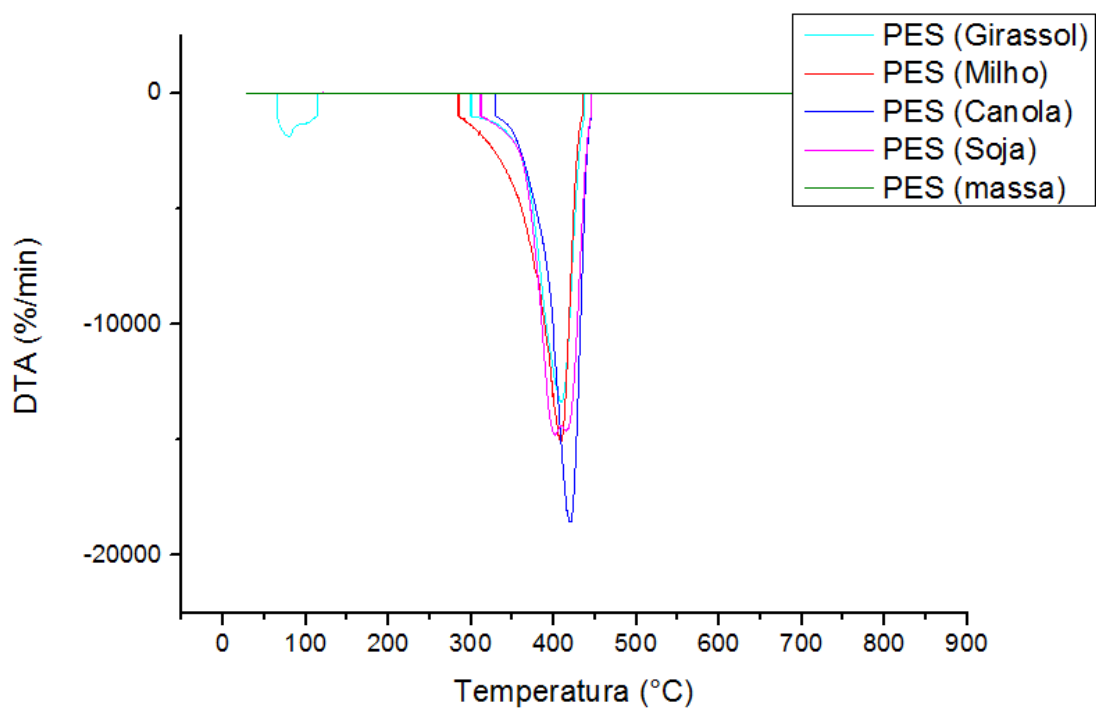


Figura 5-69. Termogramas de DTA de amostras de PES produzidas por polimerização em massa e por polimerização em suspensão com diferentes óleos vegetais.

5.2.5. Comentários Adicionais sobre os Polímeros Produzidos em Massa

As análises conduzidas com os polímeros produzidos em massa revelaram que esses materiais são muito similares aos produzidos em suspensão e apresentam as mesmas tendências de resposta a mudanças das variáveis de processo, embora apresentem propriedades térmicas distintas que desfavorecem a aplicação pretendida, que demanda temperaturas de transição térmica tão baixas quanto possível. Os resultados também mostraram que o processo de alguma forma afeta o desempenho final das resinas, o que pode estar associado às estratégias de aquecimento e resfriamento das resinas durante a fase final de operação. Como os polímeros em suspensão já são produzidos na forma particulada, parece que o processo em suspensão apresenta algumas vantagens competitivas relevantes para a fabricação de propelentes compósitos.

5.3. Extensão de Cadeia e Formulação de Propelentes

Como mencionado no Capítulo 4, os pré-polímeros sintetizados foram separados em dois grupos para o preparo dos propelentes. No Grupo I foram incluídos os pré-polímeros preparados por polimerização em suspensão. Como esses materiais foram obtidos na forma particulada, a mistura com o oxidante foi realizada de forma manual e sem aquecimento, o que foi suficiente para garantir uma boa mistura e interação entre as cargas dos sólidos. Posteriormente, a mistura sólida foi levada a uma placa de aquecimento e misturada com carbamato de etila (EC, uretano) a temperatura de 80 °C e sob atmosfera inerte, para a etapa de funcionalização da cadeia, encerrada no momento em que foi observado aumento expressivo de viscosidade do meio (geralmente antes de 20 minutos). Em seguida foi iniciado o gotejamento de MDI sob agitação até mistura completa por cerca de 5 minutos, pois os materiais rapidamente endureciam. Após a mistura se completar, o material permaneceu em dessecador à vácuo por 15 dias para consolidar a cura do material.

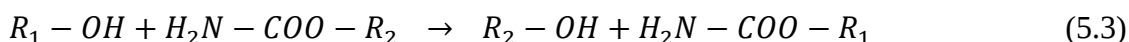
Por sua vez, no Grupo II foram incluídos os polímeros produzidos por polimerização em massa. Nesse caso, as etapas de adição do perclorato de amônio, reação com uretano e reação com MDI foram feitas diretamente na placa de aquecimento, pois os materiais precisavam estar fundidos para agregar melhor as partículas sólidas do

uretano e do perclorato de amônio. Posteriormente, foi aplicada a mesma metodologia proposta para os materiais do Grupo I.

Com base no exposto, esta seção apresenta subseções que descrevem as caracterizações dos componentes usados nos procedimentos de modificação das cadeias dos pré-polímeros (EC e MDI) e preparação do propelente (adição do oxidante perclorato de amônio). Em seguida, são feitas caracterizações dos propelentes produzidos.

5.3.1. Caracterizações dos Componentes

A primeira etapa do processo de modificação das cadeias de pré-polímero envolve a reação com carbamato de etila. Esta reação ocorre de forma rápida com todos os materiais disponíveis, com duração máxima de 20 minutos. Durante esse período ocorre o aumento da viscosidade do meio até o ponto em que a agitação e a reação precisam ser interrompidas. A reação com EC pode ser descrita na forma:



em que o grupo R_1 representa a cadeia polimérica e o grupo R_2 representa o EC e contém 2 átomos de carbono, levando à produção de etanol. Como bem documentado na literatura, a formação de uretanos pode levar à formação de ligantes rígidos (APATI, 2012; GAUR *et al.*, 2003). Os grupos amino pendentes e mostrados na Equação (5.3) podem ainda participar de reações com grupos carboxílicos e hidroxila terminais para promover a extensão da cadeia (IONESCU, 2005). De forma similar, os grupos isocianato da molécula do MDI podem reagir com grupos terminais hidroxila para promover o efeito de extensão da cadeia, como bem documentado na literatura (IONESCU, 2005).

As Figura 5-70 e Figura 5-71 apresentam os espectros de FTIR dos agentes de extensão de cadeia e de cura utilizados, com ênfase nos picos relacionados aos grupos funcionais característicos de cada molécula. De acordo com ALMEIDA *et al.* (2015), as principais bandas características desses compostos dizem respeito à carbonila (C=O), posicionadas em 1728 cm^{-1} e 1124 cm^{-1} , aos grupos funcionais isocianato, posicionadas em 814 cm^{-1} e 1598 cm^{-1} . A diminuição da intensidade da banda em 2250 cm^{-1} e a formação da banda característica de grupos uretanos podem evidenciar a formação da ligação uretânica característica de poliuretanos, tais como bandas intensas na região de

3421-3447 cm^{-1} e 1721 cm^{-1} . Como mostrado nas Figura 5-70 e Figura 5-71, os agentes de extensão e cura têm os espectros de FTIR esperados.

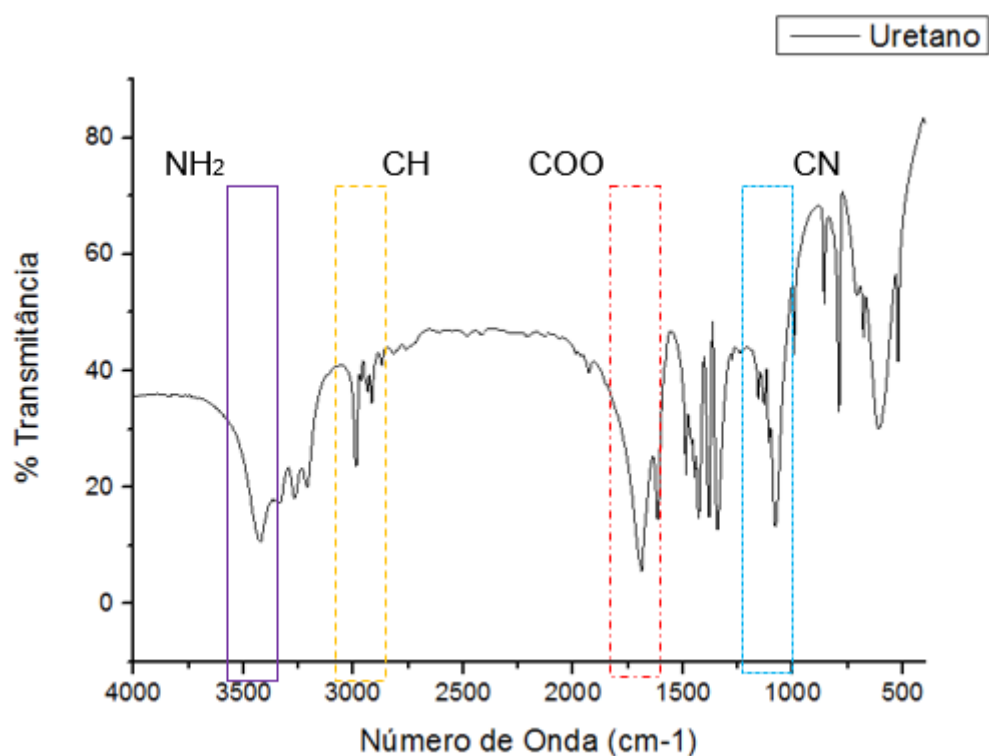


Figura 5-70. Espectro de FTIR do carbamato de etila utilizado nas reações.

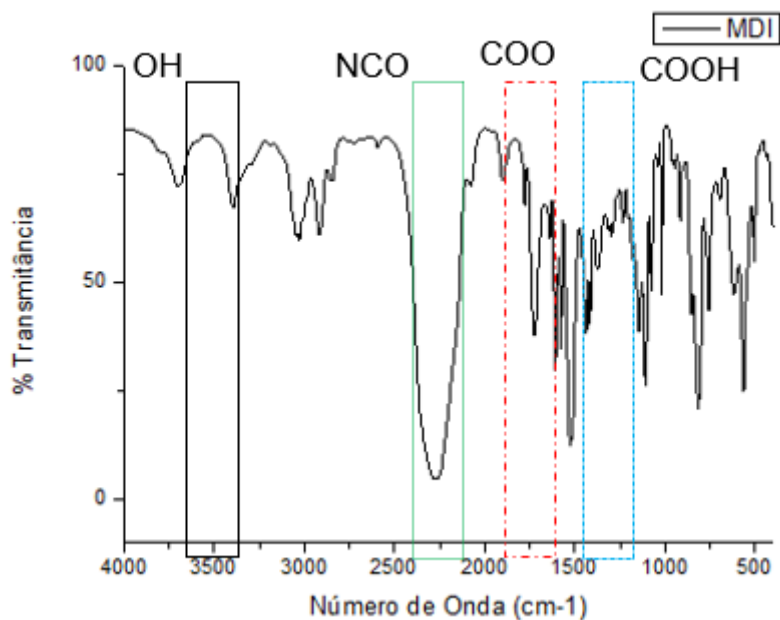


Figura 5-71. Espectro de FTIR do MDI utilizado nas reações.

A Figura 5-72 mostra termogramas de TGA de amostras de persulfato de amônio com diferentes granulometrias, mostrando que os materiais são estáveis, podem ser manipulados nas condições da reação com segurança e apresentavam baixos teores de umidade (tendo em vista a baixa perda de massa nas temperaturas inferiores a 150 °C). Apesar disso, as amostras foram secas em estufa e mantidas guardadas em ambiente seco e imune de umidade. Como a temperatura característica para início da degradação do material é bastante superior à temperatura de reação, a etapa de cura pode ser conduzida de forma segura na presença do perclorato presente na mistura reacional.

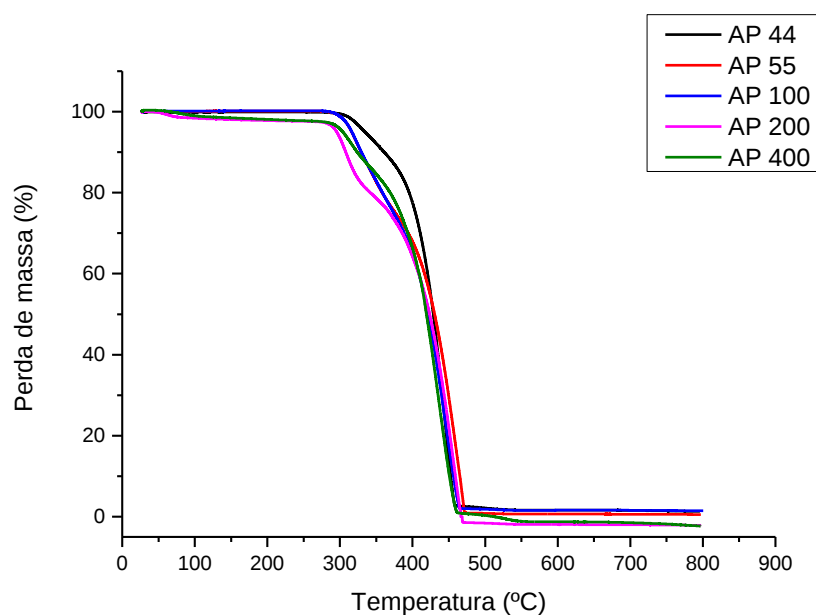


Figura 5-72. Termogramas de TGA do perclorato de amônio com diferentes tamanhos médios de partícula (μm).

A morfologia das partículas de oxidante foi caracterizada com auxílio de análises de MEV, como mostrado nas Figura 5-73 e Figura 5-74. Vê-se que as partículas têm formato irregular (algumas estão quebradas), mas superfície em geral convexa e lisa, permitindo a mistura relativamente simples com as partículas poliméricas preparadas em suspensão e a dispersão adequada no polímero preparado em massa depois de fundido.

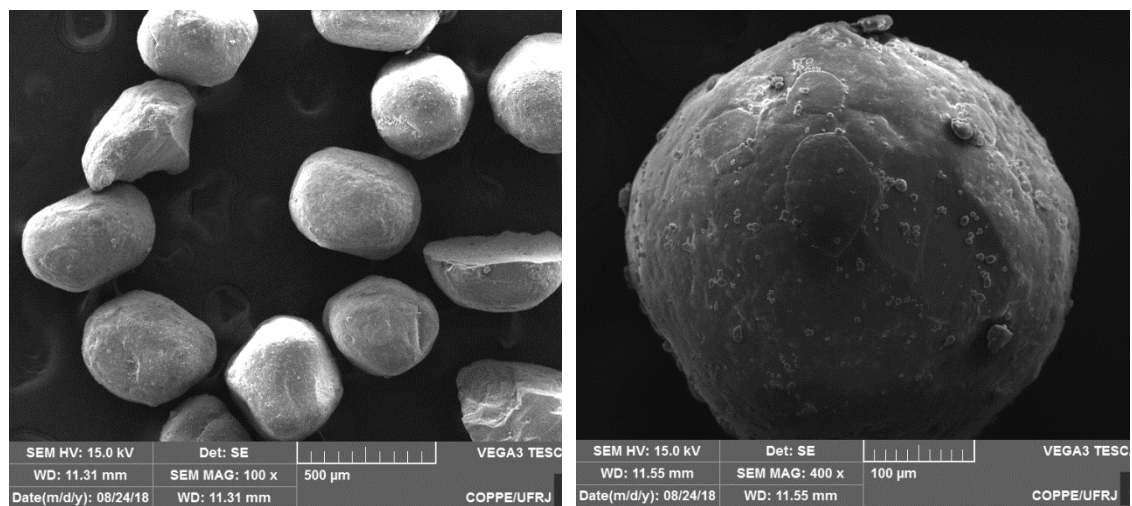


Figura 5-73. Micrografia de MEV de partículas de perclorato de amônio.

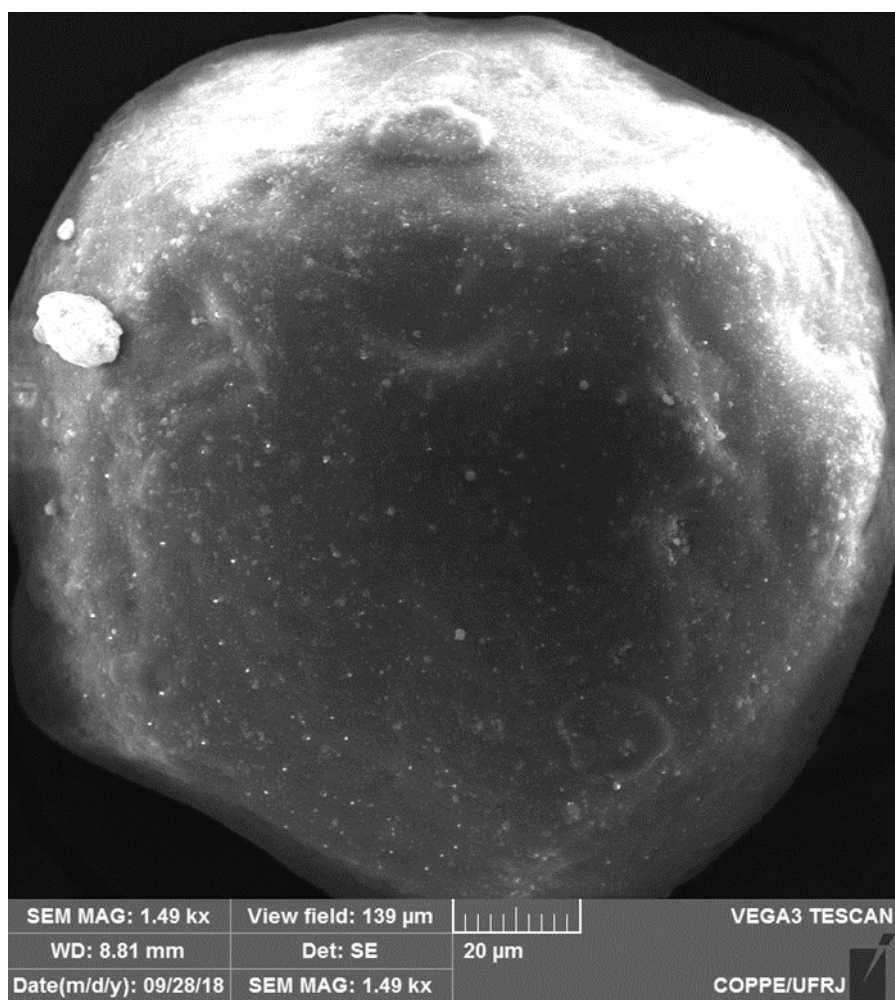


Figura 5-74. Micrografia de MEV da superfície de uma partícula de perclorato de amônio.

Como não foram observadas diferenças significativas das características dos tipos de perclorato de amônio com diferentes granulometrias, a granulometria escolhida para a produção dos propelentes foi a de 400 µm. A escolha foi baseada no fato desse material estar disponível em boa quantidade para os testes, por ser usado comercialmente para esse fim e por constituir uma escolha conservadora para a preparação do propelente, tendo em vista que a estabilização da dispersão de oxidante na matriz polimérica é mais difícil na presença de partículas maiores e porque as partículas maiores tendem a apresentar propriedades de queima menos intensas (por conta da menor área específica de contato) (KUBOTA, 1984).

5.3.2. Caracterização dos Propelentes

Em relação ao Grupo I de propelentes preparados com pré-polímeros produzidos por policondensação em suspensão, a mistura física da matriz plástica com o oxidante foi sempre muito satisfatória, resultando em misturas homogêneas, como verificado visualmente com todos os produtos. Após a etapa de mistura física ter sido realizada, as etapas de extensão de cadeia e de cura foram também realizadas com sucesso na temperatura de 80°C, caracterizado pelo aspecto rígido e visualmente homogêneo do produto final (Figura 5-75).

Em relação ao Grupo II de propelentes preparados com pré-polímeros produzidos por polimerização em massa, o processo de adição do oxidante foi feito com o material fundido em placa de aquecimento. Nesse caso, a mistura precisa ser feita de forma cuidadosa por conta da viscosidade da massa fundida, que dificulta a mistura das partículas do oxidante, o que caracteriza uma grande vantagem do uso do material preparado em suspensão. Por isso, o oxidante foi adicionado aos poucos, agitando-se de forma lenta a mistura pastosa para garantir a melhor dispersão dos grãos. Terminada a etapa de mistura, as etapas de extensão de cadeia e cura foram realizadas sequencialmente de forma rápida, impossibilitando a agitação do meio reacional, sendo o sucesso na temperatura de 80°C, caracterizado pelo aspecto rígido e visualmente homogêneo do produto final (Figura 5-75). Como os polímeros à base de PDES e PDES com glicerol são fluidos na temperatura ambiente, as etapas de adição do oxidante, extensão e cura foram conduzidas de forma conveniente na temperatura ambiente, demandando um pouco mais de tempo para serem terminadas.

Após o término da produção dos propelentes, os materiais permaneceram por 15 dias em dessecador à vácuo e vedados para impedir o contato com a água e para finalizar a reação de cura (ver Figura 5-75).



Figura 5-75. Propelentes preparados e vedados para armazenamento.

Todos os produtos finais obtidos ficaram bastante rígidos, indicando a ocorrência de reticulação. Foi possível notar que pequenas bolhas de gás ficaram aprisionadas no interior da massa polimérica em alguns casos, o que pode ser resultado do aprisionamento de gás pelo processo de agitação (apesar de lento) ou da produção de gás carbônico pela reação do MDI com alguma umidade presente na amostra. Após a cura, todos os propelentes foram analisados quanto à distribuição das massas molares para avaliar o efeito da etapa de extensão de cadeia. Como pode ser observado nas Tabela 5-12 e Tabela 5-13, o desejado efeito de extensão de cadeia foi de fato atingido em todos os casos, embora a extensão tenha sido muito mais eficiente nas amostras de PBS preparadas em suspensão na presença de glicerol e nas amostras de PDES preparadas em massa.

Algumas observações sobre as Tabela 5-12 e Tabela 5-13 são importantes. Em primeiro lugar, os índices de polidispersão em geral aumentaram muito, sugerindo a formação de distribuições de massas molares muito heterogêneas e o efeito desigual das reações de extensão na massa polimérica. Isso indica que o processo de mistura dos

agentes de extensão e cura pode e deve ser melhorado. Em segundo lugar, para os *grades* de PES e PBS parece claro que o processo de extensão foi mais eficiente para os materiais produzidos em suspensão, o que pode caracterizar uma vez mais a importância do processo de mistura no processo, caracterizando o benefício prático de produzir o material polimérico em suspensão na forma particulada. Em terceiro lugar, o benefício da adição de glicerol para aumento de massa molar na etapa de extensão e cura nos polímeros produzidos em massa parece evidente, embora esse efeito benéfico não seja inequívoco nos polímeros preparados em suspensão. Esse pode ser, uma vez mais, um indicativo da importância do processo de mistura nessa etapa, mais crítico nos polímeros produzidos em massa, o que torna a presença do glicerol mais relevante na etapa de reticulação. As curvas dos resultados de GPC estão dispostos no APÊNDICE F.

Tabela 5-12. Valores de Mn, Mw e IP dos materiais propelentes preparados com polímeros produzidos em suspensão após as etapas de extensão de cadeia e cura.

Materiais Produzidos	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
PES (soja)	1913	10924	5,71
PES (canola)	3961	12314	3,11
PES (milho)	1879	7421	3,95
PES (girassol)	2132	9771	4,58
PES (óleo de reuso)	3150	14872	4,72
PES com glicerol (soja)	1962	9385	4,78
PES com glicerol (canola)	2614	13122	5,02
PES com glicerol (milho)	4919	12353	2,51
PES com glicerol (girassol)	2132	9771	4,58
PES com glicerol (óleo de reuso)	5680	36961	6,51
PBS (soja)	52433	95717	1,83
PBS (canola)	3590	17710	4,93
PBS (milho)	10700	57603	5,38
PBS (girassol)	76130	100653	1,32
PBS com glicerol (soja)	9662	74556	7,72
PBS com glicerol (canola)	9593	91941	9,58
PBS com glicerol (milho)	7986	81297	10,18
PBS com glicerol (girassol)	8394	88812	10,58

Tabela 5-13. Valores de Mn, Mw e IP dos materiais propelentes preparados com polímeros produzidos em massa após as etapas de extensão de cadeia e cura.

Materiais Produzidos	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
PES	2873	3614	1,26
PES com glicerol	3910	5216	1,33
PBS	1384	2681	1,94
PBS com glicerol	1230	12523	10,18
PDES	9834	75510	7,68
PDES com glicerol	11435	89767	7,85

Os propelentes sintetizados foram em seguida caracterizados quanto aos calores de combustão e explosão, para verificar o poder de incineração destes materiais, comparando-se os valores obtidos com os resultados de calorimetria de outros propelentes comerciais. A análise energética foi realizada com cerca de 1 g de amostra de cada propelente em um calorímetro, como mostra a Figura 5-76. Sendo importante ressaltar que para análise de poder de explosão não foi possível realizar para todas as amostras devido a demanda para uso do equipamento pelo laboratório parceiro.



Figura 5-76. Preparação da amostra para análise do calor de combustão no calorímetro.

Foi possível realizar as análises para todas as amostras, mostrando que a quantidade de oxigênio presente nas matrizes plásticas contribuiu para a oxigenação do material, que não demandou a adição excessiva de perclorato de amônio para obtenção de uma boa relação combustível/comburente para a queima. Na Tabela 5-14 são apresentados os calores de combustão e explosão para todos os propelentes sintetizados com os diferentes óleos vegetais. Os calores de combustão dos propelentes preparados com os materiais plásticos produzidos por policondensações em massa estão apresentados na Tabela 5-15. As análises foram realizadas em duplicata e as tabelas apresentam as médias dos valores encontrados.

Tabela 5-14. Calores de combustão dos propelentes preparados com materiais plásticos produzidos por polimerização em suspensão.

Propelentes	Calor de Combustão (cal/g)	Calor de Explosão (cal/g)
PES (soja)	3540,5	-
PES (milho)	2996,5	1117
PES (canola)	3911	Não queimou
PES (girassol)	3434,5	1420,5
PES (óleo de reuso)	3593	-
PES com glicerol (soja)	5613,5	1247
PES com glicerol (milho)	4473,5	-
PES com glicerol (canola)	3768	-
PES com glicerol (girassol)	4940,5	-
PES com glicerol (óleo de reuso)	5120	-
PBS (soja)	5464,5	1113
PBS (milho)	4987,5	Não queimou
PBS (canola)	4890	-
PBS (girassol)	5120	1229,5
PBS com glicerol (soja)	5794,5	-
PBS com glicerol (milho)	5842	-
PBS com glicerol (canola)	4865	-
PBS com glicerol (girassol)	5118,5	-

Tabela 5-15. Calores de combustão dos propelentes preparados com materiais plásticos produzidos por polimerização em massa.

Propelentes	Calor de Combustão (cal/g)	Calor de Explosão (cal/g)
PES	3601	-
PES com Glicerol	4433	-
PBS	5249,5	-
PBS com Glicerol	6734	-
PDES	2636	1403
PDES com Glicerol	3835	1441,5

Os valores dos calores de combustão relatados por ARAUJO (2016) e ARAUJO *et al.* (2019), utilizando o PES e o copolímero com glicerol produzidos por policondensação em massa como matriz plástica na mesma proporção de 60% de matriz plástica e 40% de oxidante em massa, foram menores (e iguais a 3202 cal/g e 3005 cal/g, respectivamente) que os apresentados nas Tabelas 5.12 e 5.13. Como no trabalho anterior a mistura com o agente oxidante foi feita após a etapa de extensão e cura, parece evidente uma vez mais que a etapa de mistura exerce papel fundamental no processo de preparação do propelente e, conseqüentemente, de combustão.

Quando se analisam os dados das Tabela 5-14 e Tabela 5-15, pode-se identificar o efeito relevante do monômero (polímeros à base de PBS apresentam melhor desempenho que os demais) e da adição de glicerol (na média, a adição de glicerol provoca aumento do calor de combustão). Os efeitos do meio de dispersão e do processo de polimerização, caso existam, são menos claros diante da dispersão dos dados. Dessa forma, a composição da matriz plástica usada para produzir o propelente exerce o efeito dominante sobre o desempenho final do material obtido. Deve-se ressaltar que esse comportamento não pode ser explicado apenas pelo balanço oxigênio / carbono (menor para os polímeros à base de PBS), porque a adição de glicerol tende a aumentar esse número. Assim, os aspectos físico-químicos devem também exercer influência importante sobre o desempenho do propelente, como a boa dispersão do oxidante na matriz e a boa mistura do material durante a queima.

Comparando os resultados obtidos com os de alguns propelentes comerciais, observa-se que os propelentes preparados na presente tese apresentam valores superiores dos calores de combustão e desempenho muito encorajador para desenvolvimento de novos produtos comerciais mais verdes. Por exemplo, como relatado por ARAUJO (2019), o calor de combustão do propelente comercial produzido com 68%AP/18%PBLH/12%Al/2%Cr é equivalente a 3014 cal/g, enquanto para o propelente comercial produzido com 76,9%AP/23%PBLH/0,1%Cr é equivalente a 2738 cal/g. No caso particular desses propelentes comerciais, foi usado o mesmo oxidante utilizado na presente tese, embora tenham sido adicionados auxiliares balísticos (Al e Cr) e tenha sido empregada matriz plástica à base de PBLH. Destaca-se que não foi encontrado qualquer propelente comercial utilizando porcentagem maior de matriz plástica em relação ao oxidante dentre os propelentes compósitos disponíveis na literatura para efeito de comparação, o que pode demandar a formulação de novos propelentes no futuro próximo para o desenvolvimento de produtos comerciais. Apesar disso, estudo anterior (ARAUJO *et al.*, 2022) já havia mostrado que polímeros à base de PES podem apresentar desempenho de combustão compatíveis com os propelentes comerciais usando cargas similares de oxidante, sendo que os materiais aqui descritos apresentam desempenho ainda melhores que os relatados por ARAUJO *et al.* (2022).

Para os resultados obtidos quanto aos calores de explosão, observa-se dentro as amostras possíveis de análise que os resultados encontrados são superiores aos encontrados por ARAUJO (2019) que obteve como valor máximo do estudo, 1150,46 cal/g na composição 80%/PES+glicerol+uretano com 20% de perclorato de amônio. E com base em FIGUEIREDO (2012), os valores dos calores de explosão das bases simples variam aproximadamente na faixa entre 740 – 880 cal/g; das bases duplas na faixa entre 780 – 1240 cal/g; e das bases triplas entre 760 – 880 cal/g. Podendo-se verificar que os resultados obtidos para os propelentes em análise foram sempre maiores que os disponíveis na literatura, incentivando o uso desses materiais para esta aplicação.

Sendo importante mencionar que a polimerização em suspensão fazendo uso de óleos como meio de dispersão podem ter influenciado na diferença de resultados dos mesmos polímeros quando polimerizados em massa. No comparativo do PES em suspensão obtido neste trabalho com o resultado de ARAUJO (2019) com PES em massa nota-se que neste trabalho o maior valor de calor de explosão encontrados entre os PES foi 1420,5 cal/g e o de ARAUJO (2019) foi 1150,46 cal/g, mostrando uma diferença significativa influenciada pelo tipo de polimerização e componentes adicionais.

Outro ponto para ressaltar é que o PDES, pela primeira vez utilizado como pré-polímero para propelentes apresentou valores de calor de explosão bastante satisfatórios quando se compara com a literatura, valores estes de 1403 cal/g para o PDES e de 1441,5 para o PDES com Glicerol, mostrando-se superiores aos demais polímeros estudados. Este resultado pode ser explicado pelo arranjo da estrutura do dietilenoglicol que pode vir a ter melhor ligação com a estrutura do perclorato de amônio.

É também importante ressaltar que todas as análises de calor de combustão geraram muito pouco resíduo de queima, como pode ser visto nas Figura 5-77 e Figura 5-78. Isso mostra que o desempenho da queima foi muito bom e sugere que a mistura combustível/comburente se manteve suficientemente homogênea em todos os casos, permitindo uma queima mais completa da massa de propelente exposta no calorímetro.

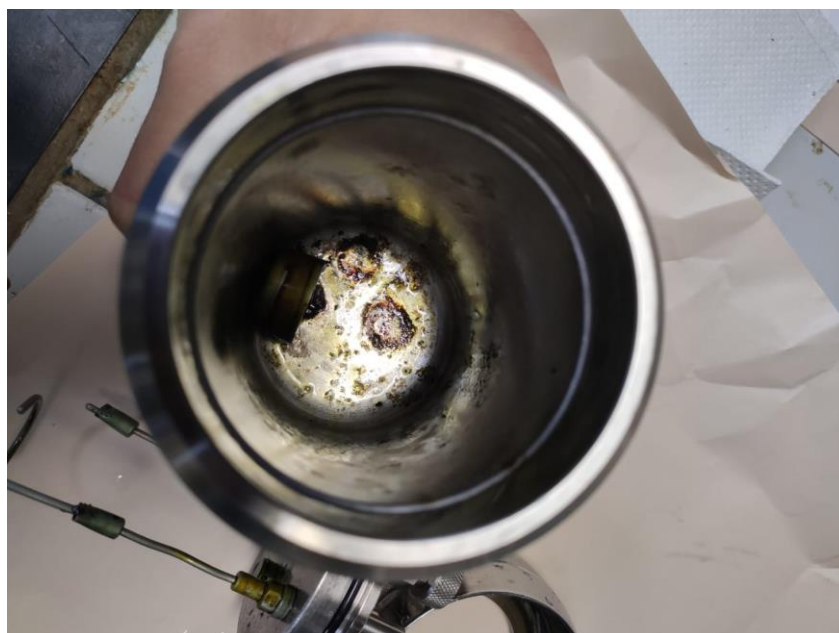


Figura 5-77. Ilustração do estado típico da célula de medida do calorímetro após o término da análise.



Figura 5-78. Ilustração do estado típico da tampa da célula de medida do calorímetro após o término da análise.

A análise calorimétrica fornece uma resposta comparativa relevante para com outros propelentes, porém sendo importante ressaltar que as análises de velocidade de queima, impulso específico seriam bem mais assertivas.

6. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

O presente trabalho investigou a influência do uso como fase de dispersão de diferentes tipos de óleos vegetais (soja, canola, milho, girassol e óleo de reuso) sobre as propriedades finais de partículas de poli (succinato de etileno) (PES), poli (succinato de butileno) (PBS) e seus copolímeros com glicerol, produzidas por policondensações em um processo original e mais sustentável de polimerização em suspensão. De forma geral, mostrou-se que o novo processo desenvolvido é apropriado para produzir polímeros renováveis por policondensação na forma particulado. Particularmente, foi mostrado que apesar das propriedades macroscópicas dos óleos vegetais serem muito semelhantes (densidades, viscosidades, teores de acidez, composições), foi possível observar diferenças de desempenho muito significativas durante as polimerizações, em particular no que diz respeito à estabilização do sistema reacional e às distribuições de tamanhos de partícula obtidas ao final da polimerização, não sendo possível simplesmente substituir um óleo pelo outro sem que se ajustem as condições de operação (como, por exemplo, velocidades de agitação e teores de agentes de suspensão).

Para os fins de produção de propelentes pretendidos na presente tese, as policondensações em suspensão apresentam vários benefícios competitivos em relação ao processo em massa, como os menores tempos característicos de reação e a obtenção do material na forma particulada, o que favorece sobremaneira o processo de mistura da matriz plástica com as demais cargas sólidas dos propelentes. Além disso, a natureza particulada pode ser vantajosa para o armazenamento, transporte, mistura física com outros sólidos e na redução de perdas durante a síntese.

Como observado ao longo de todo o trabalho, o monômero exerce o efeito mais relevante sobre o desempenho dos propelentes preparados, sendo que todos os polímeros apresentaram bom desempenho. Além disso, na média a adição de glicerol provocou aumento do calor de combustão e aumento das massas molares dos pré-polímeros e propelentes (após as etapas de extensão e cura), embora o efeito sobre as massas molares

de alguns materiais não tenha sido muito pronunciado por conta da possível formação de microgel. Os efeitos do óleo usado como meio de dispersão e do processo de polimerização (em suspensão ou massa), caso existam, são menos importantes e não puderam ser caracterizados de forma inequívoca, no limite da precisão dos dados. Dessa forma, a composição da matriz plástica usada para produzir o propelente exerce o efeito dominante sobre o desempenho final do material obtido. Deve-se ressaltar que esse comportamento não pode ser explicado apenas pelo balanço oxigênio / carbono (menor para os polímeros à base de PBS), porque a adição de glicerol tende a aumentar esse número. Assim, os aspectos físico-químicos devem também exercer influência importante sobre o desempenho do propelente, como a boa dispersão do oxidante na matriz e a boa mistura do material durante a queima.

Os resultados de calores de combustão para todos os propelentes produzidos foram satisfatórios e comparáveis a dados de propelentes disponíveis comercialmente. No caso particular dos polímeros preparados com PBS, os calores de combustão variaram entre 4865 e 6734 cal/g, o que certamente encoraja o desenvolvimento de formulações industriais. Além disso, esses materiais apresentaram os menores valores de T_g, inferiores a - 40 °C, o que também é extremamente favorável para a aplicação pretendida e encoraja o desenvolvimento de novas formulações comerciais.

6.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

A presente tese agregou conhecimento para a pesquisa na área do desenvolvimento de novos propelentes com base em derivados do ácido succínico. A linha de pesquisa em polímeros renováveis por polimerização em suspensão apresenta enorme potencial de crescimento, por conta da busca pelo desenvolvimento de processos mais limpos e renováveis, e modificações nos parâmetros reacionais podem ser investigadas.

No estudo, algumas condições foram descritas para a melhoria dos processos de síntese de polímeros e produção de propelentes compósitos. No entanto, alguns estudos mais aprofundados e específicos podem ser realizados para complementar os já realizados, como:

- Otimizar as condições operacionais para cada tipo de reação de polimerização em suspensão usada com cada tipo de meio de dispersão diferente (óleo de soja, canola, girassol e milho) e de forma independente, analisando o melhor tempo de reação, temperatura e velocidade de agitação para cada óleo, com o objetivo de maximizar as conversões nas etapas de esterificação e transesterificação;
- Otimizar o processo de extensão e cura de cadeias, adaptando as proporções de adição dos reagentes à disponibilidade de grupos hidroxila terminais, viabilizando a máxima extensão de cadeia do poliuretano formado;
- Estudar a influência da granulometria dos polímeros preparados em suspensão e do oxidante perclorato de amônio sobre as propriedades de queima dos propelentes obtidos, com o objetivo de otimizar o desempenho de queima dos propelentes;
- Estudar a possibilidade de realizar a síntese do poliuretano ou de adicionar os reagentes de extensão e cura durante o processo de polimerização em suspensão para melhorar o processo de mistura e produção do propelente;
- Aprofundar a caracterização física dos materiais poliuretânicos e dos propelentes produzidos, para melhor compreender a importância das etapas de preparo do propelente sobre as massas molares média e temperaturas de transição vítrea dos produtos obtidos;
- Realizar testes de queima dos propelentes preparados, para verificar a velocidade de queima e o impulso específico destes novos materiais;
- Realizar a avaliação de ciclo de vida destes propelentes, com o objetivo de entender os impactos ambientais e o efeito sobre o ciclo de carbono.

7. Referências Bibliográficas

- AKHAVAN, J., 2004, *The chemistry of explosives*, 2.ed. RSC Paperbacks, pg: 153- 156.
- ALVES, K. C. N., 2008, *Modelagem termodinâmica de sistemas aquosos bifasicos contendo sais e polímeros*, Dissertação de mestrado, Escola Politecnica da Universidade de São Paulo.
- ALMEIDA, E. L., GOULART, G. A. S., CLARO, S., NO., CHIERICE, G. O., SIQUEIRA, A. B., 2015, “Preparação e caracterização de poliuretanos contendo diferentes quantidades de óleo de baru”, *Revista Polímeros*.
- AN INTRODUCTION TO MEMS, 2002, *Prime Faraday Technology Watch*, Loughborough University, Loughborough, Leics LE11 3TU, ISBN 1-84402-020-7.
- ANDRADE, J., FRUTUOSO, A. G., IHA, K., ROCCO, J. A. F, 2008, “Estudo da decomposição térmica de propelente solido compósito de baixa emissão de fumaça”, *Quimica Nova*, Vol. 31, No. 2, 301-305.
- ANDREOLA, R., 2007, *Conformação de molas cerâmicas por moldagem por injeção em baixa pressão*, Dissertação de mestrado. Caxias do Sul.
- ARAUJO, N.A., 2016, *Desenvolvimento de um micropropulsor com base em propelentes poliméricos*, Dissertação de mestrado, Instituto Militar de Engenharia.
- ARAUJO, N.A., PINTO, J.C., CALDEIRA, A. B., LIMA, K. dos S. C., LIMA, A. L. dos S, 2019, “Synthesis and Characterization of Binders for Propellants”, *Macromolecular Symposia*.
- ARENDAL, W.F., 1969, *Chemistry of Propellants Based on Chemically Crosslinked Binders*, University of Alabama in Huntsville, P. O. Box 1247, Huntsville, Ala.

35807. Propellants Manufacture, Hazards, and Testing Chapter 4, pp 67–83. *Advances in Chemistry*, Vol. 88. .
- ARRUDA, P.V.; RODRIGUES, R.C.L.B.; FELIPE, M.G.A., 2006, “Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica”, *Revista Analítica*. n. 26, p.56- 62.
- ARKHIPOV, V., GORBENKO, M., GORBENKO, T., SAVEL'EVA, L., 2009, *Effects of Ultrafine Aluminium on the Combustion of Composite Solid Propellants at Subatmosfetic Pressures, Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol. 45, No. 1, pp. 40, 47.
- ASTRONAUTIX, 2018, website: <http://www.astronautix.com/s/solid.html>, visitado em 08/03/2018.
- APATI, G. P., 2012, “Síntese, caracterização e degradação de P(3HB) por *Cupriavidus necator*, utilizando glicerol como substrato”, Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.
- BAILEY, A; MURRAY, S.G., 1989, *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*. Londres: Brassey's , p. 109-114.
- BALDISSERA, R., SOARES, D. M., GEDOZ, T. B., MORELATTO, T., SEVERO, T. C., POLETTO, M., 2016, “Propelentes sólidos para foguetes Avaliação teórica do desempenho da mistura nitrato de potássio/açúcar”, *Revista Interdisciplinar de Ciência Aplicada*; vol. 2, número 2.
- BANDGAR, B. M. , KRISHNAMURTHY, V. N. , MUKUNDAN, T. , SHARMA, K. C., 2001, “Mathematical modeling of rheological properties of hydroxyl-terminated polybutadiene binder and dioctyl adipate plasticizer”, *Journal of Applied Polymer Science*, v.85, p. 1002-1007.
- BATISTA, R. A., 2013, *Obtenção do polietileno a partir de fontes renováveis*, Monografia apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção da Graduação em Engenharia Industrial Química.

- BEATRIZ, A., ARAUJO, Y. J. K., LIMA, D. P., 2011, “Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas”, *Quimica Nova*, Vol. 34, No. 2, 306-319.
- BEHRING, J.L.; LUCAS, M.; MACHADO, C.; BARCELLOS, I.O., 2004, “Adaptação no Método do Peso da Gota para Determinação da Tensão Superficial: Um Método Simplificado para a Quantificação da CMC de Surfactantes no Ensino da Química”, *Química Nova*, v.27, n.3, p.492-495.
- BENJAMIN, R., JUN, H., 1968, Druckfilterkerze, Pat. DE1277204B.
- BOGDAL, D., PROCIAK, A., 2008, *Microwave-enhanced polymer chemistry and technology*, Publisher.
- BORDIGNON, B. C. S., 2009, *Relação das condições de armazenamento com qualidade fisiológica de sementes e composição do óleo extraído de cultivares de soja*, Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós Graduação em Agronomia, RS.
- BRANDÃO, A. L.T., OECHSLER, B.F., GOMES, F.W., SOUZA, F.G., PINTO, J.C., 2017, “Modeling and Parameter Estimation of Step-Growth Polymerization of Poly(ethylene-2,5-furandicarboxylate)”, *Polymer engineering and science*.
- CANEVAROLO Jr, S. V., 2002, *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo. Artliber, pg 115.
- CANEVAROLO Jr, S. V., 2017, *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo. Artliber, pg 409.
- CANTINI, D. F. V., 2020, *Produção e combustão de propelentes à base de polímeros sustentáveis*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- CAO, A. *et al.*, 2002, “Studies on syntheses and physical properties of biodegradable aliphatic poly(butylene succinate-co-ethylene succinate)s and poly(butylene succinate-co-diethylene glycol succinate)s”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 78, pp. 107-117.
- CARDOSO, A. R., 2007, *Estudo da migração de plastificantes em matrizes poliméricas usadas em motores-foguete a propelente sólido compósito*, São José dos Campos:

- Instituto de química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, p.83-89. Tese (Mestrado).
- CARVALHO, E. P., 2011, *Uso do Persulfato de Amônio para Estabilização da Polimerização em Suspensão do Estireno*, Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE.
- CARVALHO, R. de A., 2015, *Estudo da adição de biodiesel no diesel s10 e s500 e seus efeitos nas propriedades do combustível e na atomização*, Dissertação de mestrado do Programa de Pós - Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- CARVALHO, A. C. O., 2017, *Características físico-químicas de óleos vegetais comestíveis puros e adulterados*, Campos dos Goytacazes, p.78. Monografia – Laboratório de Ciências Químicas, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.
- CARVALHO, C. G. P.; MAZZOLA, L. F.; CARVALHO, L. M. de; CARVALHO, H. W. L. de; MANDARINO, J. M. G.; DRUMOND, M. A.; SILVA, M. R. da, 2019, *Qualidade do óleo extraído de aquênios de girassol produzidos na região Nordeste do Brasil*, Embrapa.
- CLEMENTE, M., ROCHA, R.J., IHA, K., ROCCO, J.A.F.F., 2014, “Desenvolvimento de Tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos”, *Química Nova*, vol.37, numero 6, pg 982 – 988.
- DAVENAS, A., 1993, *Solid Rocket Propulsion Technology*, Pergamon Press: Oxford.
- DAVENAS, A., 2003, *Development of modern solid propellants*, *Journal of propulsion and power*, v. 19, n. 6, p. 1108.
- DE LUCA, L.T., SHIMADA, T., SINDITSKII, V. P., CALABRO, M., *Chemical Rocket Propulsion - A Comprehensive Survey of Energetic Materials*. Springer, New York, 2017.

- DILSIZ, N., ÜNVER, A., 2006, Characterization studies on aging properties of acetyl ferrocene containing HTPB-based elastomers, *Journal of Polymer Science*, v.101, p.2538-2545.
- DUTRA, L.; PAIVA, T. F.; COSTA, T. S. B.; LOBO, V. T. V.; NELE, M.; PINTO, J. C. 2018a, "Preparation of Polymer Microparticles Through Non-aqueous Suspension Polycondensations: Part III-Degradation of PBS Microparticles in Different Aqueous Environments", *Journal of polymers and the environment*, p. 1-13.
- DUTRA, L.; DE SOUZA, M. N.; PINTO, J. C., 2018b, "Preparation of Polymer Microparticles through Nonaqueous Suspension Polycondensations. Part II- Effects of Operating Variables on Properties of Poly (butylene succinate)", *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 12, p. 1800039.
- DUTRA, L. S.; NELE, M.; PINTO, J. C. 2018c, "A Novel Approach for the Preparation of Poly (Butylene Succinate) Microparticles", *Macromolecular Symposia (online)*, v. 381, p. 1800118.
- DUTRA, L. D. S., 2019, *Desenvolvimento de um processo de policondensação em suspensão para produção de micropartículas biodegradáveis*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- DUTRA, L. S.; PINTO, J. C.; NELE, M. 2020a, "Preparation of Polymer Microparticles Through Non-aqueous Suspension Polycondensations: Part IV - Effect of the Continuous Phase on the Characteristics of Final Poly (butylene succinate) Particles". *Journal of polymers and the environment*, v. 29, p. 219-229.
- DUTRA, L. S.; OECHSLER, B. F.; BRANDÃO, AMANDA L.T.; LIMA, R. C.; NELE, M.; PINTO, J. C., 2020b, "Preparation of Polymer Microparticles Through Non-aqueous Suspension Polycondensations: Part V - Modeling and Parameter Estimation for Poly (butylene succinate) Polycondensations". *Macromolecular reaction engineering (internet)*, v. 200007, p. 1-16.
- DUTRA, L.; PINTO, M. C. C.; LIMA, R. C.; FRANCO, M.; VIANA, M.; CIPOLATTI, E. P.; MANOEL, E. A.; FREIRE, D. M. G.; PINTO, J. C., 2022, "Preparation of Polymer Microparticles Through Non-aqueous Suspension Polycondensations:

- Part VI-Analyses of Chemical and Enzymatic Degradation of Poly (Butylene Succinate) (PBS)”. *Journal of polymers and the environment*, v. 30, p. 1893-1907.
- ECYCLE. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/oleo-de-girassol/>. Acesso em 28 de setembro de 2021.
- ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA, <https://www.britannica.com/technology/explosive>. Acesso: 08 de março de 2019.
- FARIAS, R. F., MARINHO, G. S., 2020, *Propelentes sólidos para foguetes: atualidades e perspectivas*. Mens Agitat, vol. 15, 15-20. ISSN 1809-4791.
- FERNANDES, F. A. N., LONA, L. M. F., 2002, *Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização*, Campinas: UNICAMP.
- FERREIRA, L. P., 2013, *Estudo da influência de parâmetros reacionais na síntese do poli(succinato de butileno) (PBS) por métodos estatísticos e preparo de nanocompósitos pbs/argila organofílica via polimerização in situ*. Dissertação de M.Sc., Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- FIGUEIREDO, P.A.R.V., 2012, *Análise Teórica de propelente compósito de base de perclorato de amônio com RDX contend pequenas partículas de boro*. Tese de Mestrado. Covilhã – Portugal.
- FIRESTONE, D., 2006, *Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxez*, 2 edition, AOCS Press: Washington, DC, vol.1.
- FOLLY, P., MADER, P., 2004, *Chimia*, 58, 374.
- FUENTES, P. H. A., 2011, *Avaliação da qualidade de óleos de soja, canola, milho e girassol durante o armazenamento*. Dissertação (Mestrado em Ciências dos 67 Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. UFSC- UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA DE CATARINA, SC.
- GABRIEL, V. H., 2014, *Estudo de modificadores balísticos na formulação de propelentes Base Dupla visando à otimização de sua velocidade de queima*. Dissertação de mestrado; Escola de Engenharia de Lorena - USP.

- GALIE, P., XU, B. AND JU, Y., 2007, *Kinetic enhancement of mesoscale combustion by using a novel nested doll combustor*, 45th AIAA aerospace sciences meeting and exhibit, AIAA-2007-576.
- GARCÍA- GONZÁLEZ, D. L., BAETEN, V., PIERNA, J. A. F., TENA, N., 2013, 335-393.
- GASPAR, R. B., 2015, *Avaliação da estabilidade de emulsões para bebidas*; Dissertação de mestrado; COPPE - UFRJ.
- GAUR B., LOCHAB B., CHOUDHARY V., VARMA I. K., J., 2003, “Azido Polymers—Energetic Binders for Solid Rocket Propellants”, *Macromol. Scient., Polym. Rev*, C43(4), 505.
- GUANAES, D.; BITTENCOURT, E., 2008, “Propelentes sólidos: uma história ligada à evolução dos polímeros”. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*.
- GOMES, F.W., 2013, *Estudo da Polimerização do Poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno)*, Tese de Mestrado, Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE.
- HASKA, S. B., BAYRAMLI, E., PEKEL, F., ÖZKAR, S., 1998, “Mechanical properties of htpb-ipdibased elastomers”. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 64, p.2747-2354.
- HO, K. C., PLITT, T., PARKER, J.C., JR., J. W. T., 2005, *Elemento de sincronismo linear energetic*, US, Pat. 0409817-0.
- HORI, K., IWAMA, A., FUKUDA, T., 1990, *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 15, 99.
- KERMANSHAHI, A.; KARAMANEV, D.; MARGARITIS, A., 2005, *Biodegradation of petroleum hydrocarbons in an immobilized cell airlift bioreactor*. *Water Research*, v. 39, p. 3704-3714.
- KLAGER, K., WRIGHTSON, J. M., 1967, *In mechanics and chemistry of solid propellants*, Pergamon Press, Oxford, pg 47.

- KLAGER, K., 1984, "Polyurethanes, the most versatile binder for solid composite propellant", *In joint propulsion conference, 20th*, 1984, Cincinnati, Proceedings, v.3, p. 9.
- KRAUSKOPF, G. L., 1992, *Plastics Additives and Modifiers Handbook*. 2.ed. Endenbaum, Cap. XXIII: Monomers for polyvinyl chloride (phthalates, adipates and trimellitates), p.359.
- KUBOTA, N., Kuo, K. K.; Summerfield, M., 1984, *In Progress in Astronautics and Aeronautics ¾ Fundamentals of Solid-Propellant Combustion*, Ed.; AIAA, New York, 90, p. 1.
- KUBOTA, 2002, Naminosuke. Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion. 2nd. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v. 176.
- IONESCU, M., 2005, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. Rapra Technology Limited, Shropshire.
- ISSARIYAKUL, T., DALAI, A. K., 2014, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 446 – 471.
- JU, Y.; MARUTA, K., 2011," "Microscale combustion: technology development and fundamental research, *Progress in Energy and Combustion Science*, v.37, p. 669-715.
- LAREDO, D.; NETZER, W. D., 1993, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 50, 511.
- LEE, P. C.; LEE, S. Y.; HONG, S. H.; CHANG, H. N.; LEE, W. G.; KWON, S., 2000, "Batch and continuous cultivation of *Anaerobiospirillum succiniciproducens* for the production of succinic acid from whey". *Appl Environ Microbiol*, v. 54, p. 23 – 27.
- LIU, T.L.; HSIUE, G.G.; CHIU, Y.S., 1995, "Thermal characteristics of energetic polymers based on tetrahydrofuran and oxetane derivatives", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 58, n. 3, p. 579-586.

- MACIEL L., 2004, *Avaliação da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier como ferramenta para o estudo da adulteração dos óleos de chia e macadâmia*. Monografia, (Licenciatura em Química) Rio de Janeiro (UENF) UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO.
- MANNING, T., PREZELSKI, J., MOY, S., STRAUSS, B., HARTWELL, J., JUHASZ, A., LIEB, R., 1996, *High energy thermoplastic elastomer propellant*, Pat. WO 1998021168 A1.
- MANO, E. B., MENDES, L. C., 1999, *Introdução a Polímeros*. São Paulo: Editora Blücher, 2ed. 1999.
- MAHLER, W. F. C., 2014, Projeto de foguete para lançamento de nano satélites, INPE, São José dos Campos.
- MARION, F. A., 1984, *Composição para uso como propelente*, US, Pat. 8404538-8.
- MARKANDAN, K., CHIN, J. K., CHEAH, K. H., TAN, M. T. T., 2018, “Recent developments in ceramic microthrusters and the potential applications with green propellants: a review”, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20:1941–1950.
- MATERIAIS AVANÇADOS NO BRASIL 2010-2022, 2010, Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, ISBN - 978-85-60755-25-7.
- MONTORO, S. R., TEBLADI, M. M. L., ALVES, G. M., BARBOZA, C. de S., 2011, “Reduction of molecular weight and functionalization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBHV) by acid hydrolysis and transesterification with glycols”, *Polímeros* 21 (3).
- MORAES, S. B., 2013, *Polimerização em massa para a síntese de nanocompósitos poliméricos usando hidroxissais lamelares (HSLs)*, dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas.

- MORAIS, A. M. F., 2000, *Caracterização do comportamento mecânico do propelente sólido compósito como material estrutural*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 5 p. Tese (Doutorado).
- MORETTO e FETT, 1998 apud SILVA, D. S., WANDA, I.M.L., MARSIGLIA V., FREIRE, A. *Análise de acidez e índice de peróxido do óleo de soja utilizado em frituras*- Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em ciências.
- NAGASAKA, C. S., 2015, *Metodologia para análise estrutural de envelopes-motor de foguetes de propulsão sólida desenvolvida pela Avibras*, UNESP, SP.
- NAKKA, R. Rocket Motor Static Testing, 2008. Disponível em: <http://members.aol.com/ricnakk/static.html>. Acesso em: 19 de março de 2018.
- NASCIMENTO, C. O., 2020, *Produção de novos materiais utilizando cama de frango para aplicações agrícolas*. Tese de doutorado, Universidade Federal da Bahia.
- NEMA, S. K., NAIR, P. R., FRANCIE, A. U., GOWARIKER, V. R. 1977, AIAA Papers, 77, 932.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*, 4a ed. New York, USA, John Wiley & Sons.
- OLIVEIRA, J. C. S., ARAÚJO, N. A., FELDHAUS, J., CALDEIRA, A. B., CARNEIRO, C. A. V., BARBOSA, A. C. P., PASSON, B. C., 2017, “Processo de fabricação de um micropropulsor”, *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, v. 34, N°2.
- OLIVEIRA, S. D.; ANTUNES, A. M. S.; JUNIOR, N. P., 2013, “Mapeamento tecnológico dos processos de produção do ácido succínico a partir de fontes renováveis: uma análise no contexto brasileiro”. *Revista GEINTEC* – ISSN: 2237-0722. Vol. 3/n. 5/ p.73-89.
- PALMAS, L. C., 2015, *Análise das propriedades de poliésteres formados a partir do ácido succínico*. Dissertação de Mestrado., COPPE/PEQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

- PAPAGEORGIOU, G. Z., BIKIARIS, D. N. e ACHILIAS, D. S. Z., 2007, “Effect of molecular weight on the cold-crystallization of biodegradable poly(ethylene succinate)”, *Thermochimica Acta*, v. 457, pp. 41-54.
- PINHEIRO, G. F. M., LOURENÇO, V. L., 1999, III Encontro técnico de materiais e química, Rio de Janeiro.
- PINHEIRO, G. F. M., 1999, *Caracterização de compósitos altamente energéticos por análise térmica*, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas.
- PATERLINI, W. C.; BOTELHO, E.C.; REZENDE, L. C.; LOURENÇO, V. L.; REZENDE, C., 2002, “Efeito da concentração do catalisador acetilacetato férrico na cura de poliuretano à base de polibutadieno líquido hidroxilado (pblh) e diisocianato de isoforona (ipdi)”. *Química Nova*, v. 25, n. 2, p.221-225.
- PEARCE, A., CRAWFORD, J., KIKABHAL, T., MCLERY, D.B., 1989, *Composição de combustível para uso em motores de combustão interna*. Reino Unido. Pat. PI8801951-9 A2.
- PEARSON, W. K. J., 1964, *Vorrichtung zum Regeln der Querschnittsflaeche oder Form von Walzgut*. DE, Pat. 1172221B.
- PRICE, E. W., 1984, *In Progress in Astronautics and Aeronautics ¾ Fundamentals of Solid-Propellant Combustion*; Kuo, K.K.; Summerfield, M., Ed.; AIAA, New York, v.90, p. 479.
- PROVATAS, A., 2000, DSTO-TR-0966, *Energetic Polymers for explosives formulations – a review of recent advances*.
- RABELLO, M. S., WELLEN, R. M. R., 2008, “Estudo da Cristalização a Frio do Poli(tereftalato de etileno) (PET) para Produção de Embalagens”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3, pp. 1-9.
- RESENDE, L.C., 2001, *Envelhecimento de propelente compósito á base de polibutadieno hidroxilado*. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, Tese de Mestrado.

- ROCCO, J. A. F. F., IHA, K., LIMA, J. E. S., FRUTUOSO, A.G., 2001, *Desenvolvimento e estudo de argamassa elastomerica com base uretanica*, Encontro de iniciação científica e Pós-Graduação do ITA, São José dos Campos, ITA.
- ROCHA, R. J., LIMA, J. E. S., GOMES, S. R., IHA, K. e ROCCO, J. A. F. F, 2013, “Síntese de poliuretanos modificados por óleo de mamona empregados em materiais energéticos”. *Química Nova*, Vol. 36, No. 6, 793-799.
- SAHASRABUDHE, S. N. et al., 2017, “Density, viscosity, and surface tension of five vegetable oils at elevated temperatures: Measurement and modeling”. *International Journal of Food Properties*, v. 20, n. 2, p. 1965–1981.
- SANTOS, A.F., 1999, *Determinação em Linha do Tamanho de Partícula na Polimerização em Suspensão*, Dissertação de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SANTOS, M. C. do, 2021, *Novos polímeros Rod-Coil-Rod : síntese, encapsulamento e caracterização físico-química em sistemas nanoestruturados*, Tese de Doutorado FURG, RS, Brasil.
- SCHLOESSER, J., FEDOROVA, T., BÄKER, M. AND RÖSLER, J., 2010, “Thermal Barrier Coatings on Copper Substrates for Rocket Applications”, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol.4, N° 2, pp.189-195.
- SCHMAL, M., PINTO, J. C., 2021, *Chemical Reaction Engineering: Parameter Estimation, Exercises and Examples*, 2nd Edition, CRC Press.
- SCIAMARELI, J., TAKASHI, K. F. M., TEIXEIRA, J. M., IHA, K., 2002, “Propelente sólido compósito polibutadiênico: I- Influência do agente de ligação”, *Química Nova*, 25, 107.
- SEBASTIAN IN SANTOS, 2010, *WFN micropropulsores performance analysis for satellite attitude control*. I Workshop on Space Engineering and Technology.
- SIGMA ALDRICH, 2018, *Poly (ethylene succinate) – Propriedades*. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/456551?lang=pt®ion=BR>> . Acesso em 28 junho. 2018.

- SILVA, T., M., da, 2011, *Depressão na doença de Parkinson: POSSIBILIDADES TERAPÊUTICAS DOS ÁCIDOS GRAXOS POLIINSATURADOS DA FAMÍLIA ÔMEGA-3*. Dissertação (Mestrado 68 Biologia Celular e Molecular), Universidade federal do paraná. Curitiba - PR.
- SMITH, T.L., 1960, *Elastomeric binder and mechanical property requirements*, Industrial and Engineering Chemistry, v. 52, n. 9, p. 776-780.
- STANKOVIC, M.; FILIPOVIC, M.; KAPOR, V., 1998, J. Therm. Anal. Calorim. v.52, p.439.
- STEPHENS, M., PETERSEN, E., CARRO, R., REID, D., SEAL, S., 2010, “Multi-parameter Study of Nanoscale TiO₂ and CeO₂ Additives in Composite AP/HTPB Solid Propellants”, *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, Vol. 35, pp. 143, 152.
- SUTTON, G. P.; BIBLARZ, O., 2001, *Rocket Propulsion Elements*, 7ed, Nova Iorque, NY, EUA. Jhon Wiley Son, v.69, p.1800.
- TANVER, A.; HUANG, M-H.; LUO, Y.; HUSSAIN, T., 2015, Energetic interpenetrating polymer network based on orthogonal azido–alkyne click and polyurethane for potential solid propellant. RSC Advances, [S.l.], v. 5, n. 79, p. 64478–64485.
- VIEIRA, L.C., PICCOLO, M. B., OLIVEIRA, A., RIBEIRO, J.P., de ABREU, W., de ARAUJO , F.P., das GRAÇAS, M.C., CARDOSO, M. A. P., 2010. “Características físico-químicas e perfil de ácidos graxos de azeites obtidos de diferentes variedades de oliveiras introduzidas no sul de minas gerais”. Brasil. Seminário: Ciências Agrárias, 31 (1), 127-135.
- WERPY, T., PETERSEN, G., (eds), 2004, “Top value added chemicals from biomass”, US Department of Energy (USDOE). Disponível em: < <http://www1.eere.energy.gov/bioenergy/pdfs/35523.pdf>>. Acesso em: 22 de novembro de 2017.
- XU, J. e GUO, B. H., 2010, “Poly (butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization ”, *Biotechnology Journal*, v. 5, pp. 1149-1163.

ZHANG, K., CHOU, S., ANG, S., 2005, 'Development of a low-temperature co-fired ceramic solid propellant microthruster". *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(5):944e52.

APÊNDICE A

Resultados da análise de MALDI TOF MS

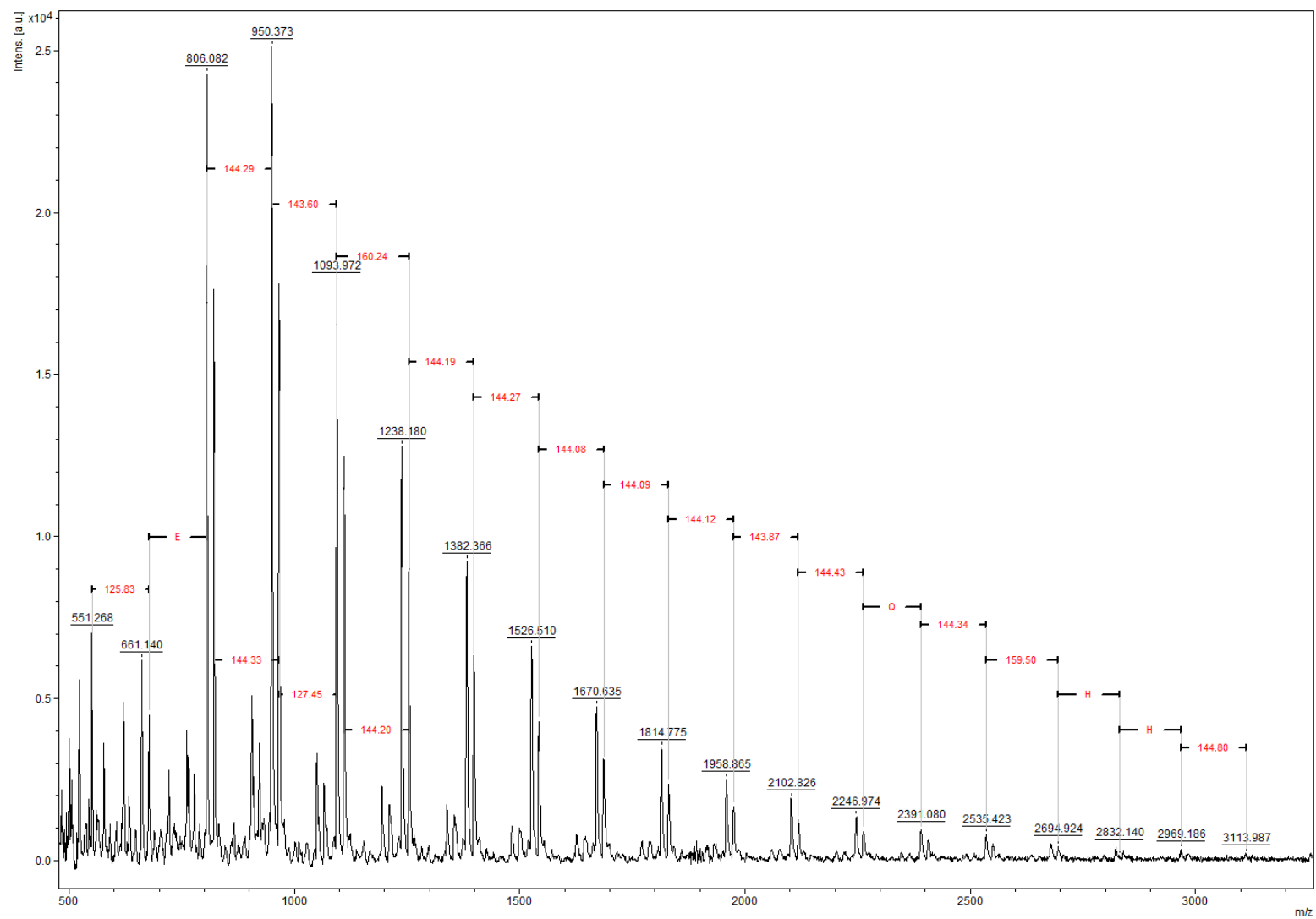


Figura A.0-1. Espectro de MALDI TOF do PES – soja.

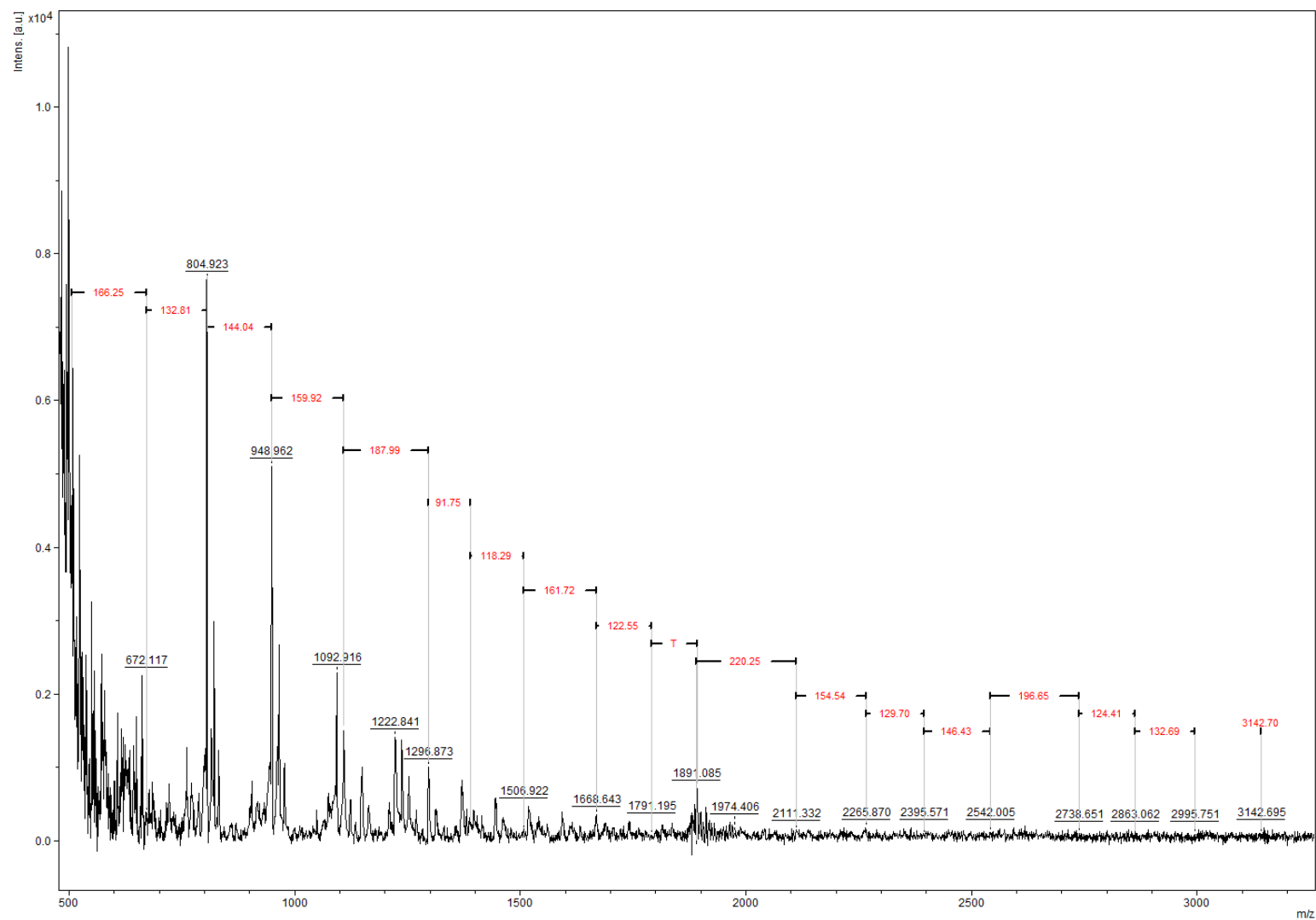


Figura A.0-2. Espectro de MALDI TOF do PES – milho.

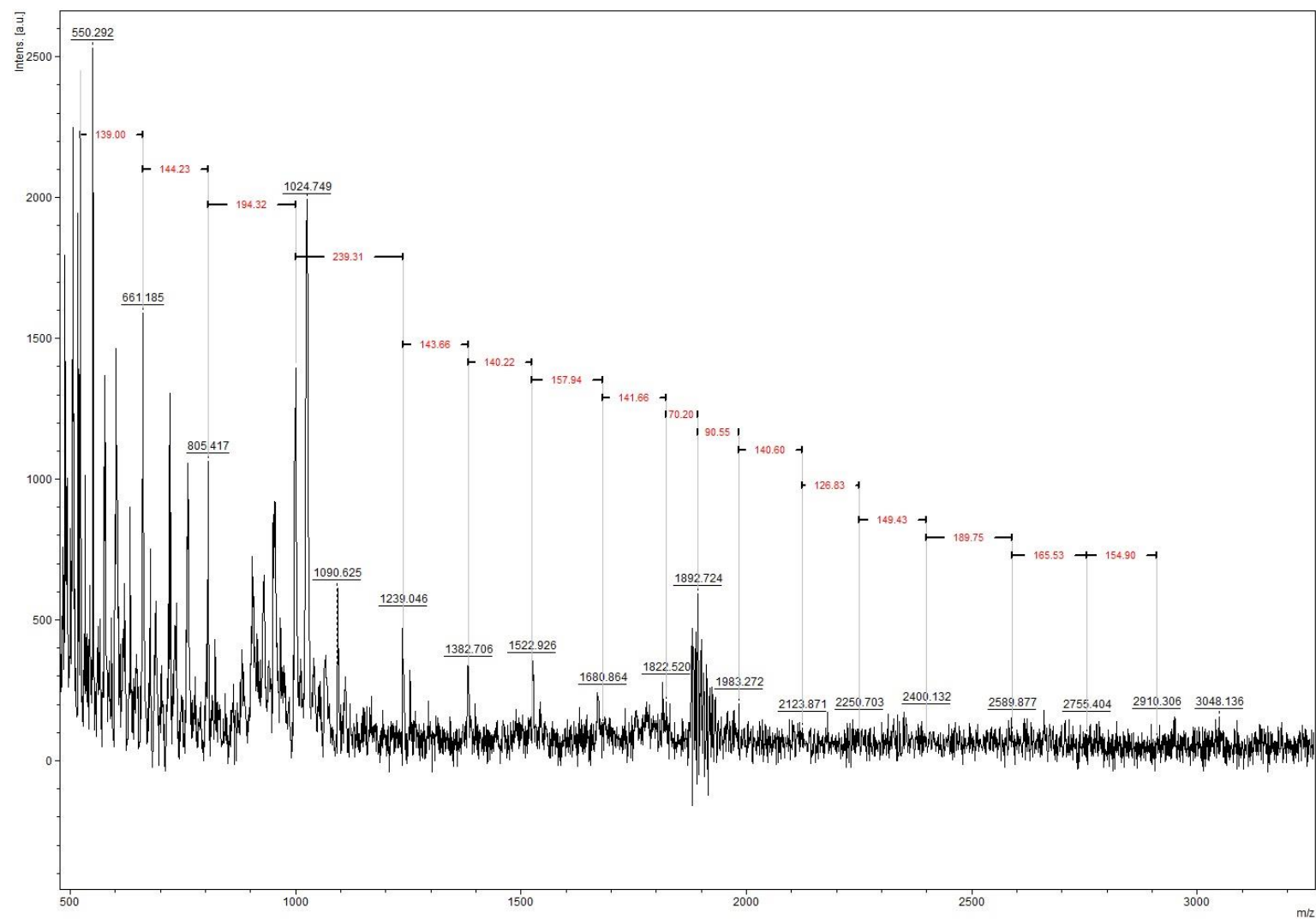


Figura A.0-3. Espectro de MALDI TOF do PES – girassol.

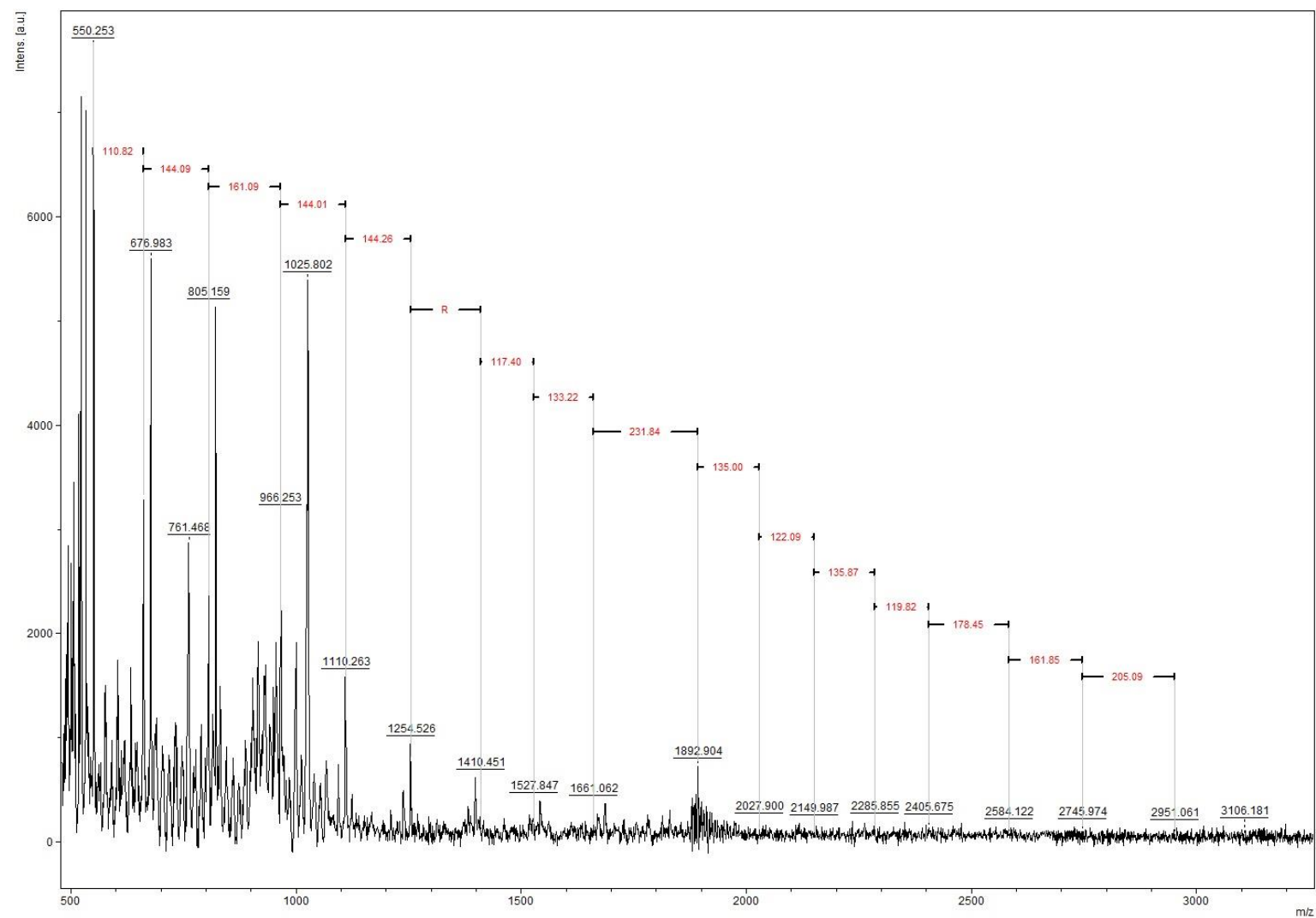


Figura A.0-4. Espectro de MALDI TOF do PES – canola.

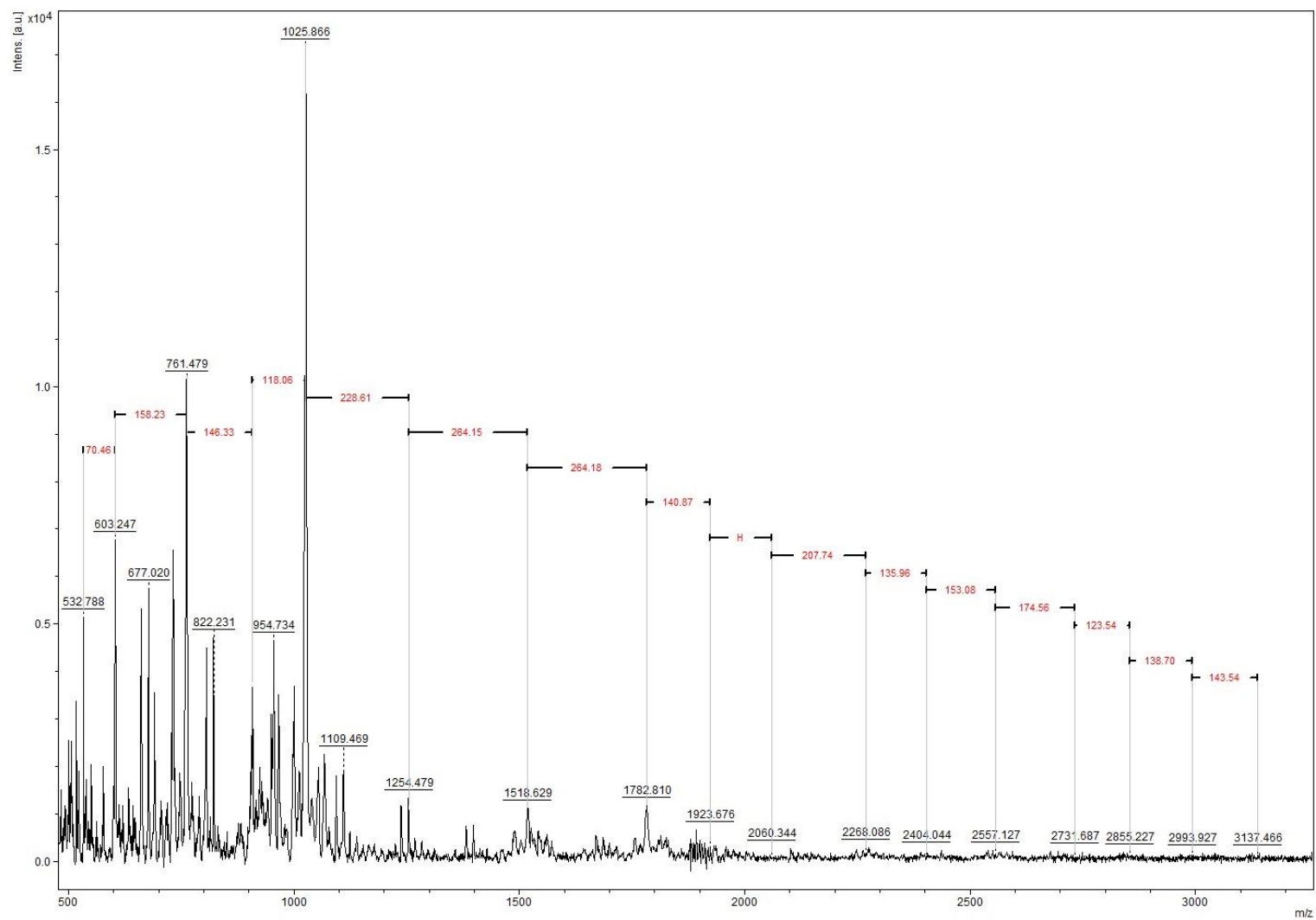


Figura A.0-5. Espectro de MALDI TOF do PES com glicerol – canola.

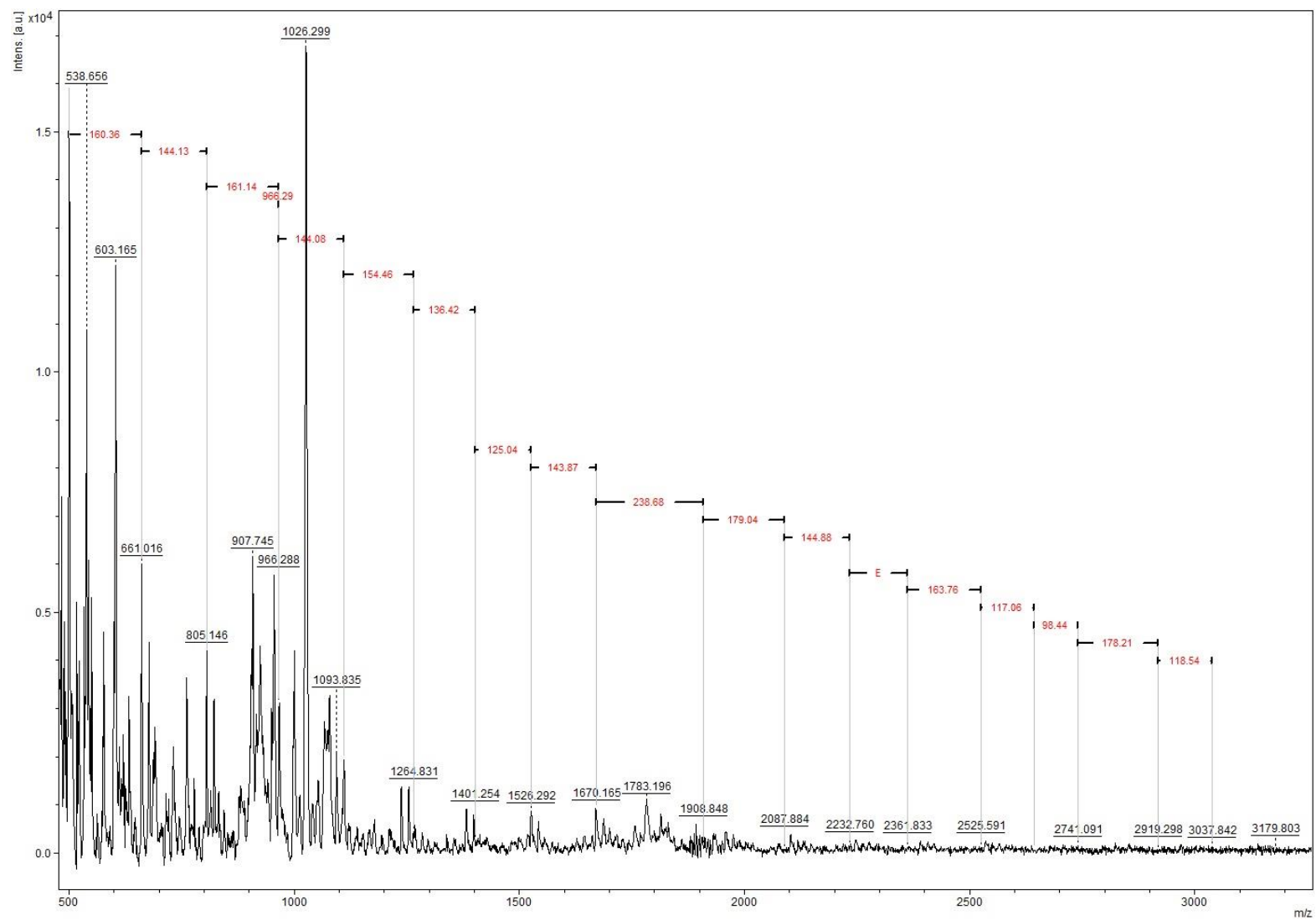


Figura A.0-6. Espectro de MALDI TOF do PES com glicerol – girassol.

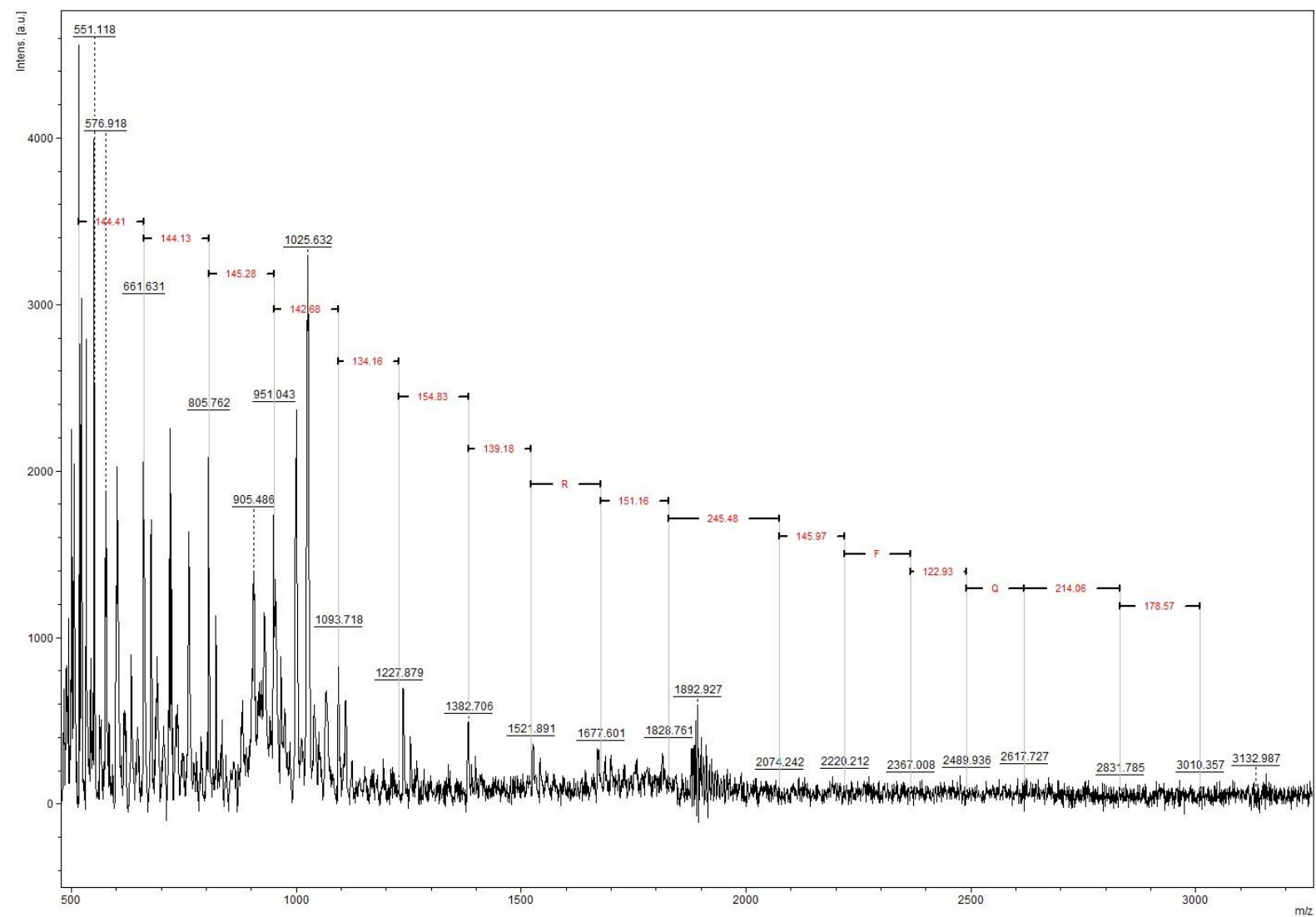


Figura A.0-7. Espectro de MALDI TOF do PES com glicerol – milho.

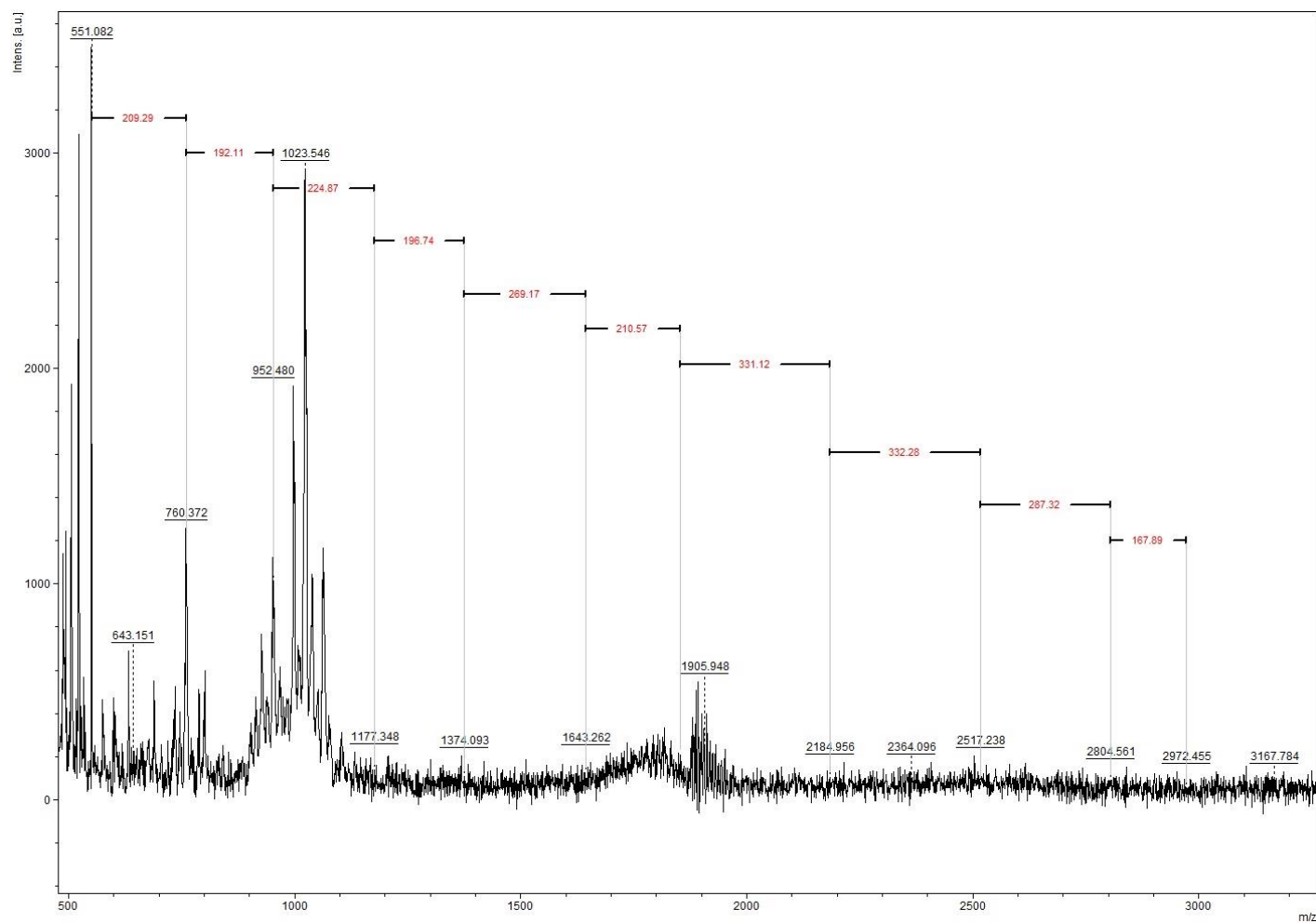


Figura A.0-8. Espectro de MALDI TOF do PES com glicerol – soja.

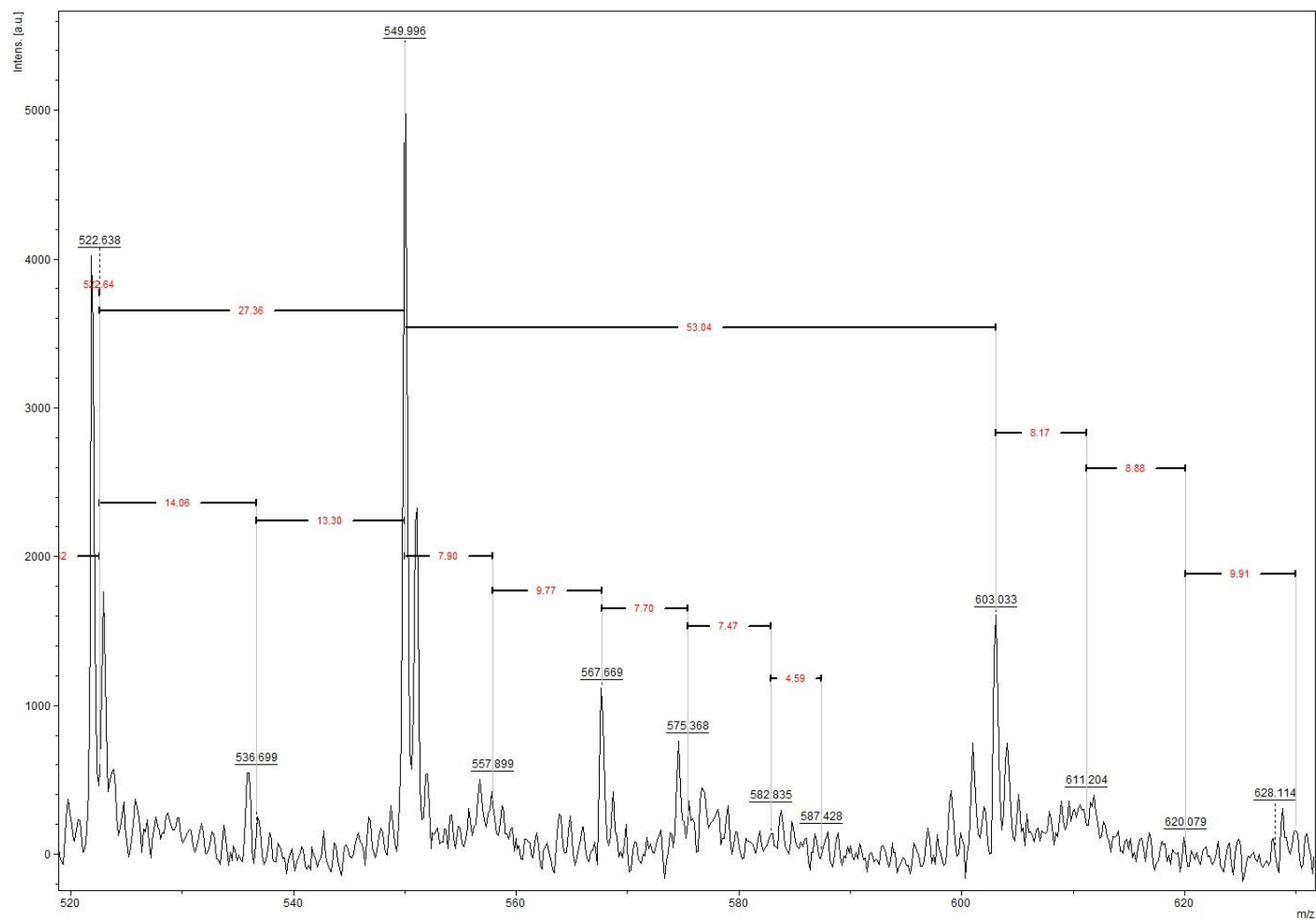


Figura A.0-9. Espectro de MALDI TOF do PBS – canola.

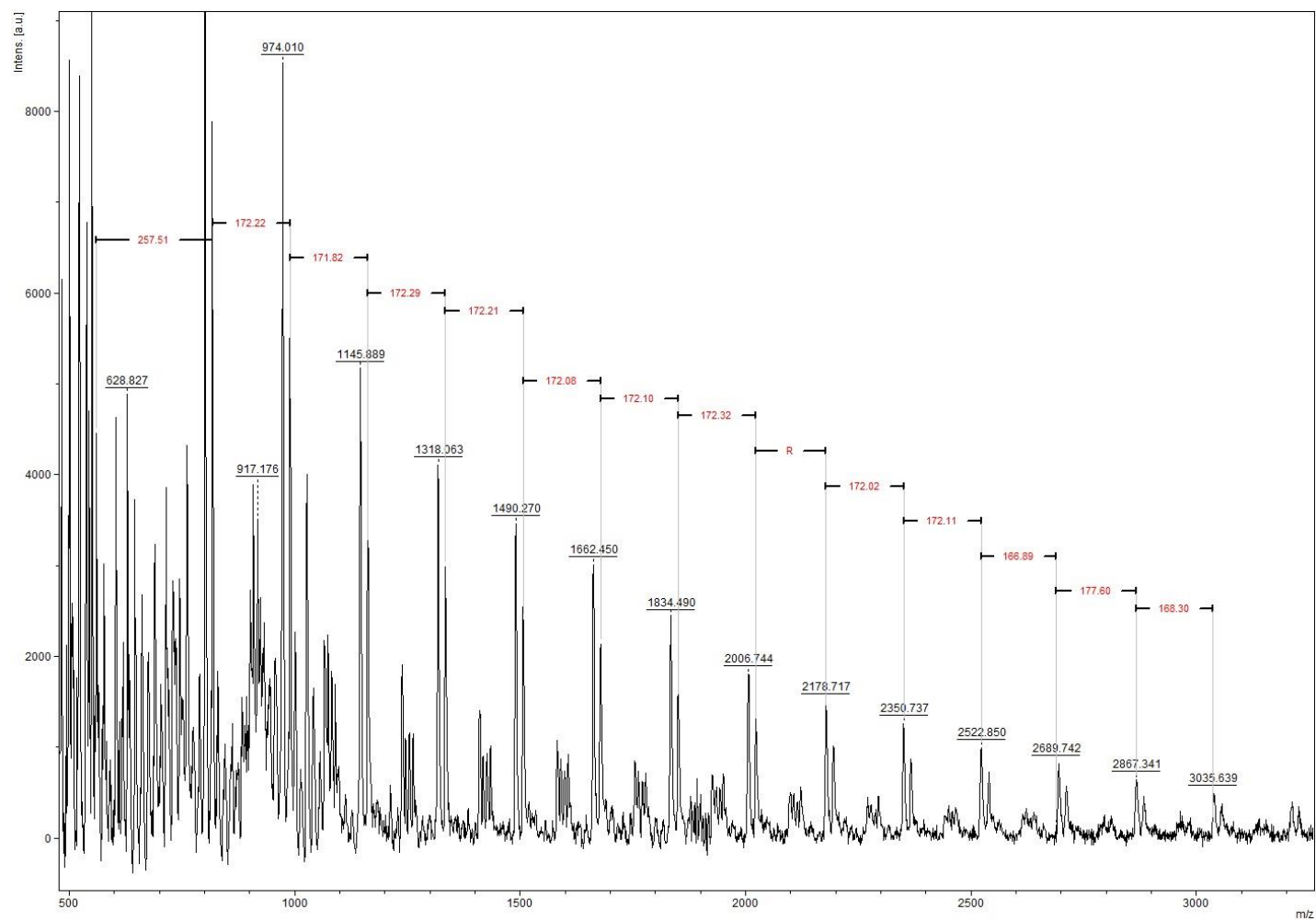


Figura A.0-10. Espectro de MALDI TOF do PBS – girassol.

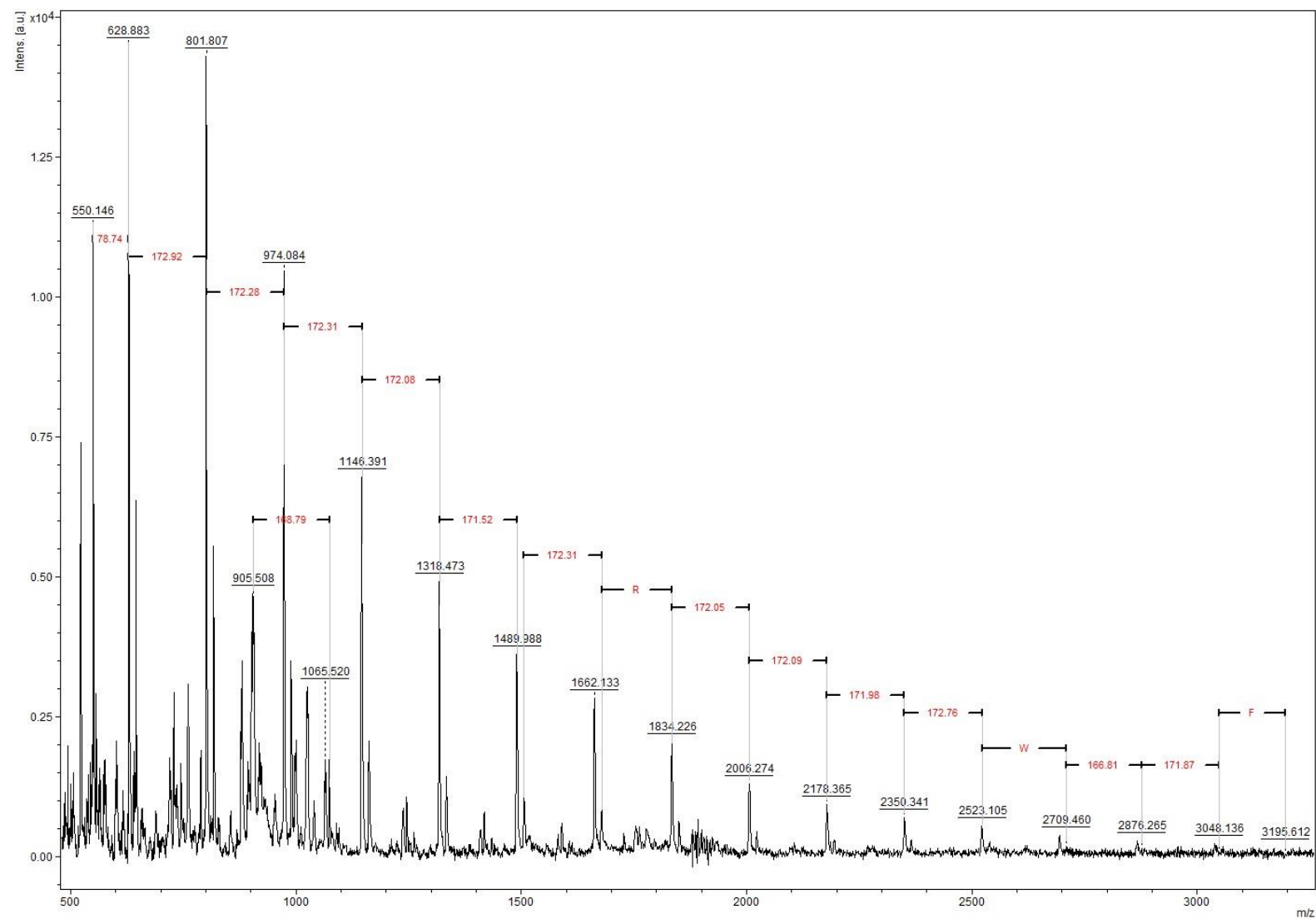


Figura A.0-11. Espectro de MALDI TOF do PBS – milho.

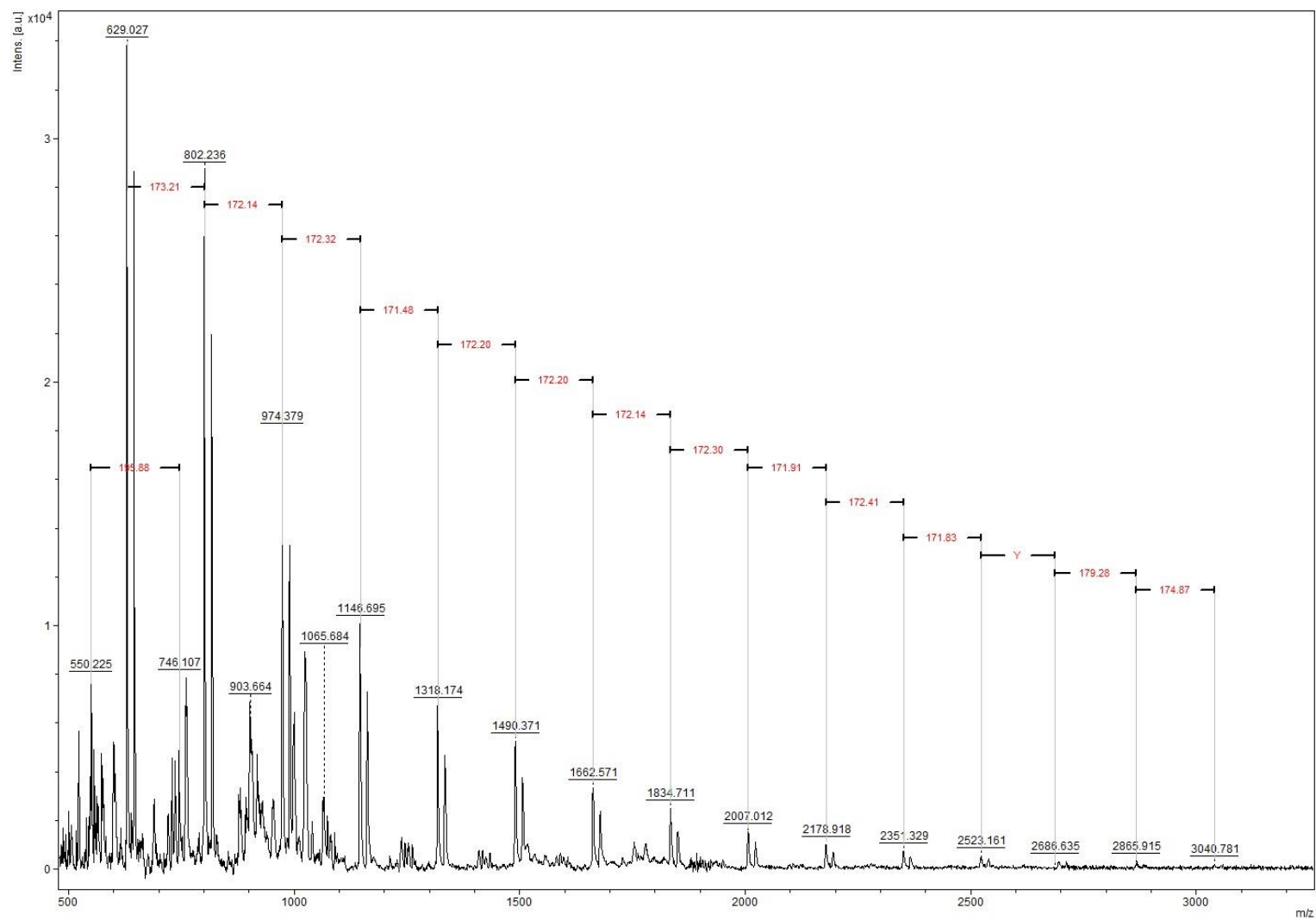


Figura A.0-12. Espectro de MALDI TOF do PBS – soja.

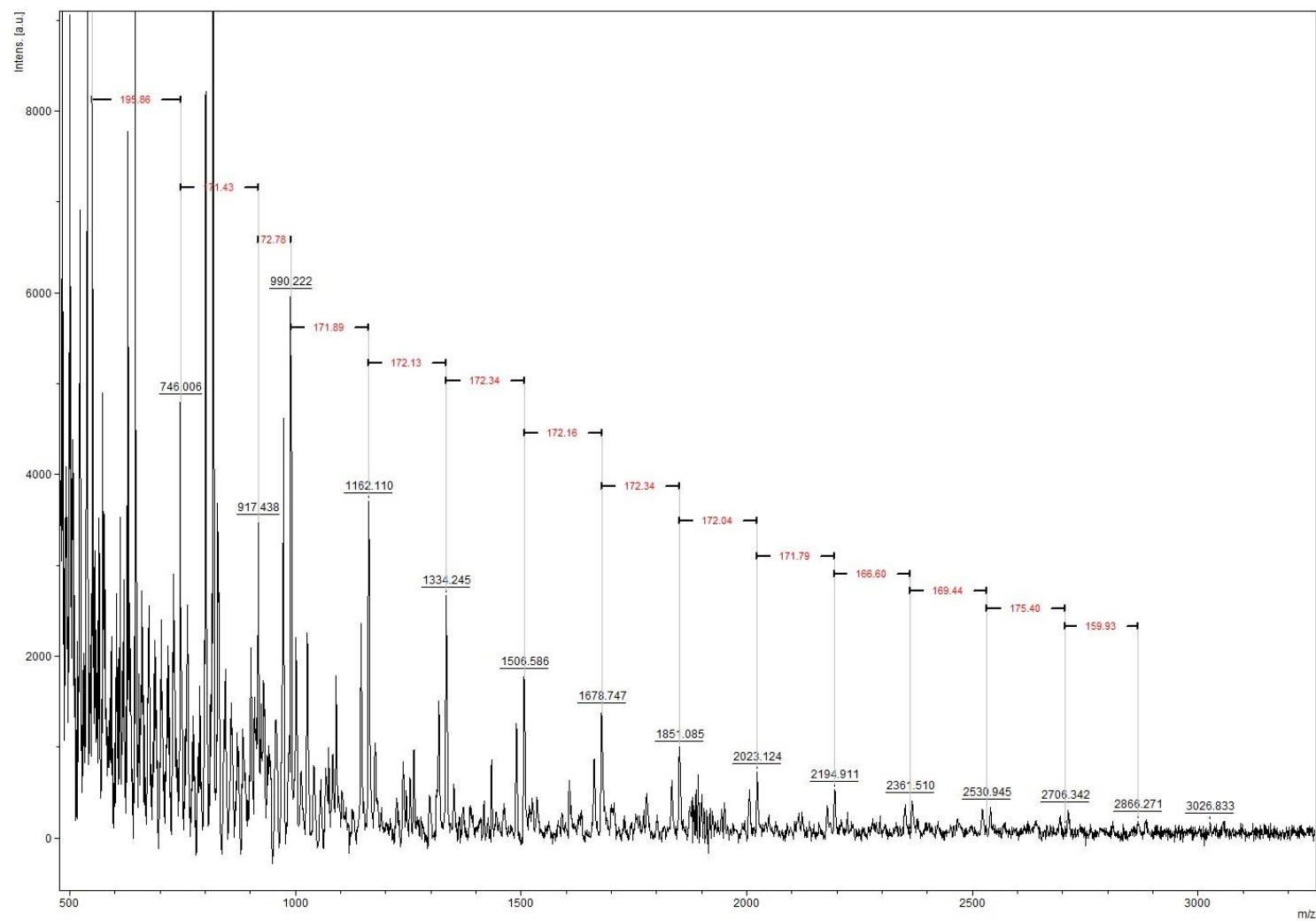


Figura A.0-13. Espectro de MALDI TOF do PBS com glicerol – girassol.

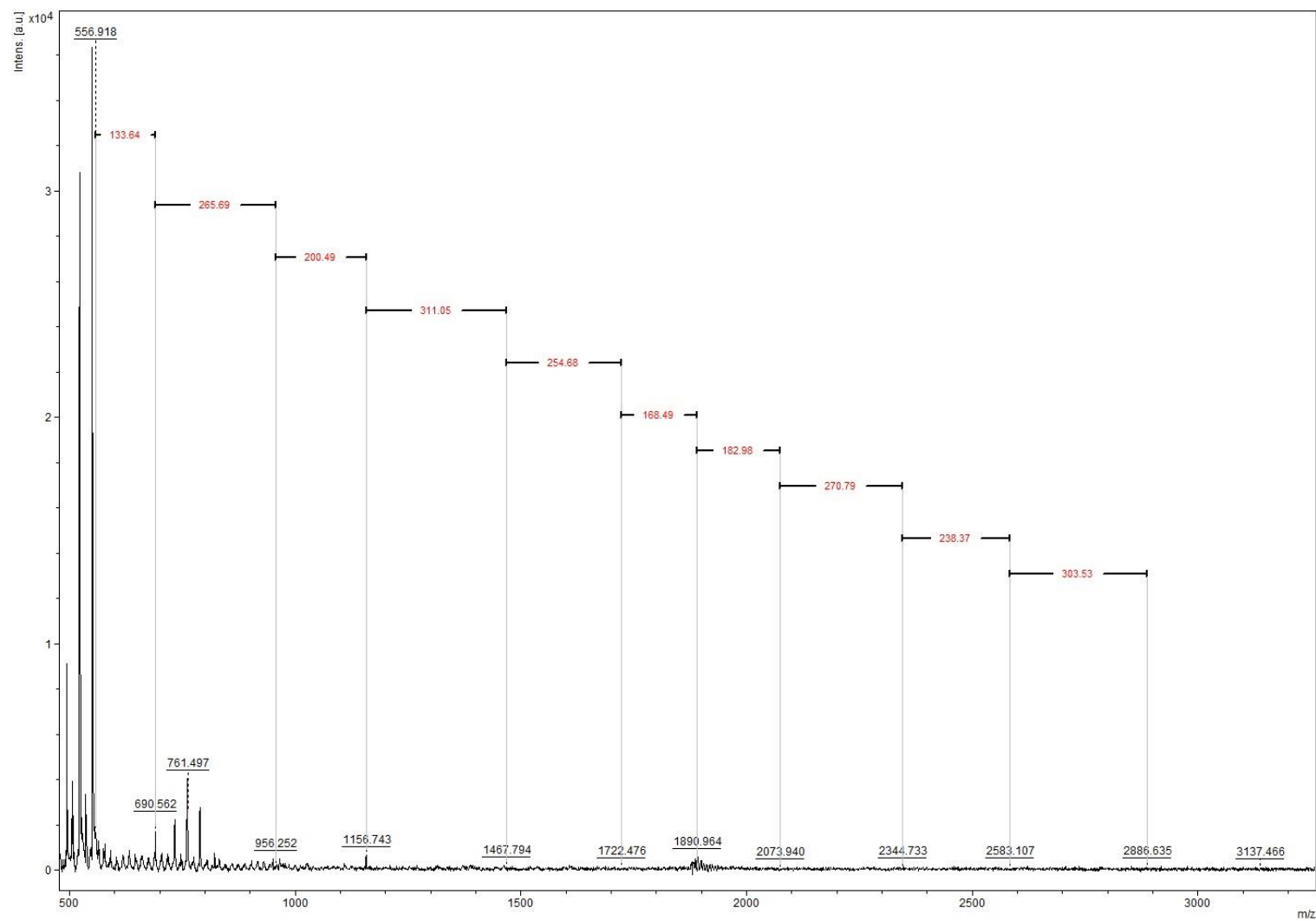


Figura A.0-14. Espectro de MALDI TOF do PBS com glicerol – milho.

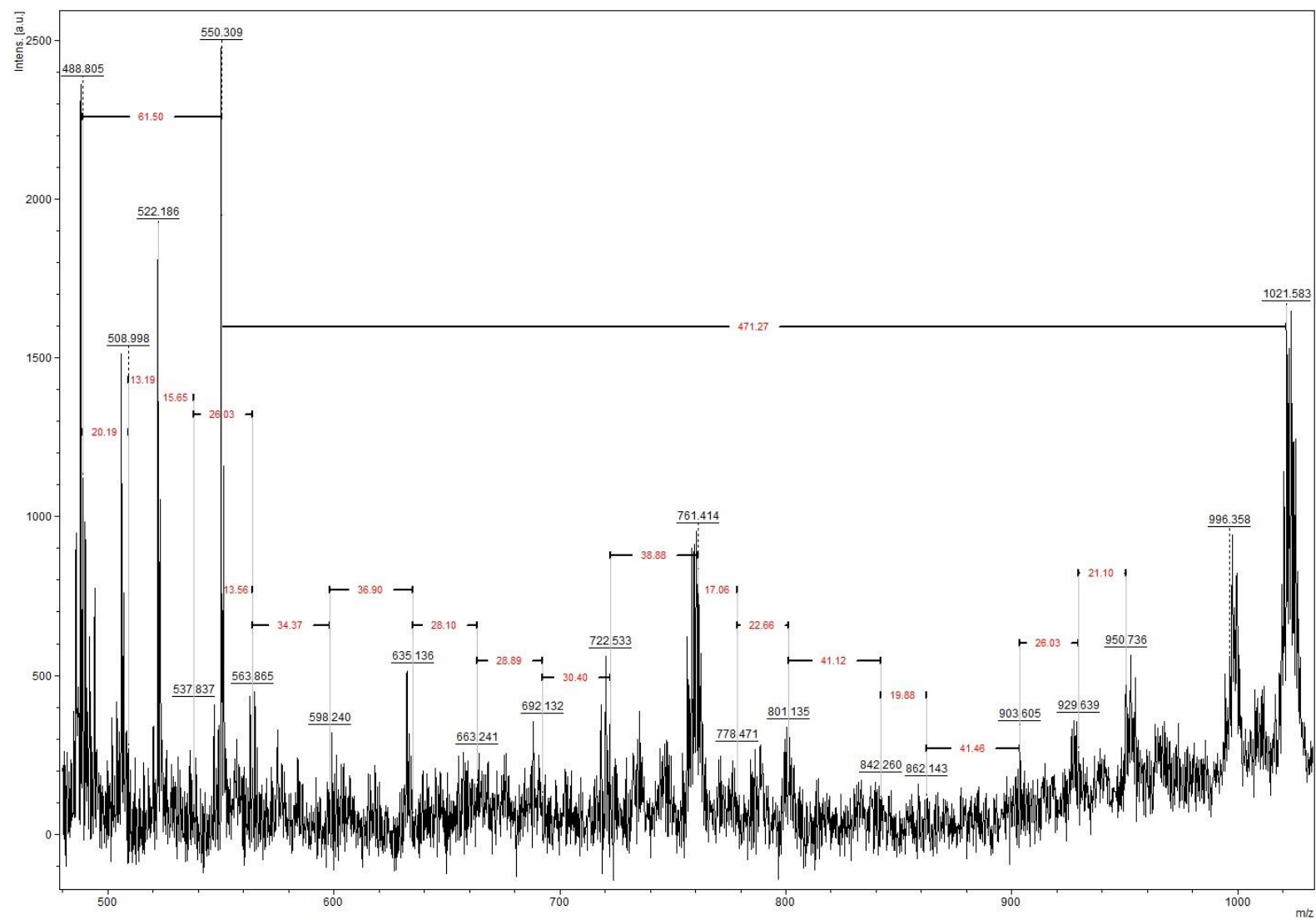


Figura A.0-15. Espectro de MALDI TOF do PBS com glicerol – soja.

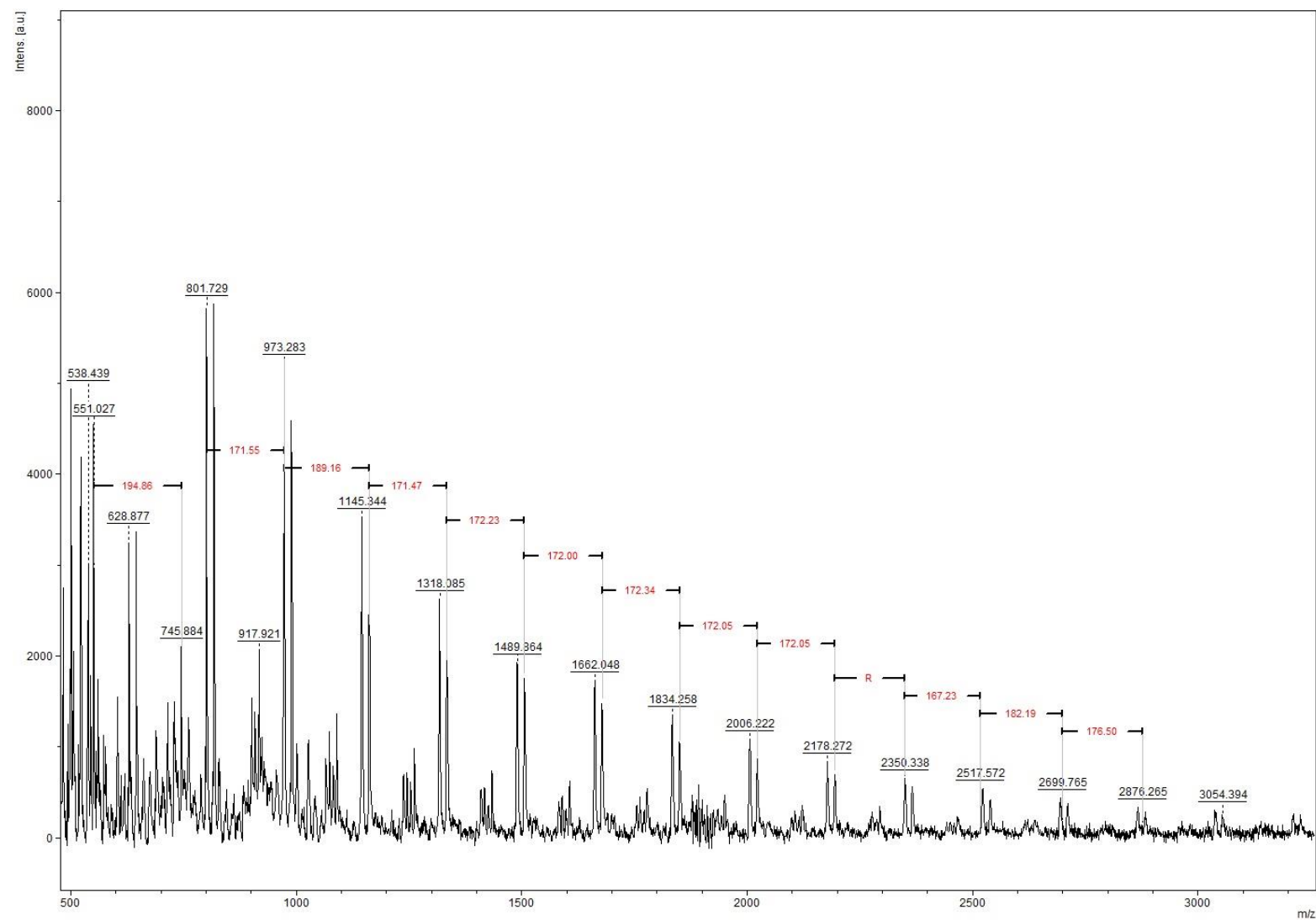


Figura A.0-16. Espectro de MALDI TOF do PBS com glicerol – canola.

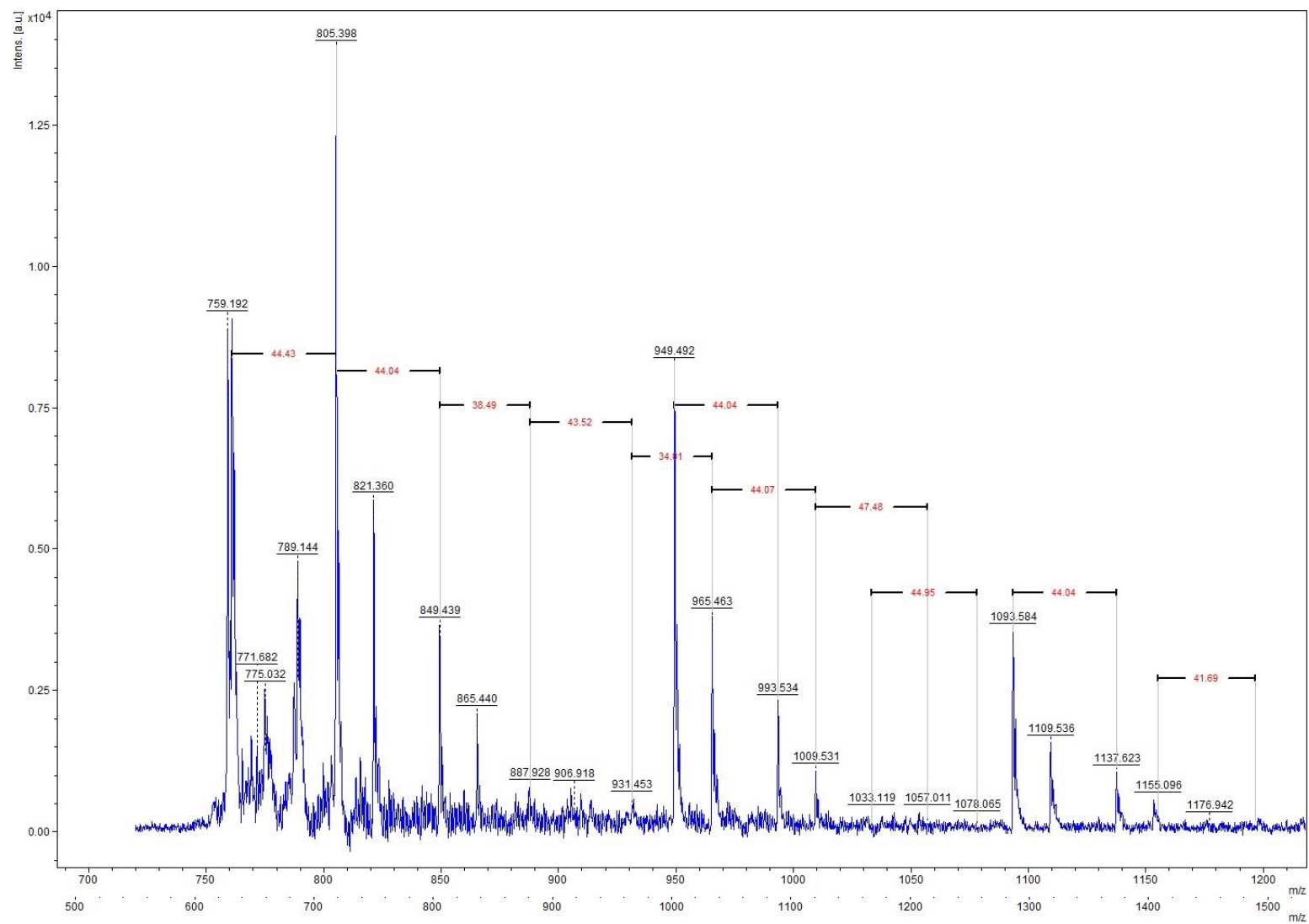


Figura A.0-17. Espectro de MALDI TOF do PES em massa.

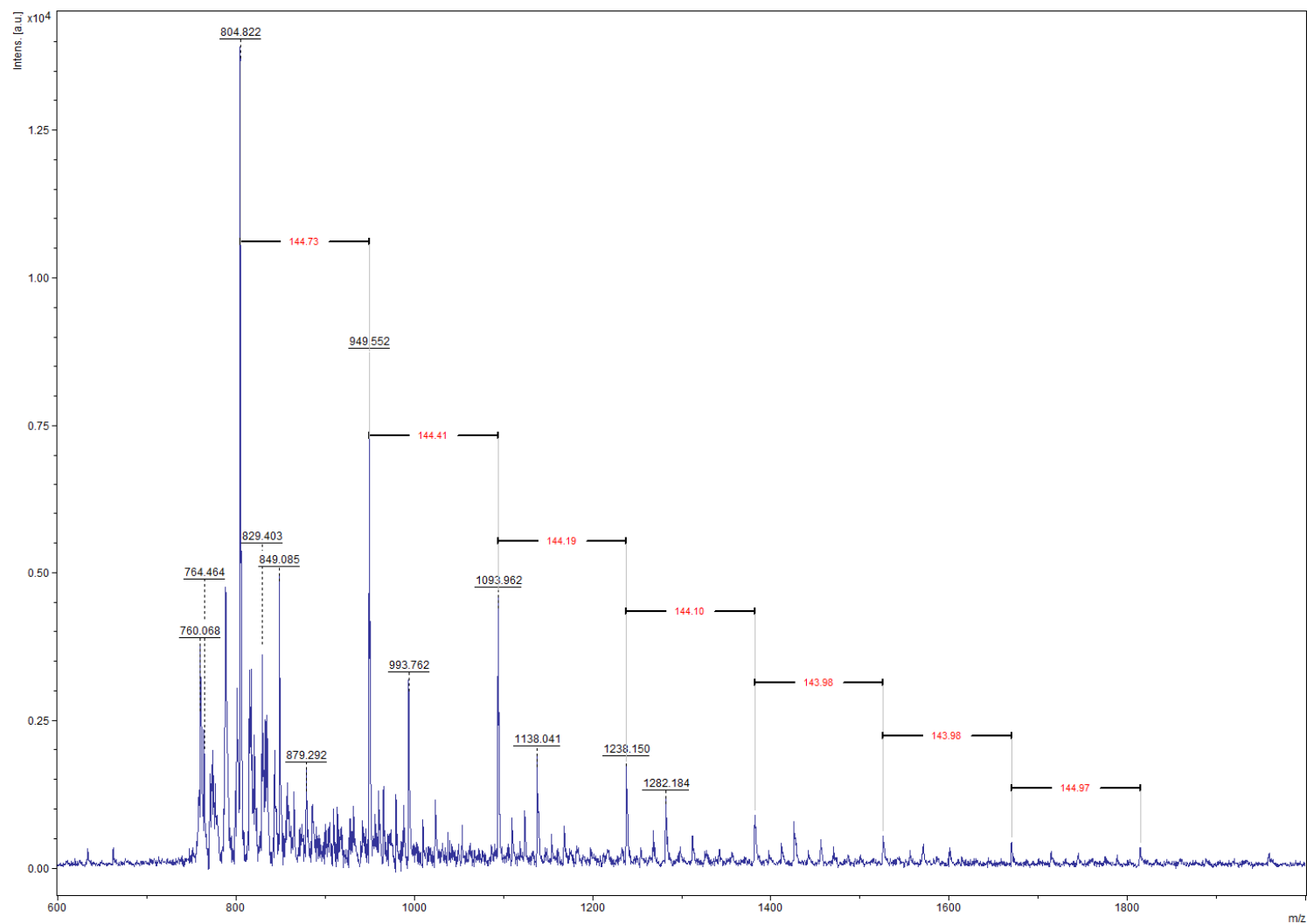


Figura A.0-18. Espectro de MALDI TOF do PES com glicerol em massa.

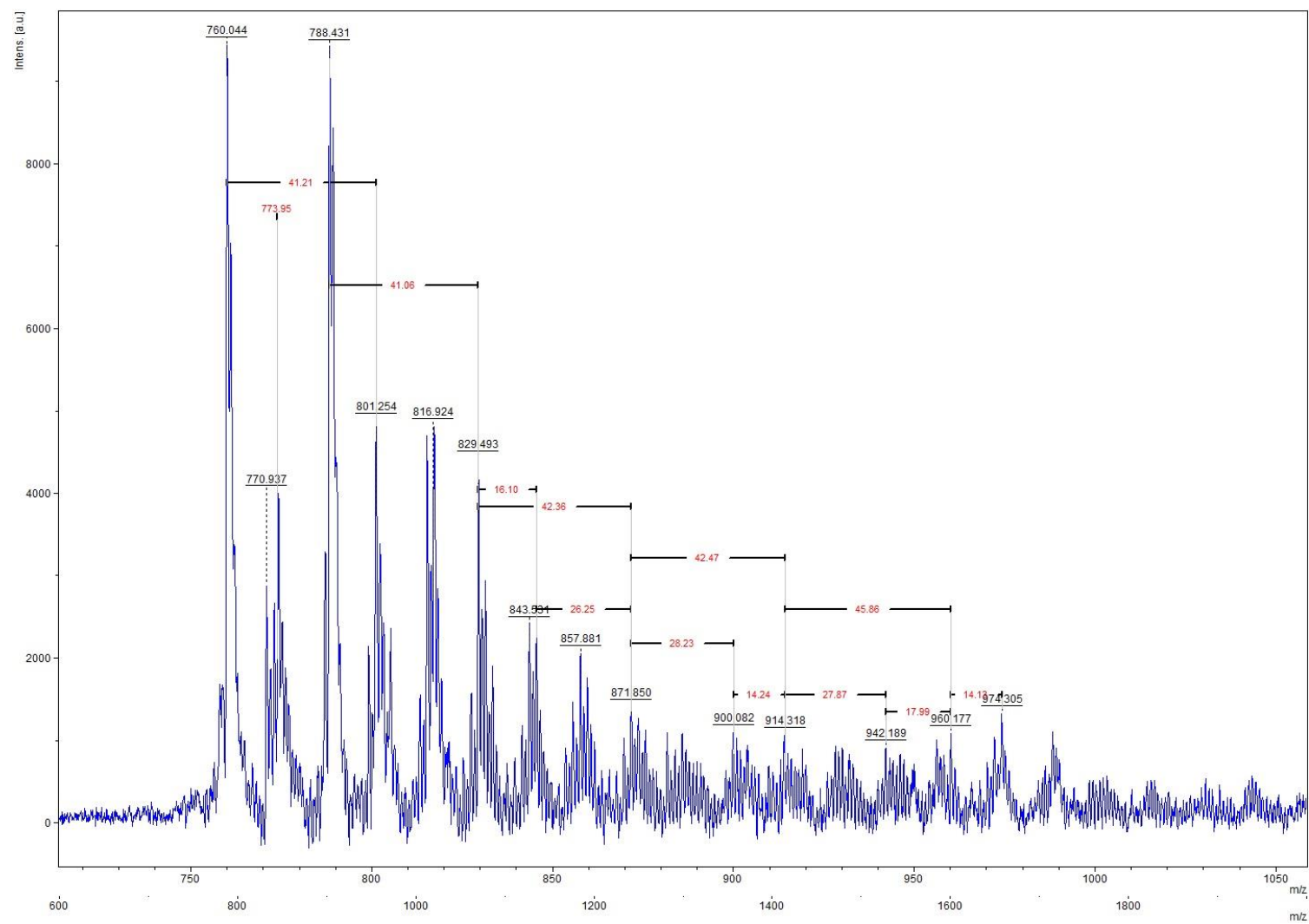


Figura A.0-19. Espectro de MALDI TOF do PBS em massa.

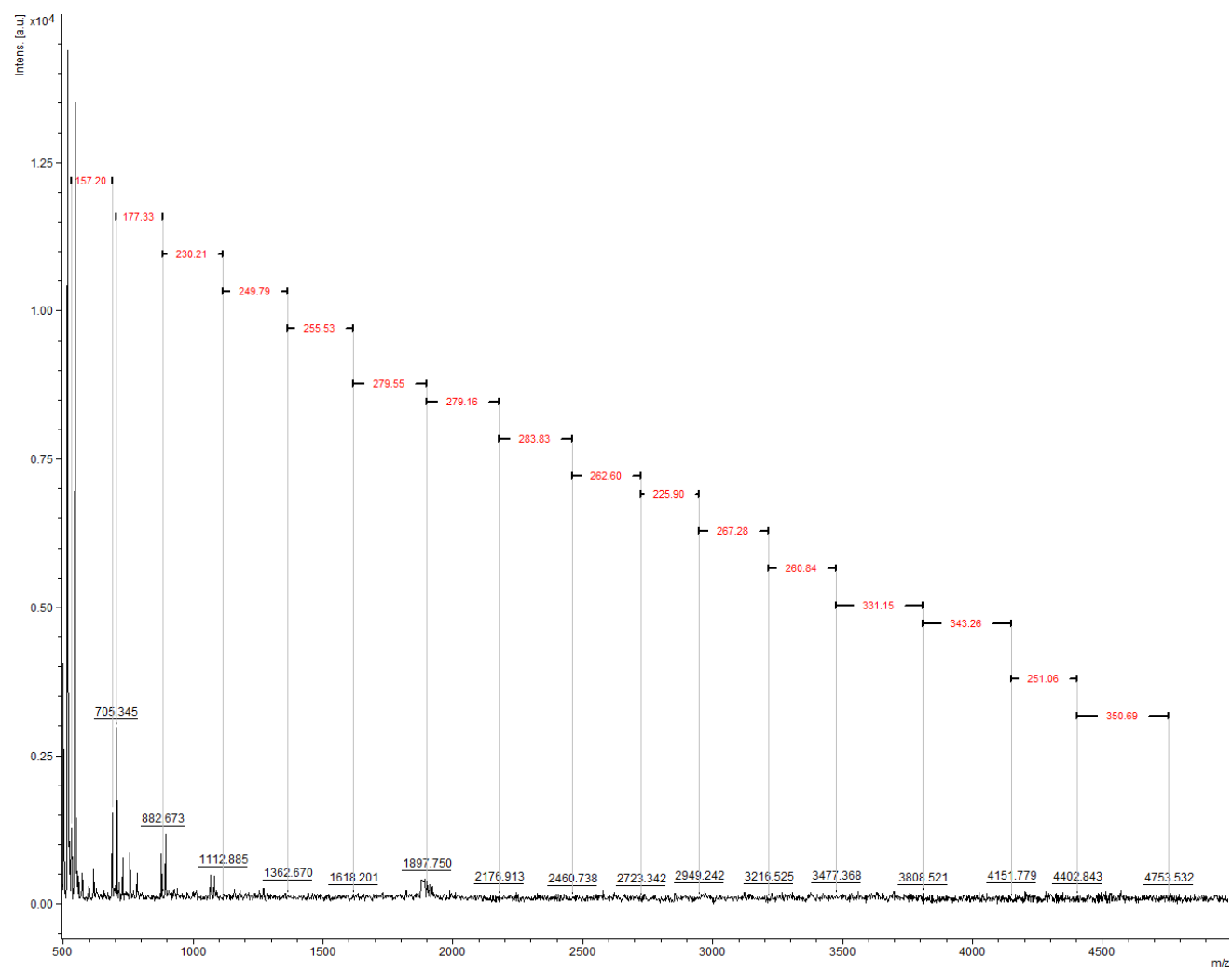


Figura A.0-20. Espectro de MALDI TOF do PBS com glicerol em massa.

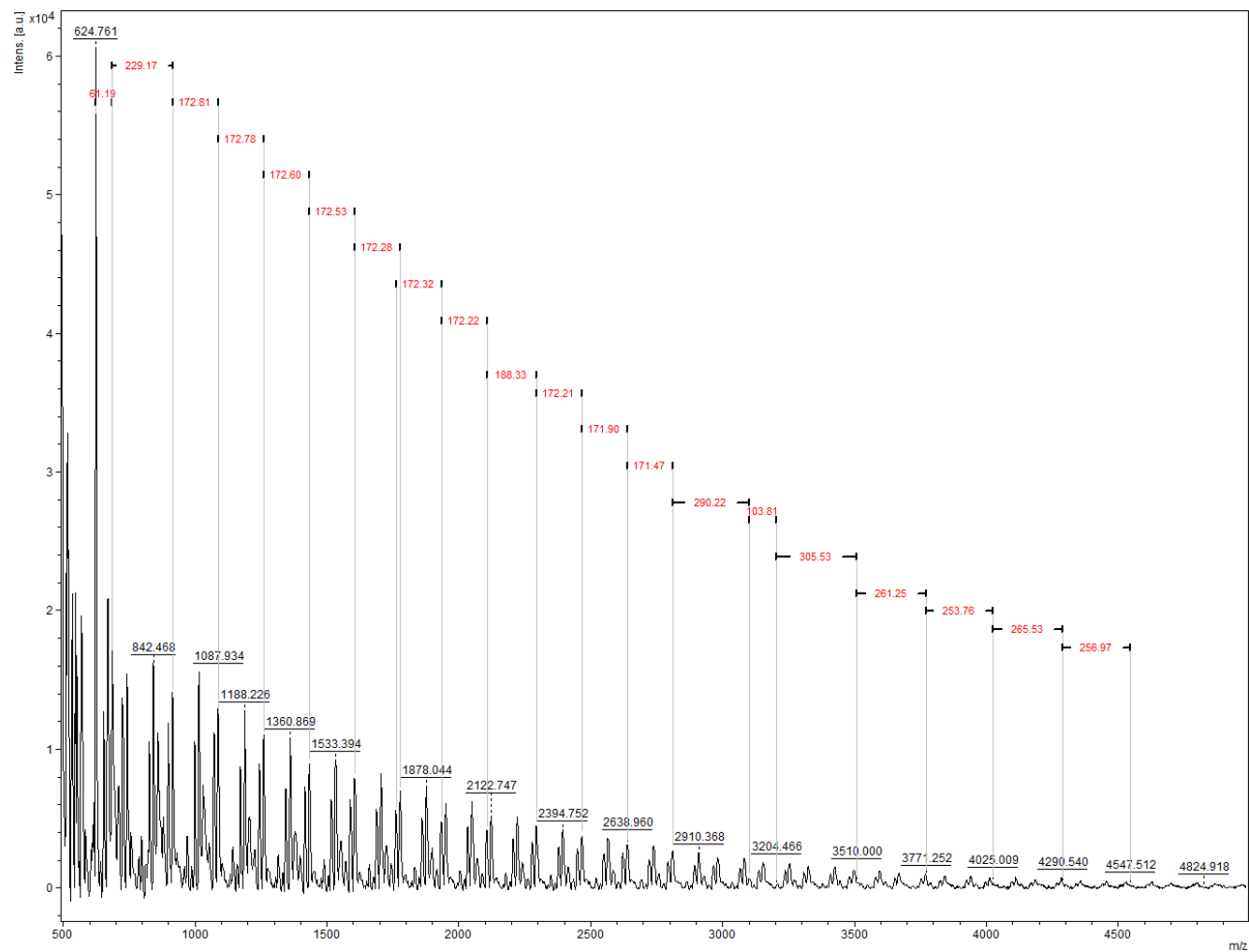


Figura A.0-21. Espectro de MALDI TOF do PDES em massa.

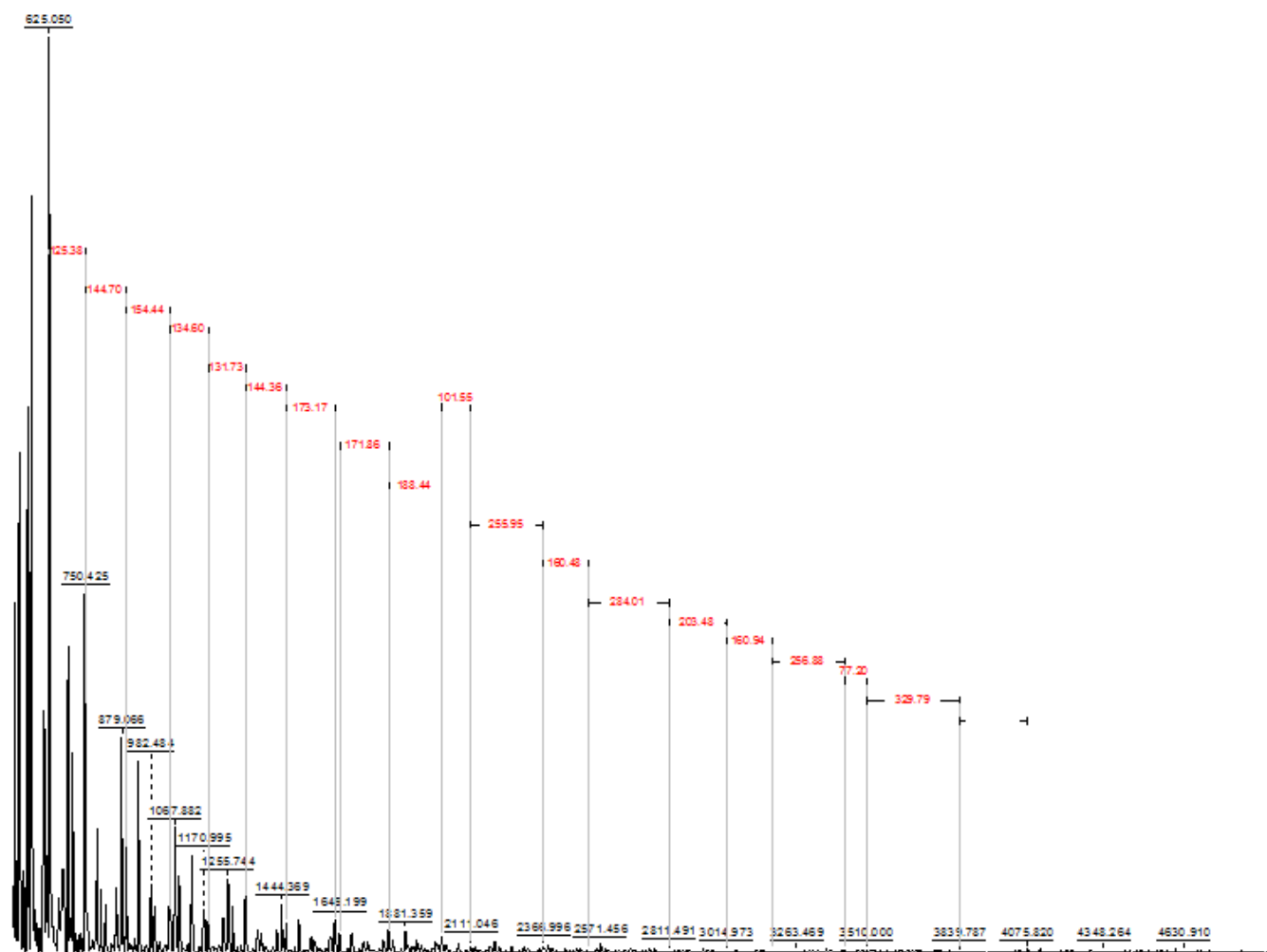


Figura A.0-22. Espectro de MALDI TOF do PDES com glicerol em massa.

APÊNDICE B

Resultados da Análise de FTIR

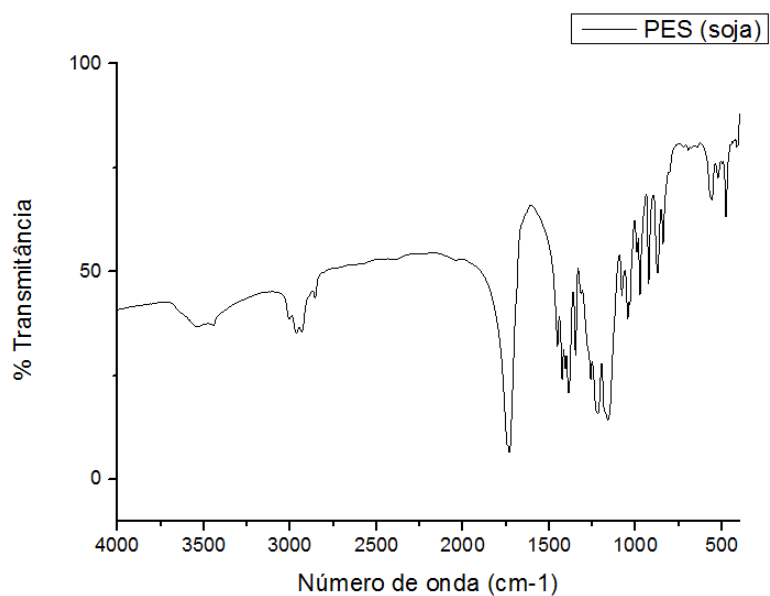


Figura B.0-1. FTIR PES (Soja).

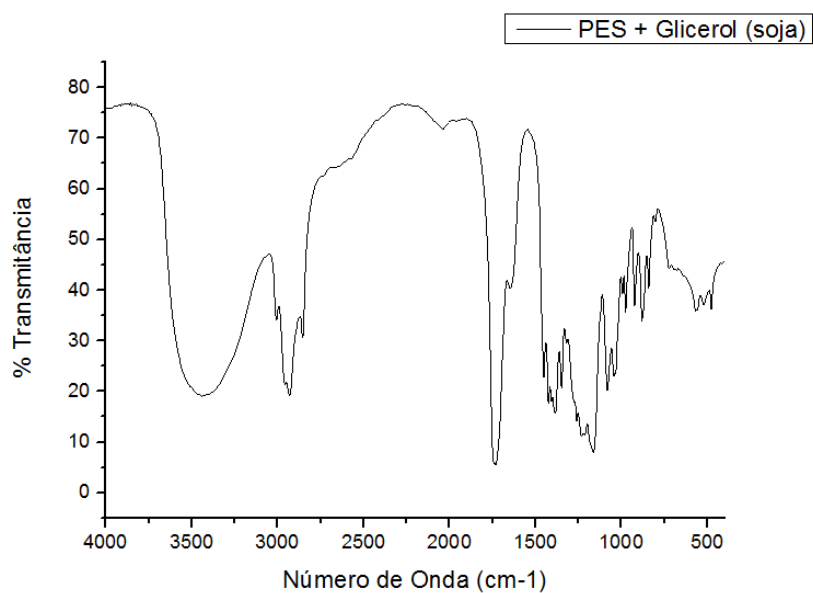


Figura B.0-2. FTIR PES +Glicerol (Soja).

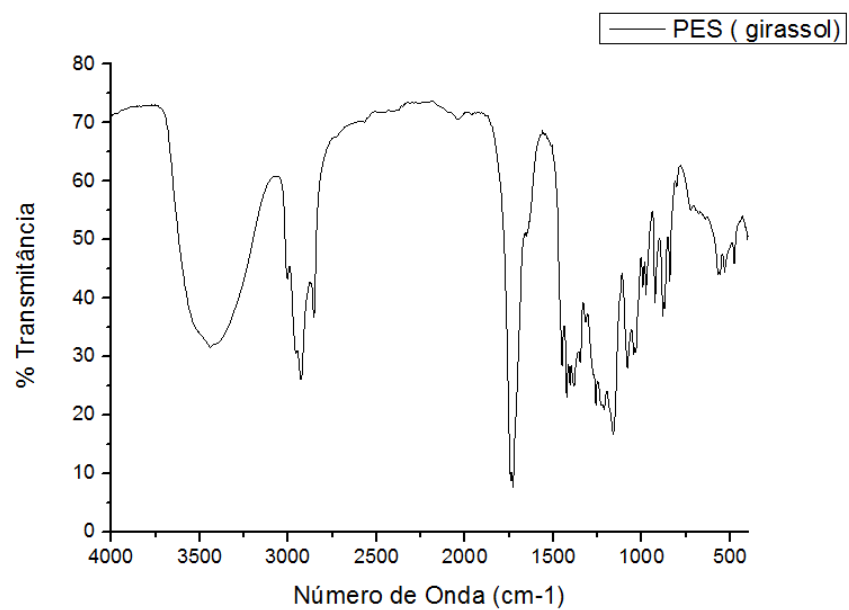


Figura B.0-3. FTIR PES (Girassol).

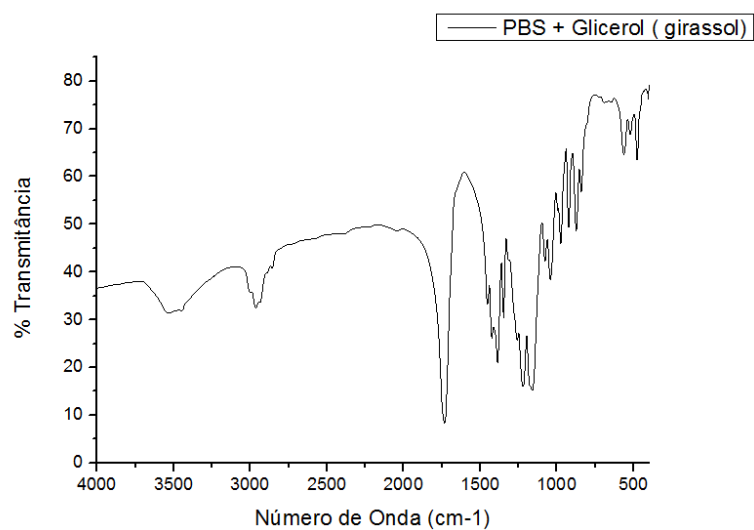


Figura B. 0-4. FTIR PES +Glicerol (Girassol).

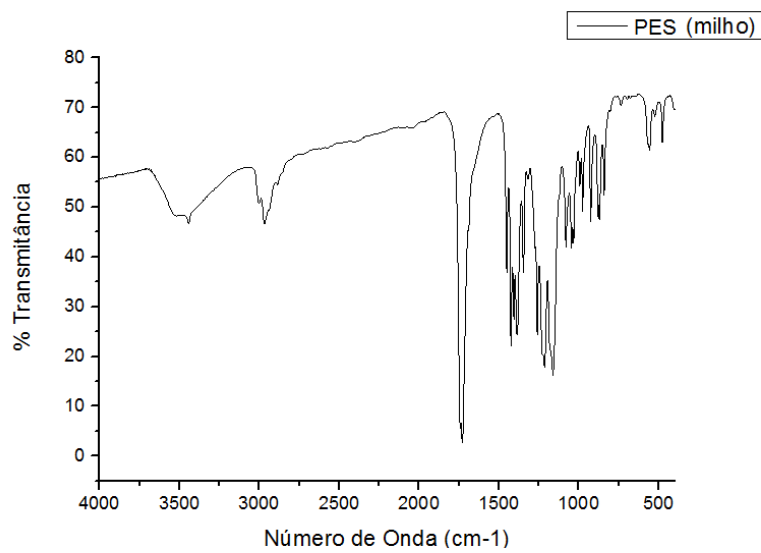


Figura B.0-5. FTIR PES (Milho).

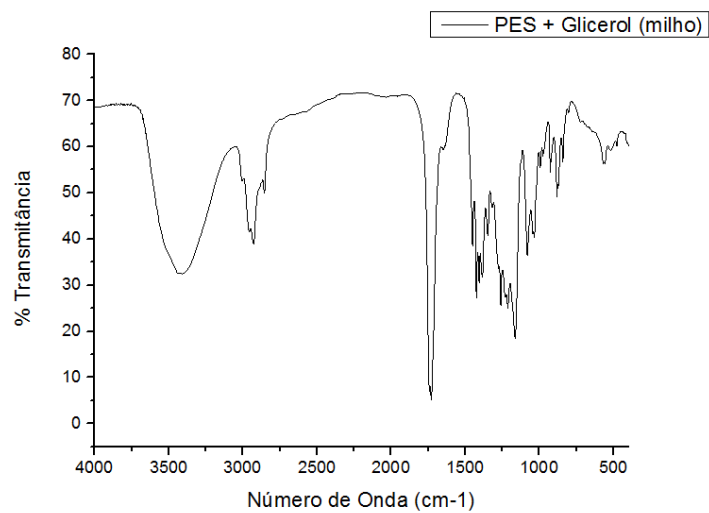


Figura B. 0-6. FTIR PES + Glicerol (Milho).

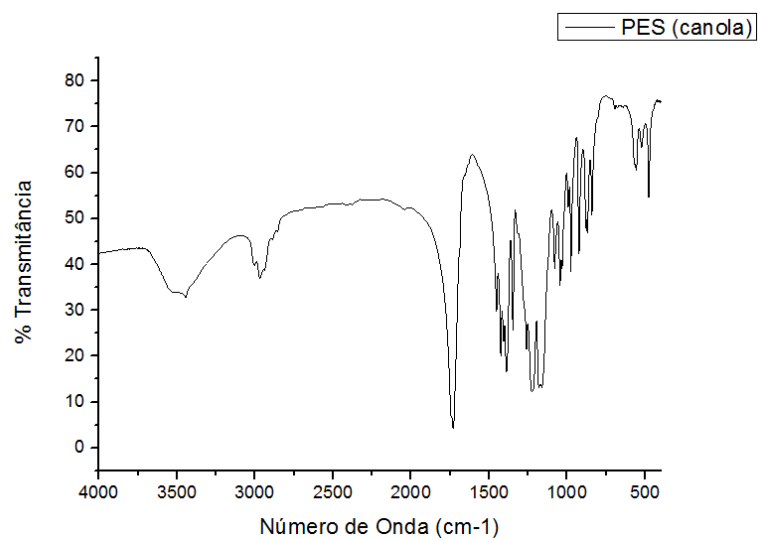


Figura B. 0-7. FTIR PES (Canola).

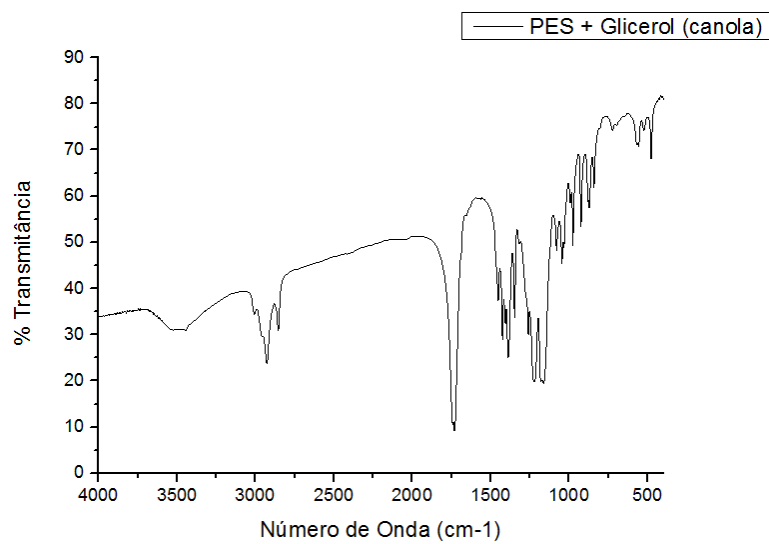


Figura B.0-8. FTIR PES + Glicerol (Canola).

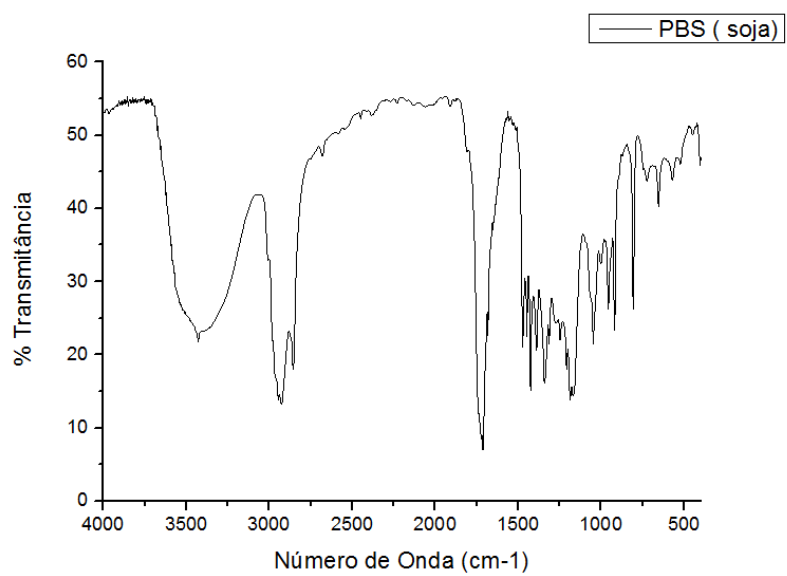


Figura B. 0-9. FTIR PBS (Soja).

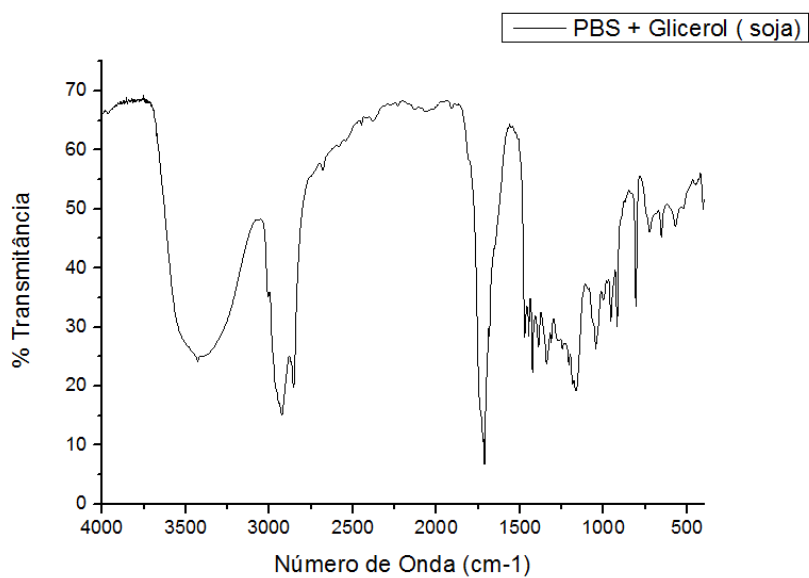


Figura B. 0-10. FTIR PBS + Glicerol (Soja).

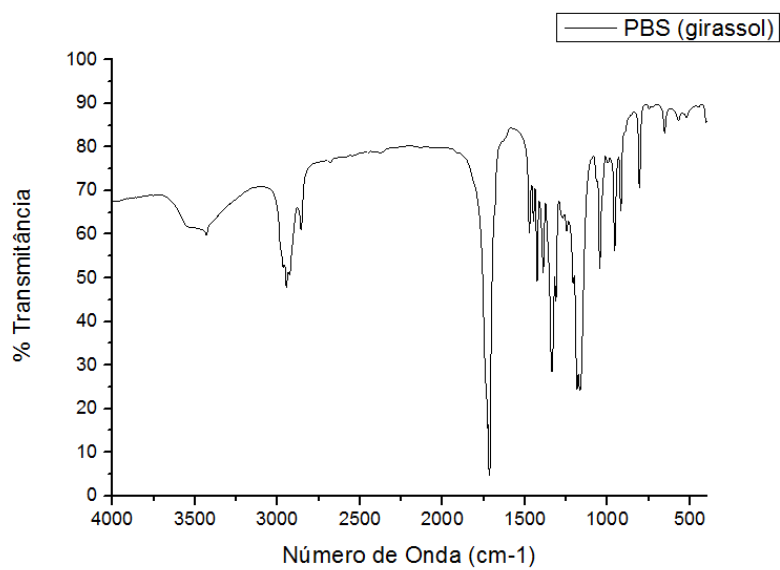


Figura B. 0-11. FTIR PBS (Girassol).

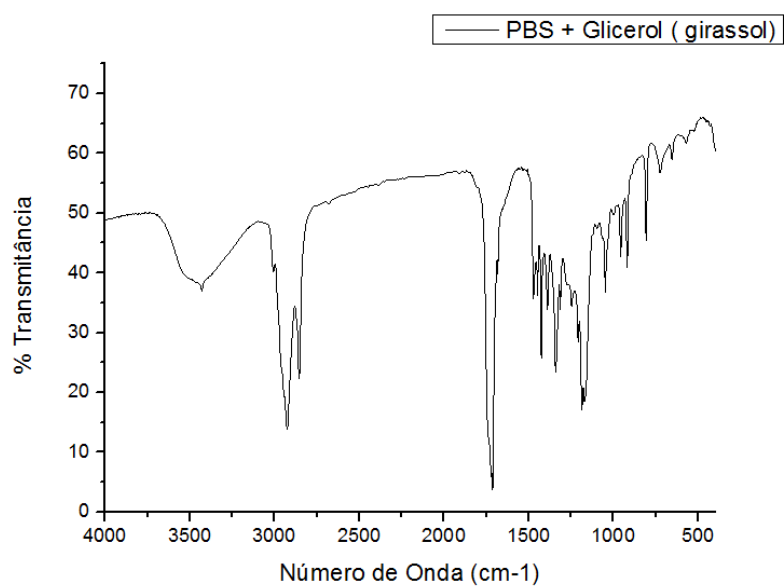


Figura B. 0-12. FTIR PBS +Glicerol (Girassol).

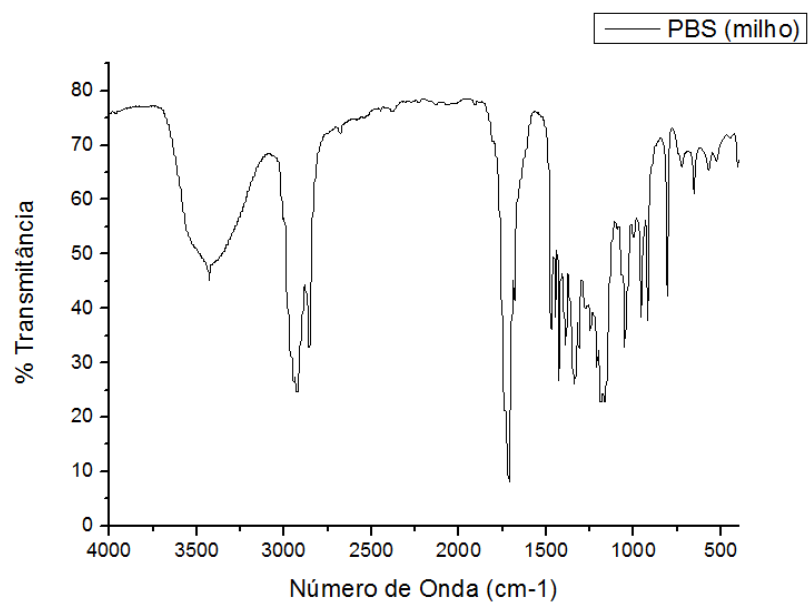


Figura B. 0-13. FTIR PBS (Milho).

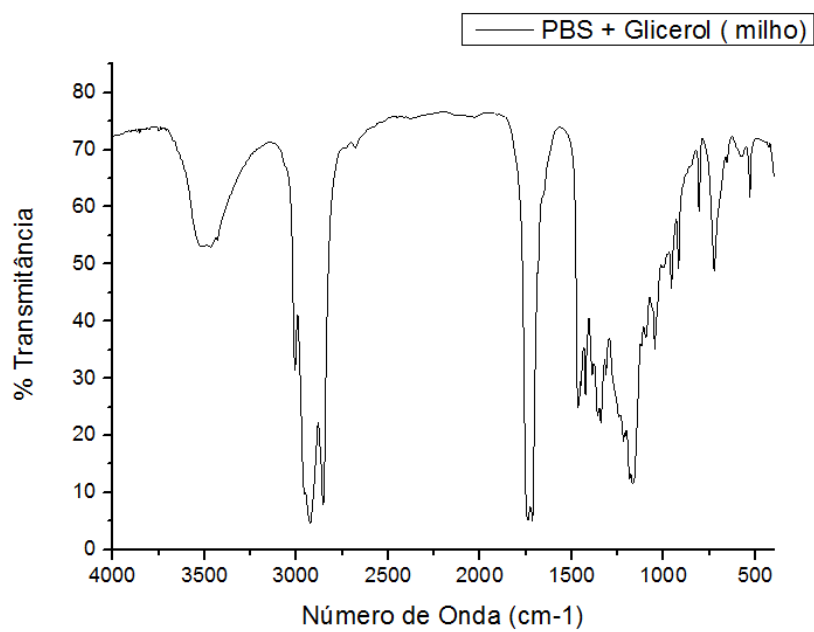


Figura B. 0-14. FTIR PBS + Glicerol (Milho).

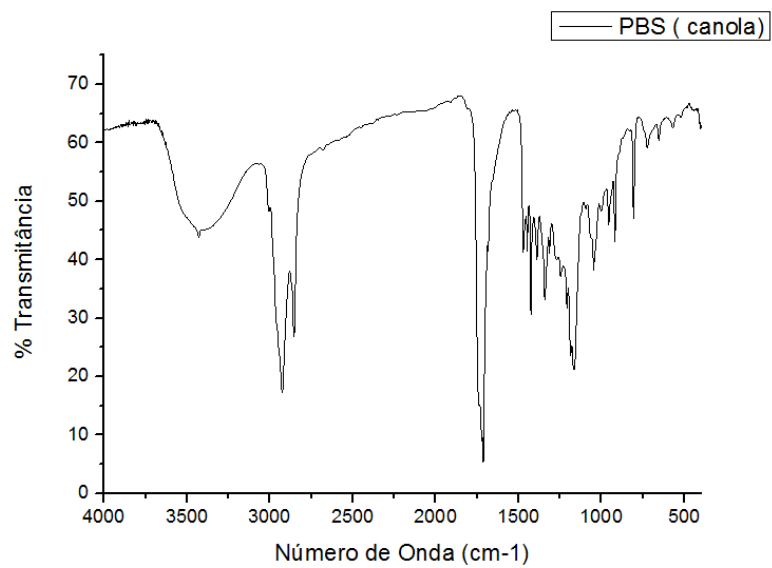


Figura B. 0-15. FTIR PBS (Canola).

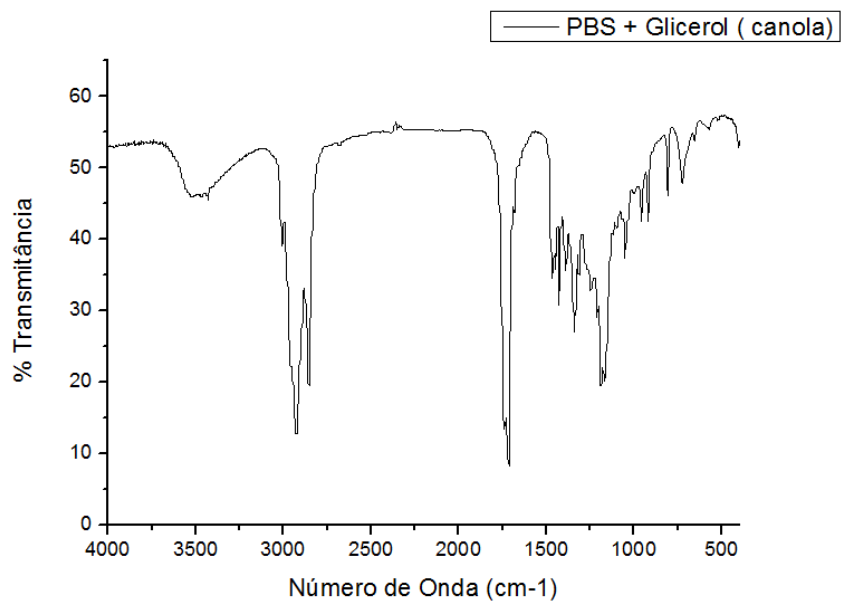


Figura B. 0-16. FTIR PBS + Glicerol (Canola).

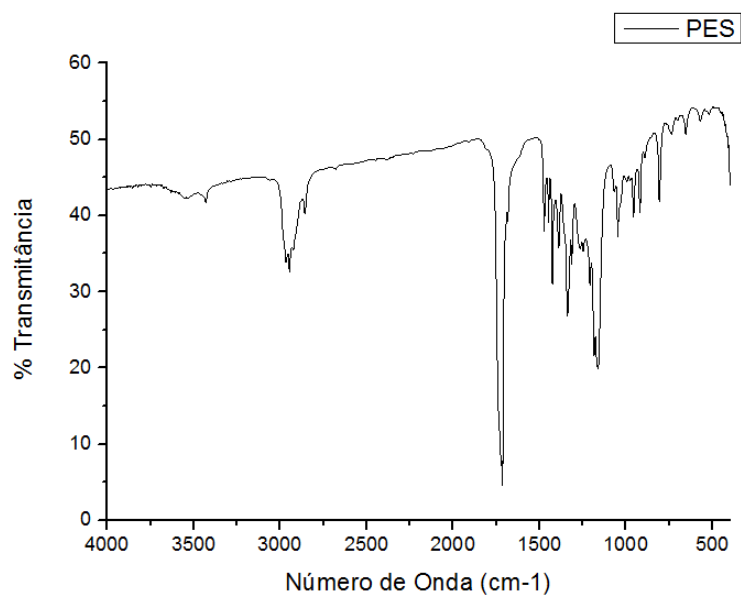


Figura B. 0-17. FTIR PES (Massa).

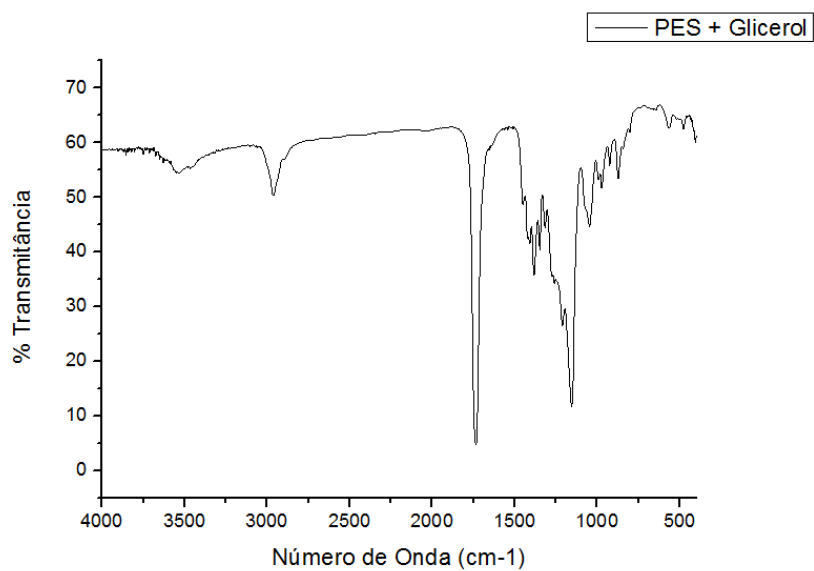


Figura B. 0-18. FTIR PES + Glicerol (Massa).

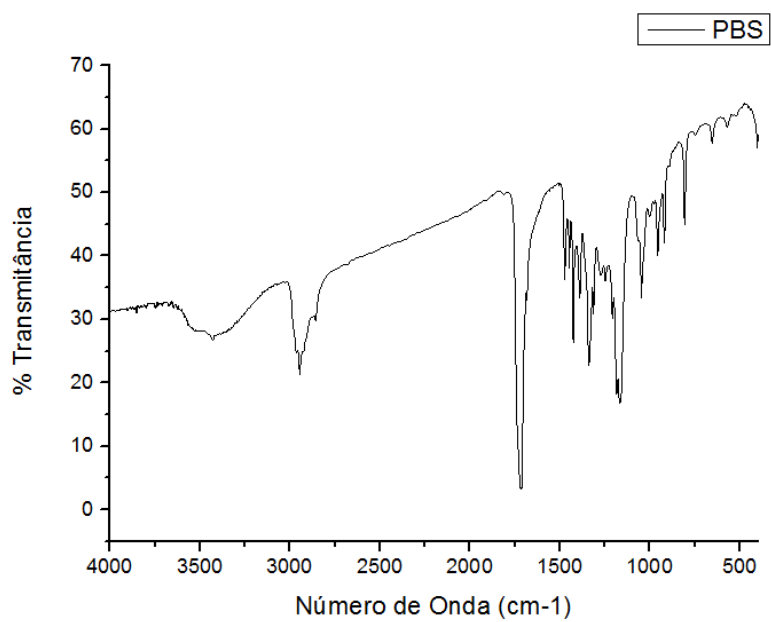


Figura B. 0-19. FTIR PBS (Massa).

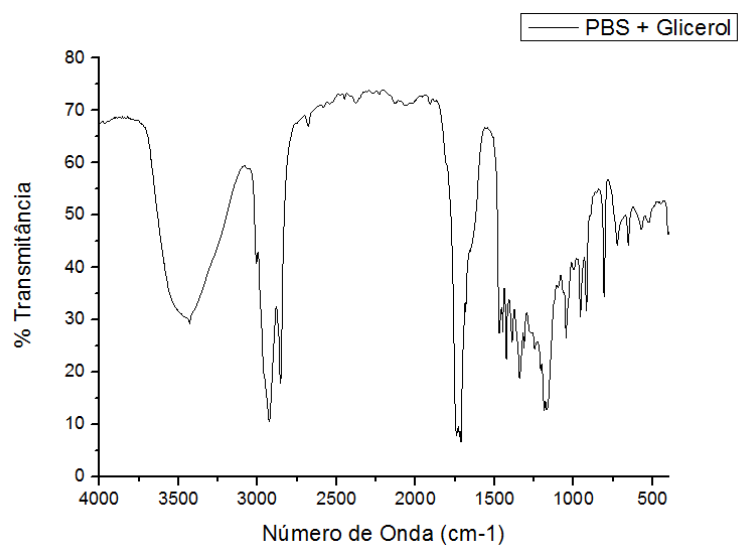


Figura B. 0-20. FTIR PBS + Glicerol (Massa).

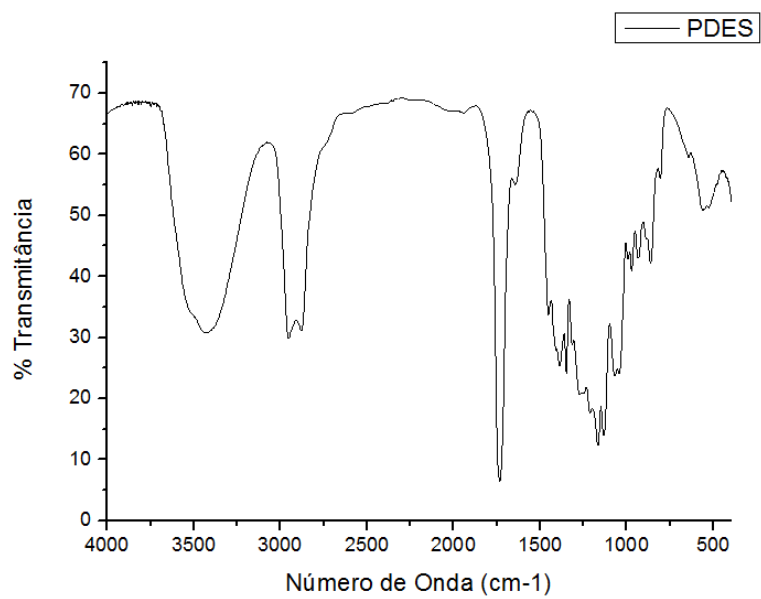


Figura B. 0-21. FTIR PDES (Massa).

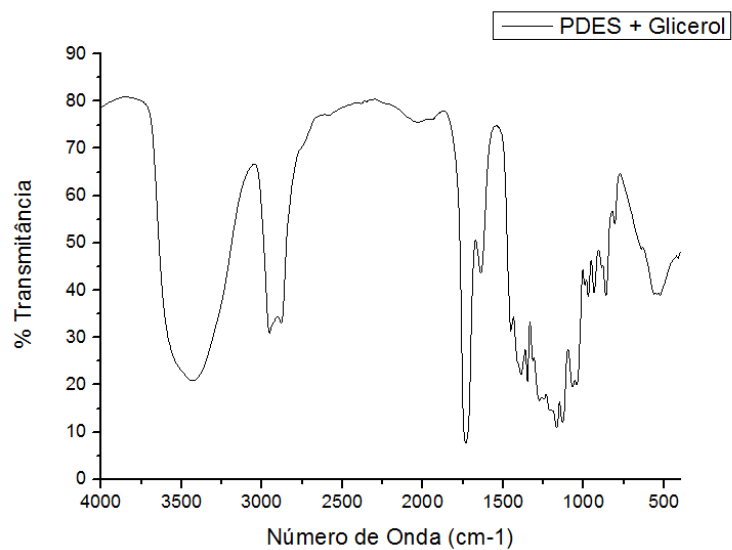


Figura B. 0-22. FTIR PDES + Glicerol (Massa).

APÊNDICE C

Resultados da Análise de MEV

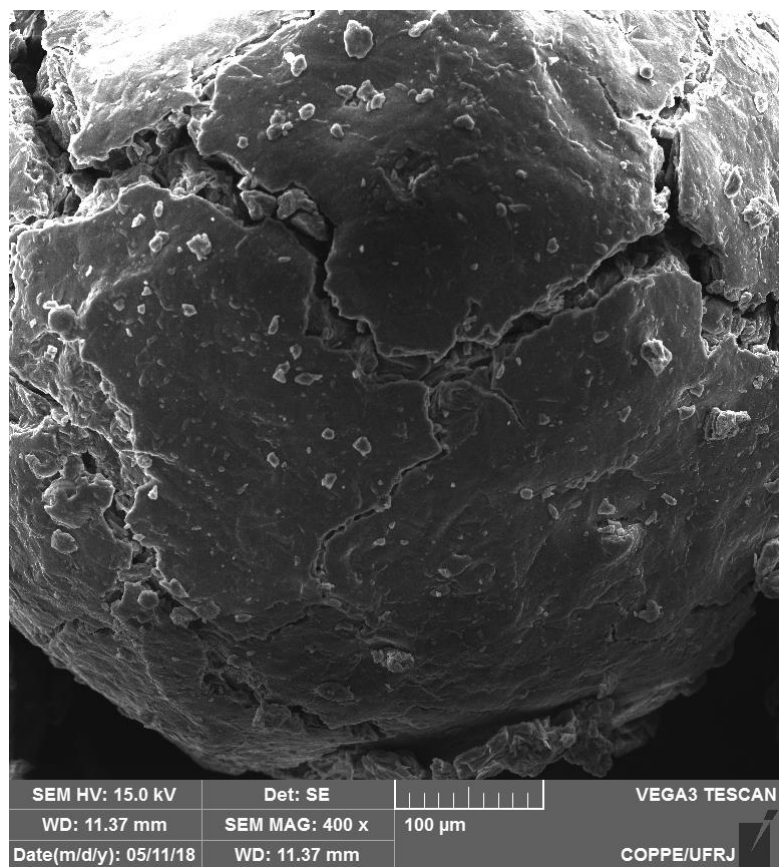


Figura C.0-1. Micrografia do PES (soja).

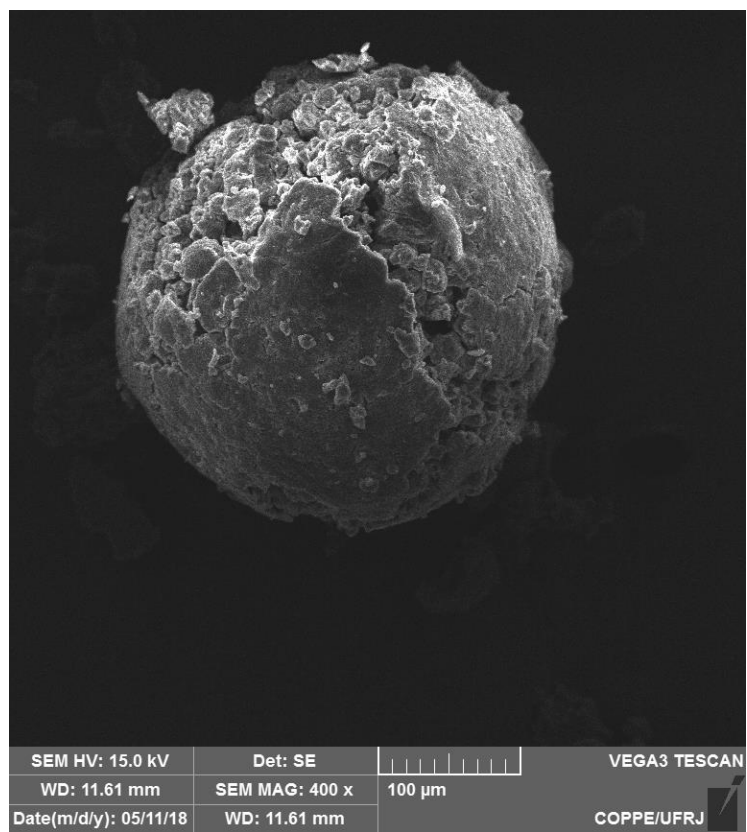


Figura C.0-2. Micrografia do PES com glicerol (soja).

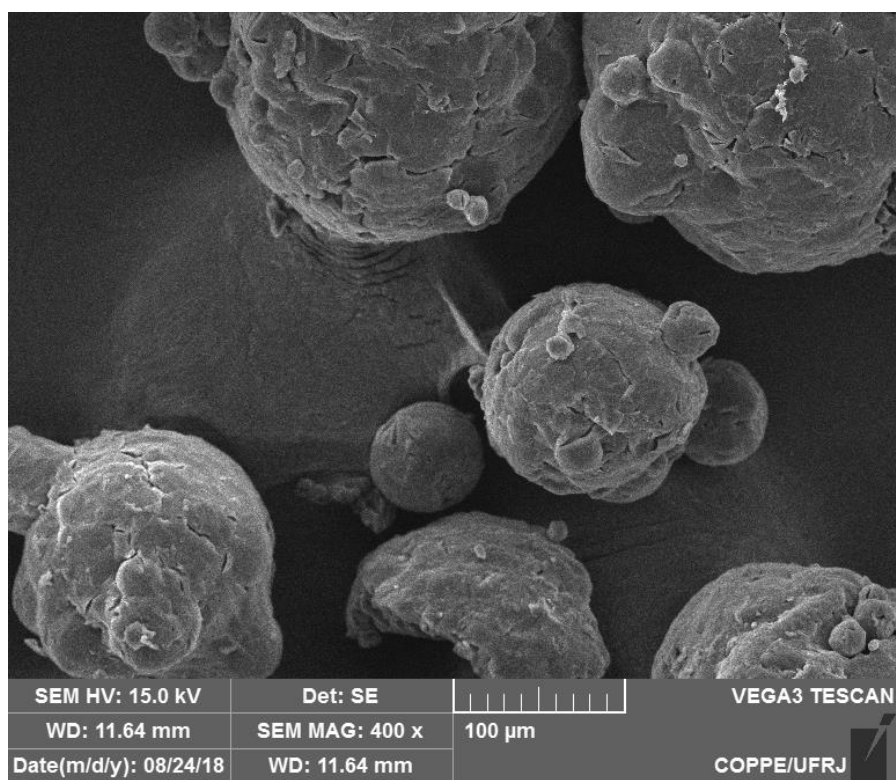


Figura C.0-3. Micrografia do PES (canola).

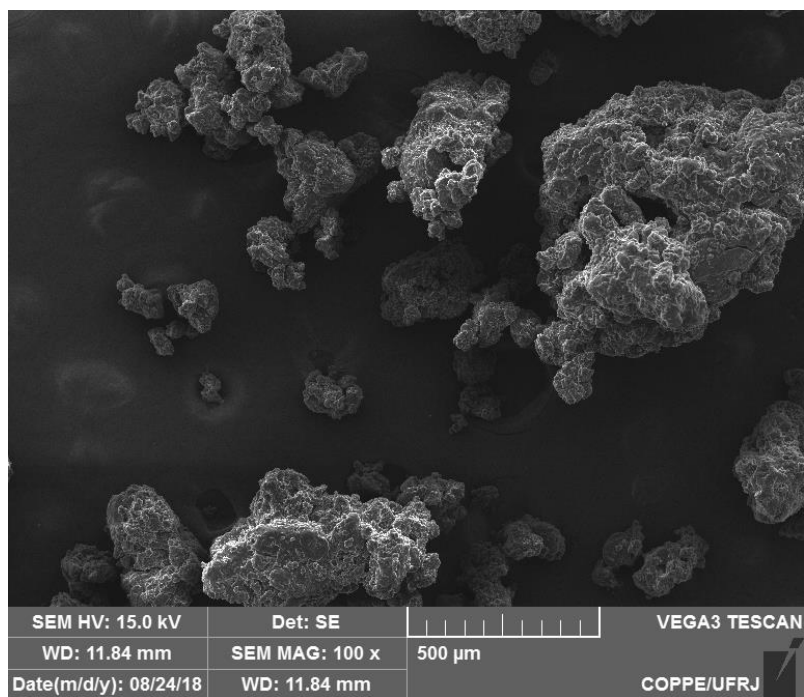


Figura C.0-4. Micrografia do PES com glicerol (canola).

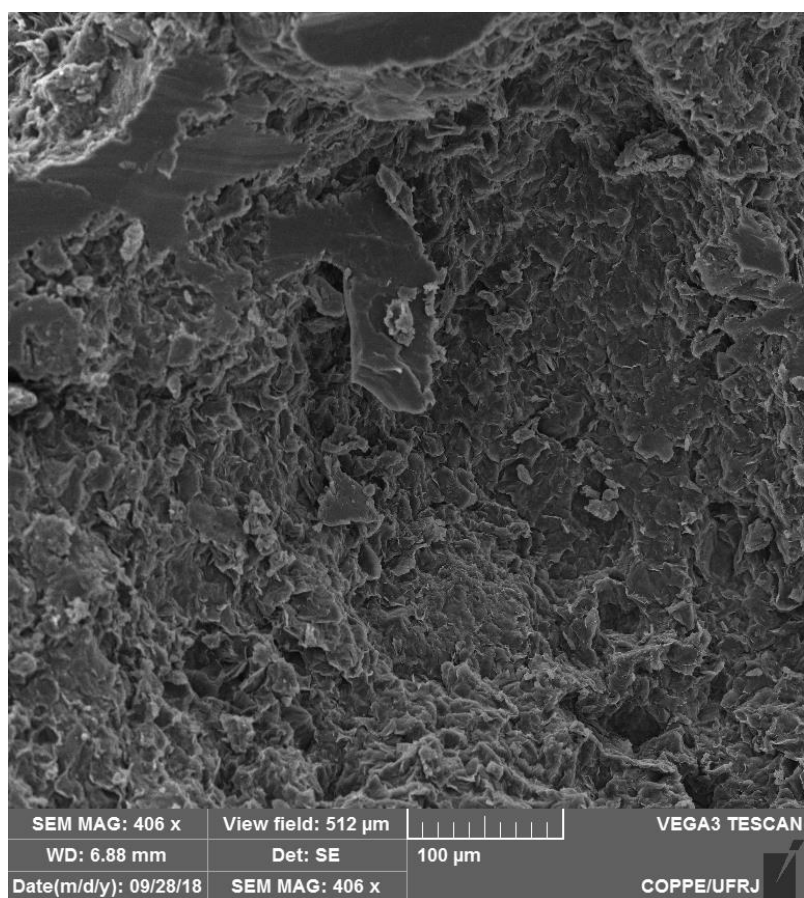


Figura C.0-5. Micrografia do PES (milho).

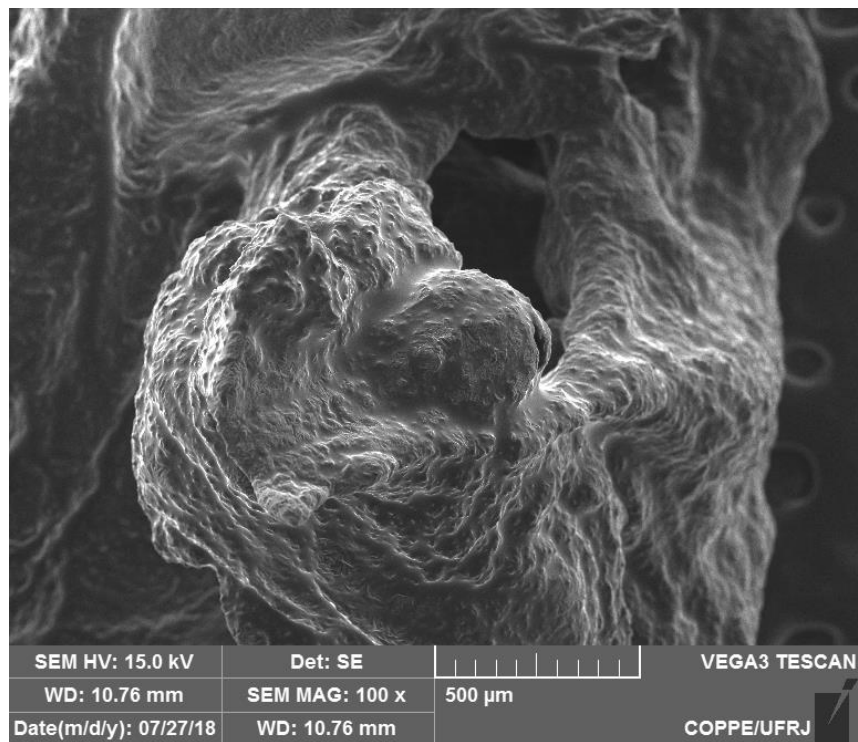


Figura C.0-6. Micrografia do PES com glicerol (milho).

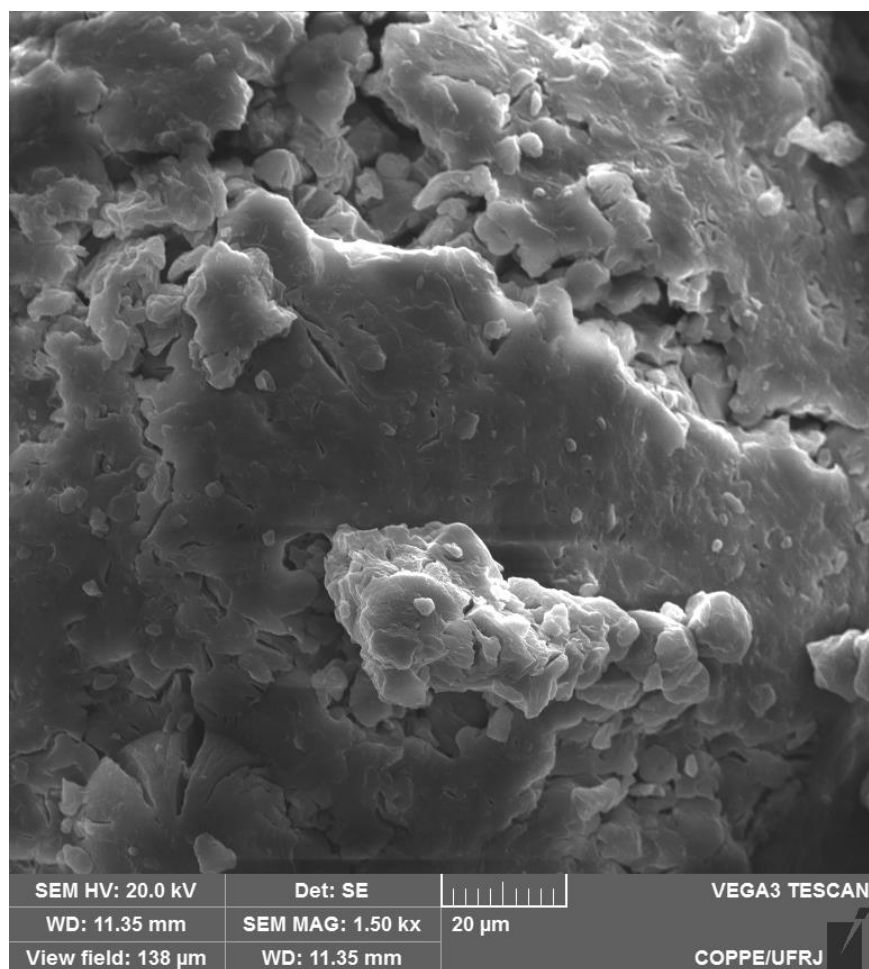


Figura C.0-7. Micrografia do PES (girassol).

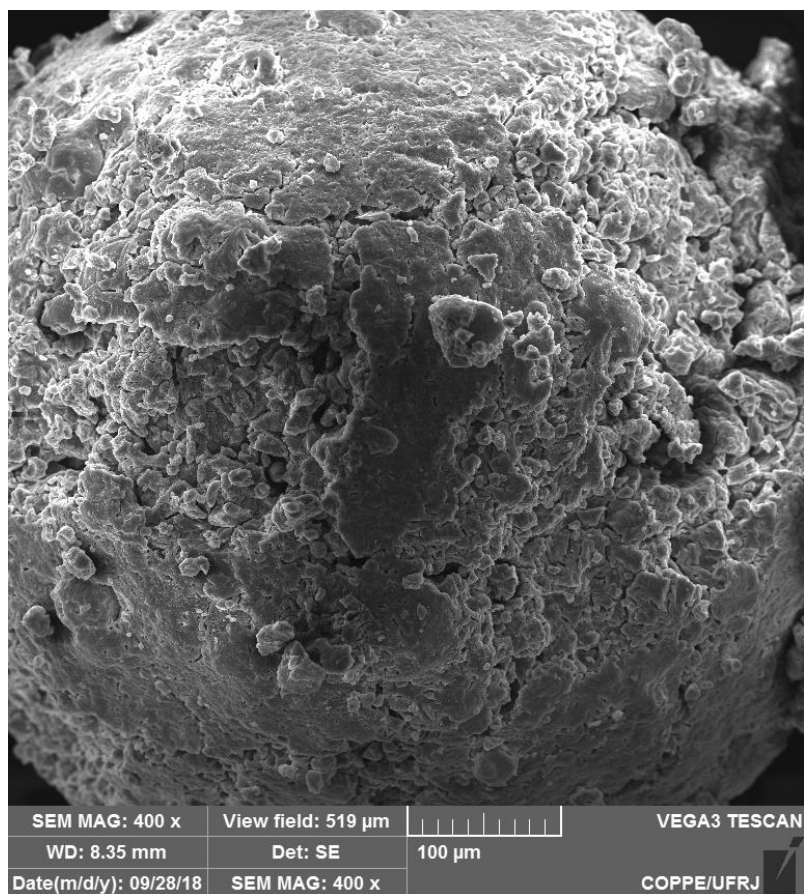


Figura C.0-8. Micrografia do PES com glicerol (girassol).

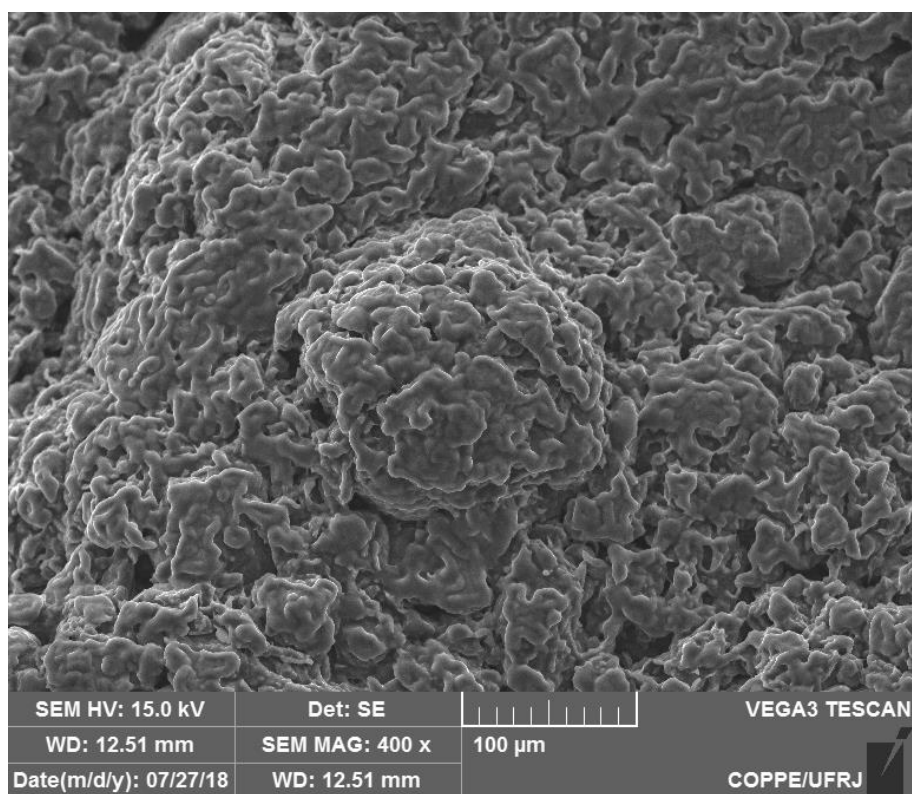


Figura C.0-9. Micrografia do PBS (soja).

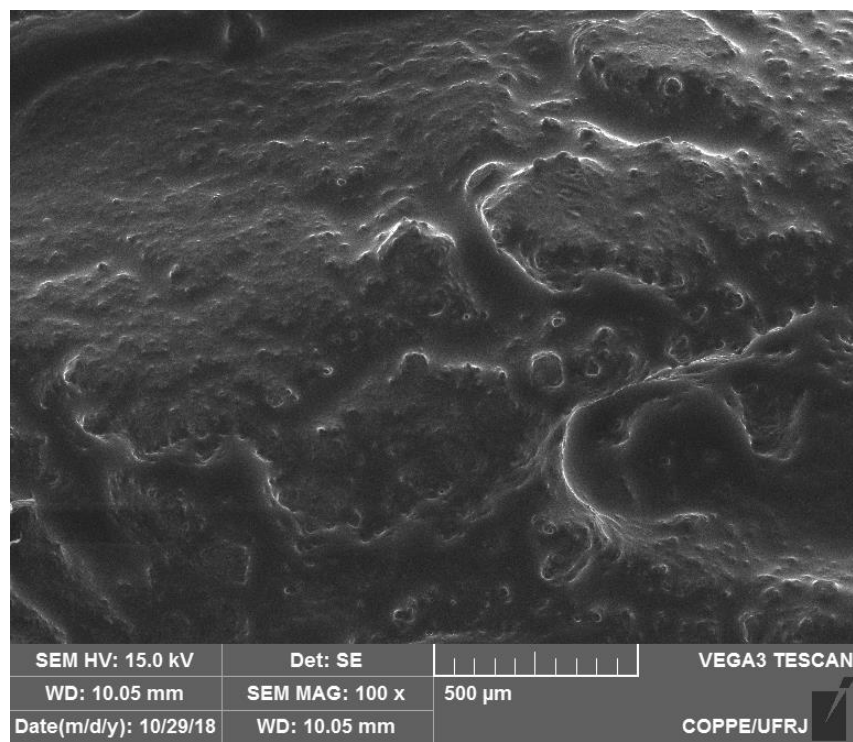


Figura C.0-10. Micrografia do PBS com glicerol (soja).

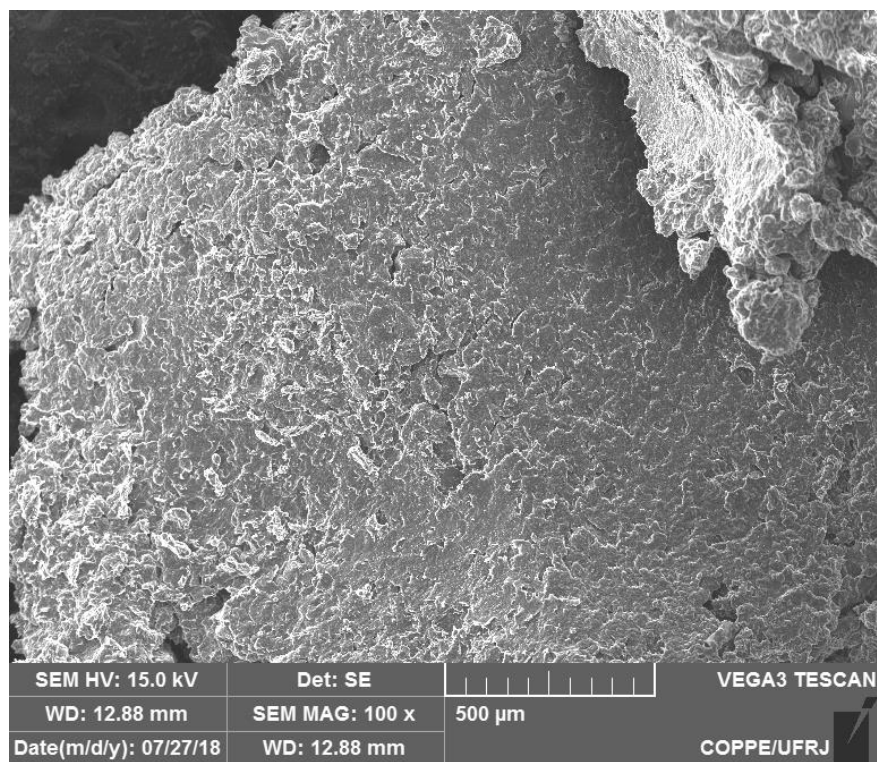


Figura C.0-11. Micrografia do PBS (milho).

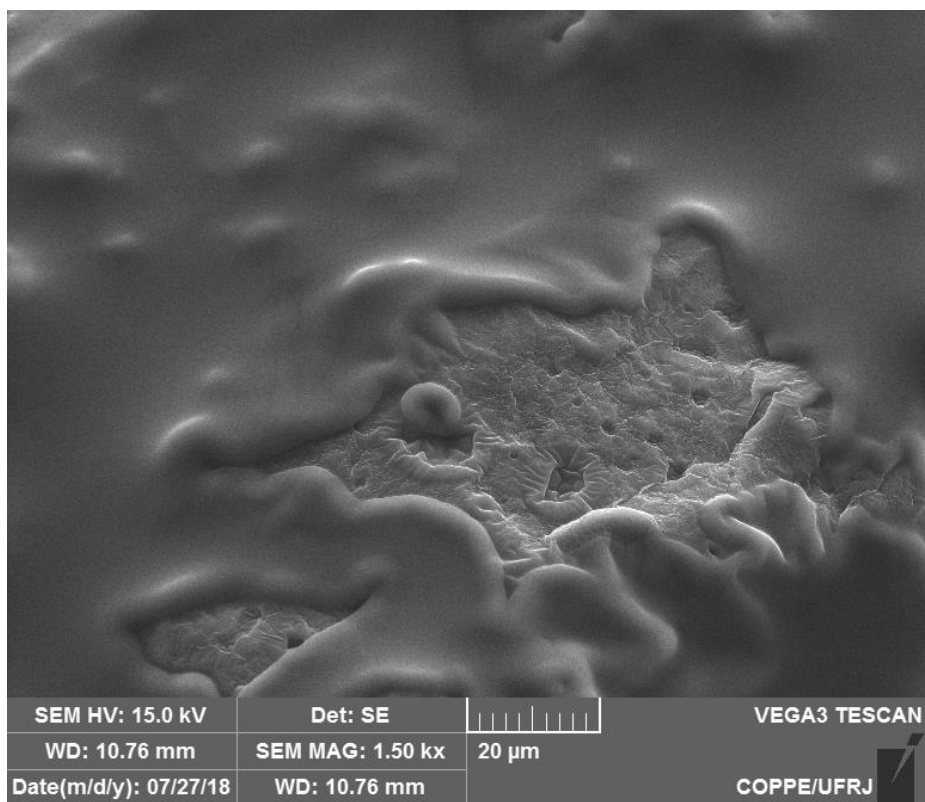


Figura C.0-12. Micrografia do PBS com glicerol (milho).

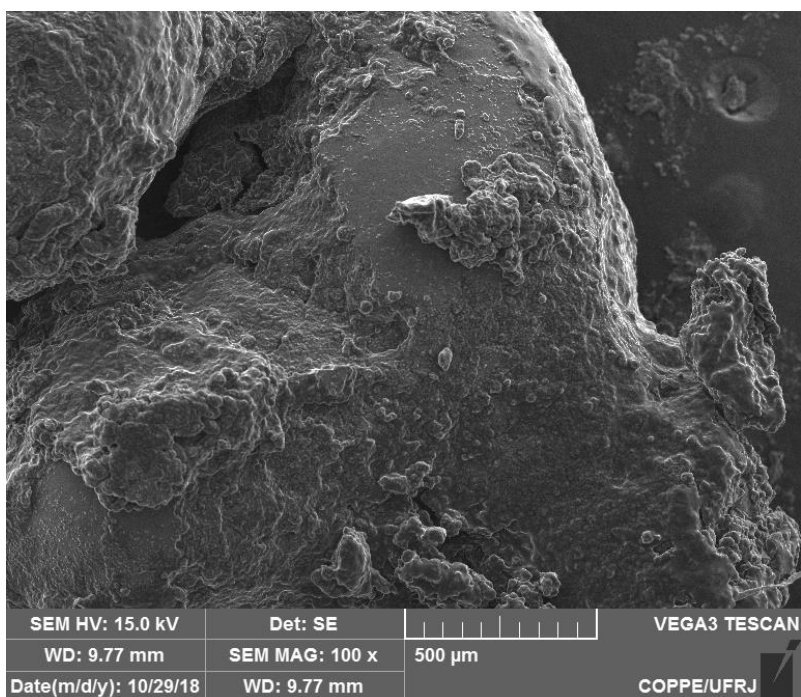


Figura C.0-13. Micrografia do PBS (canola).

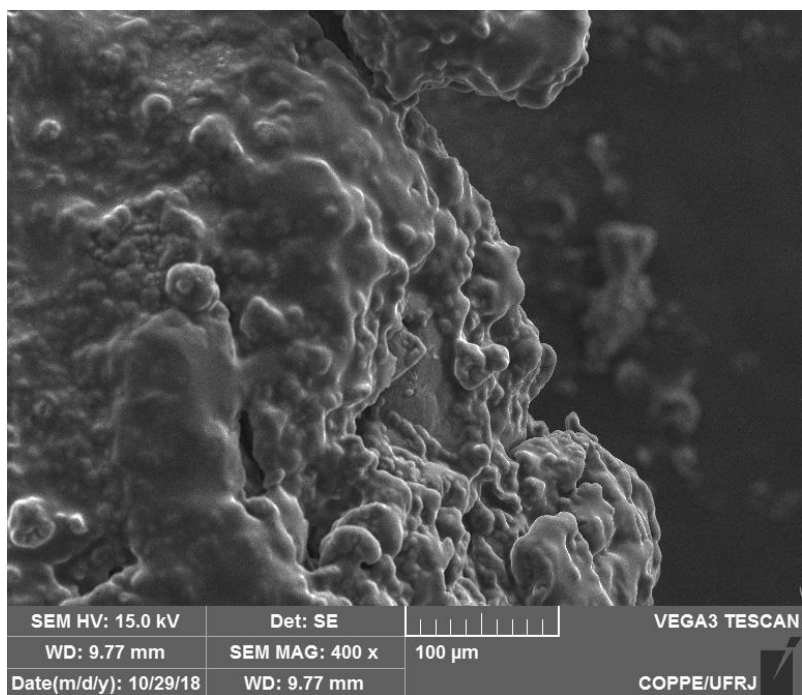


Figura C.0-14. Micrografia do PBS com glicerol (canola).

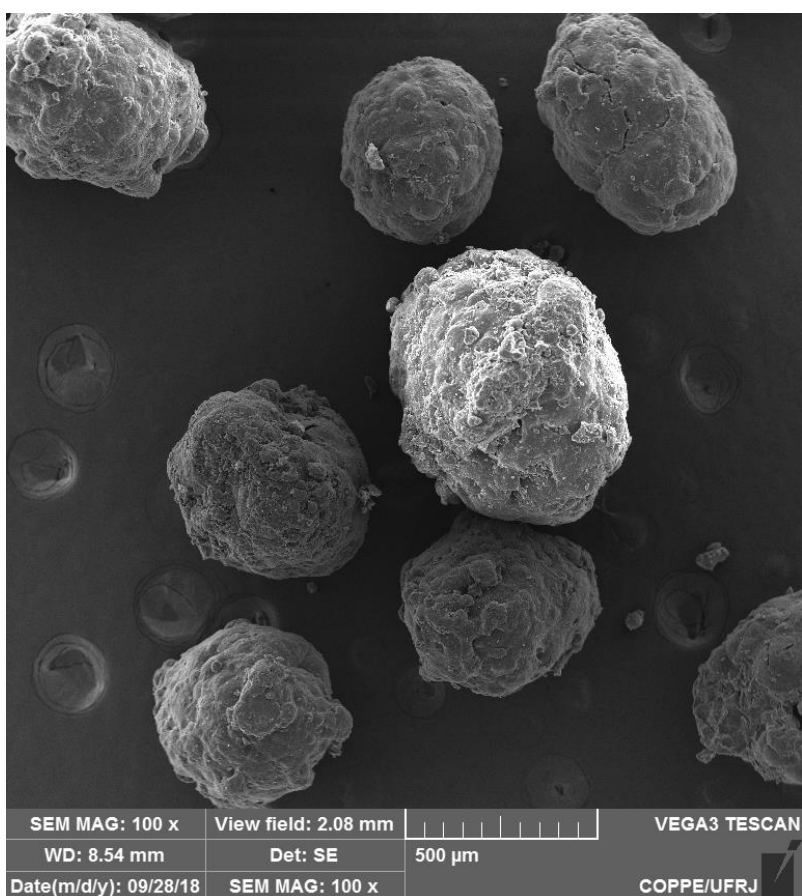


Figura C.0-15. Micrografia do PBS (girassol).

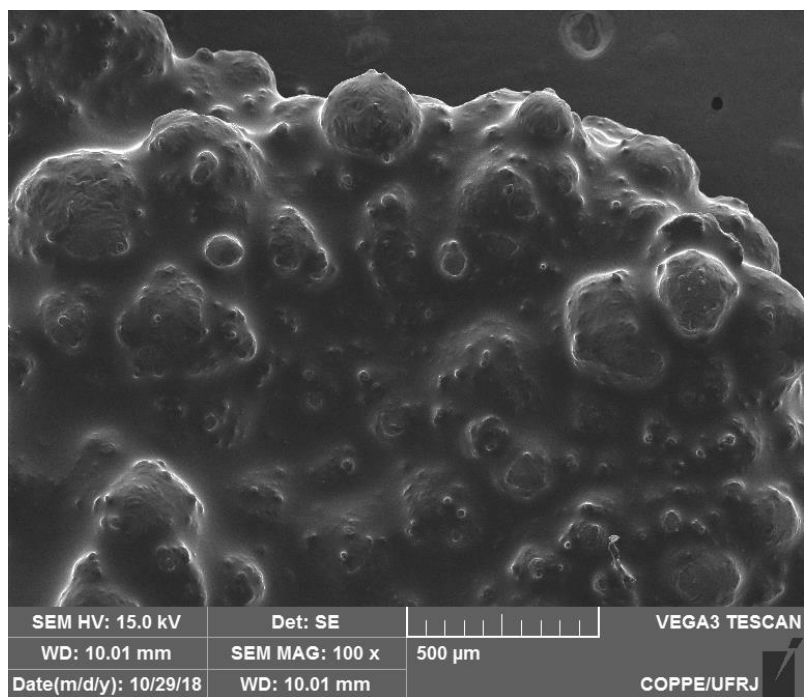


Figura C.0-16. Micrografia do PBS com glicerol (girassol).

APÊNDICE D

Resultados da análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

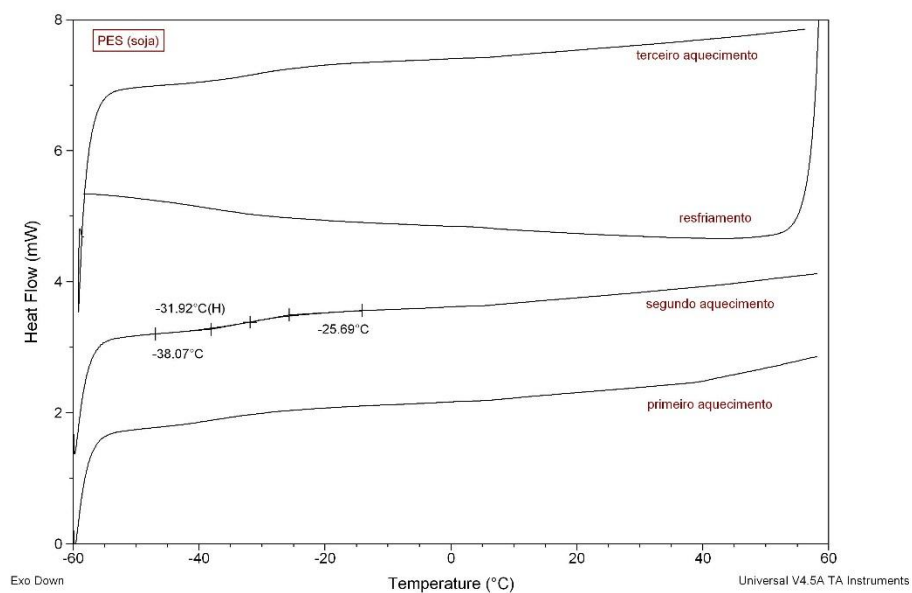


Figura D.0-1. DSC do PES com SOJA

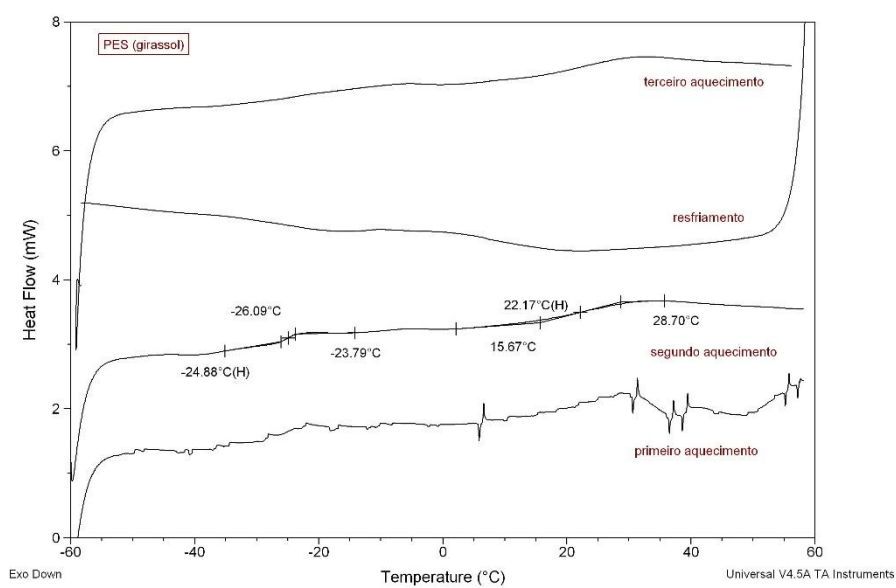


Figura D. 0-2. DSC do PES com GIRASSOL

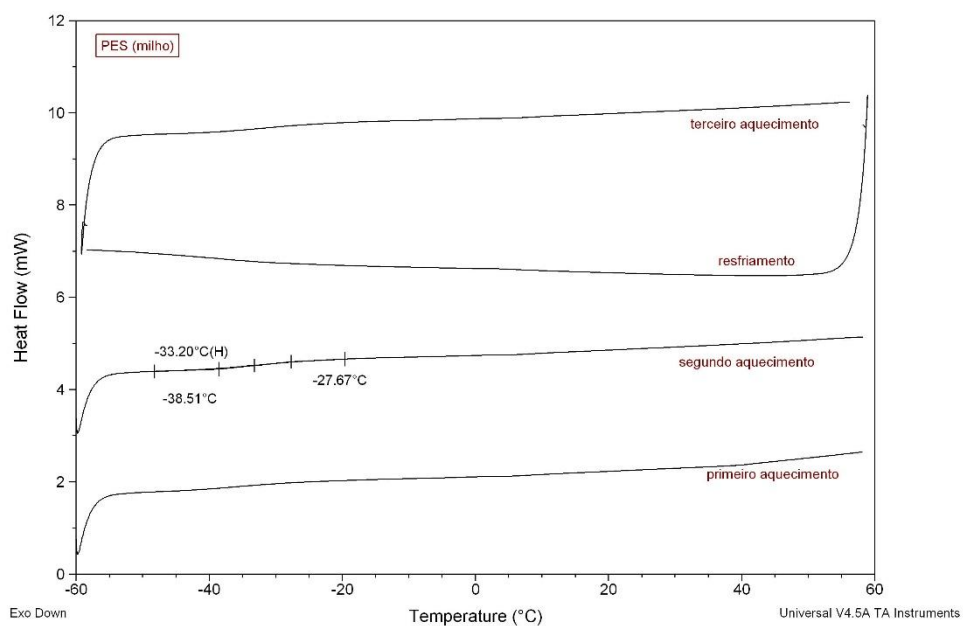


Figura D.0-3. DSC do PES com MILHO

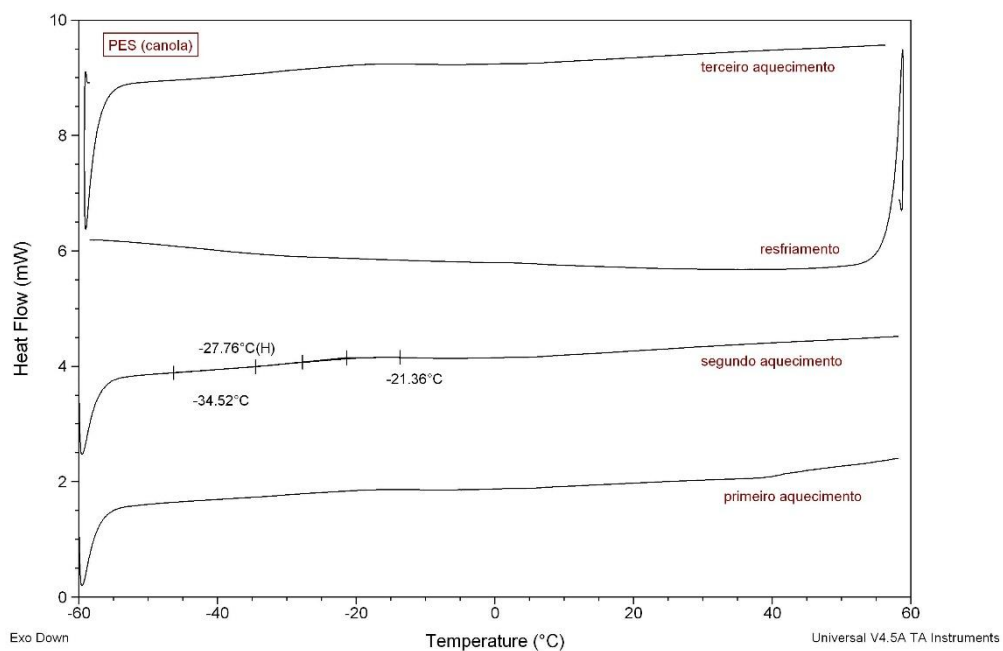


Figura D.0-4. DSC do PES com CANOLA

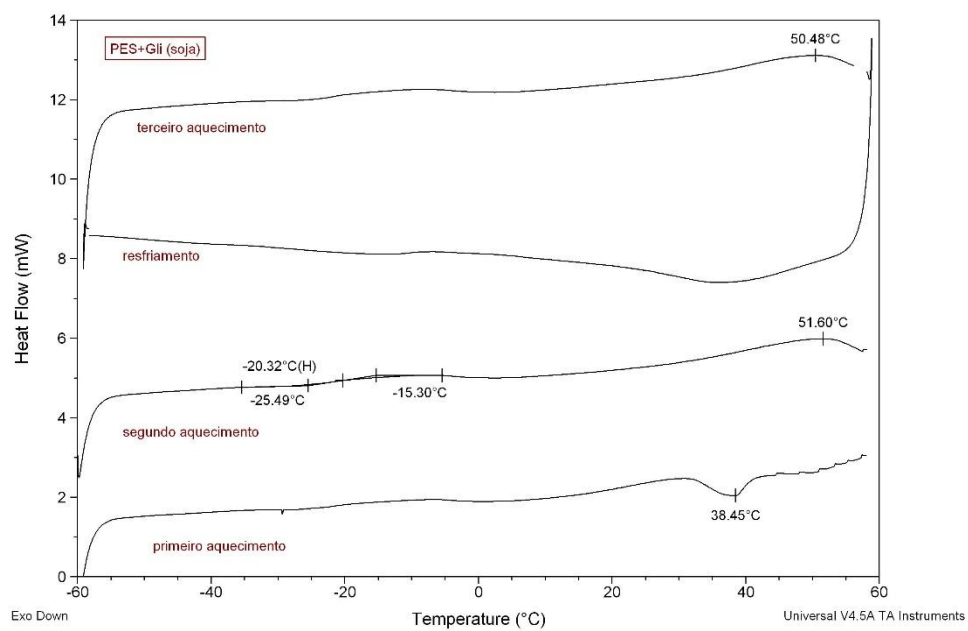


Figura D.0-5. DSC do PES com glicerol com SOJA

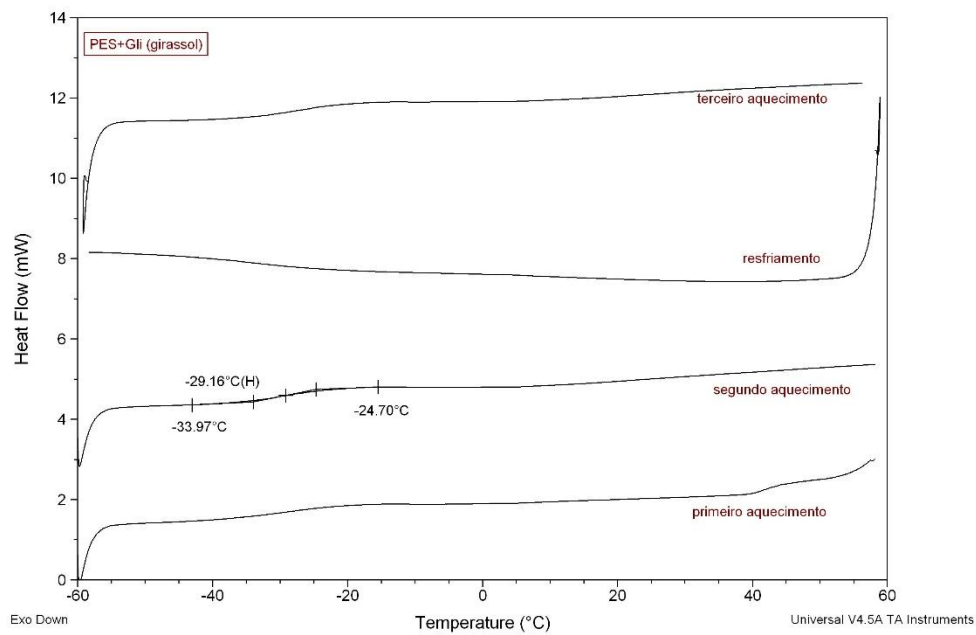


Figura D.0-6. DSC do PES com glicerol com GIRASSOL

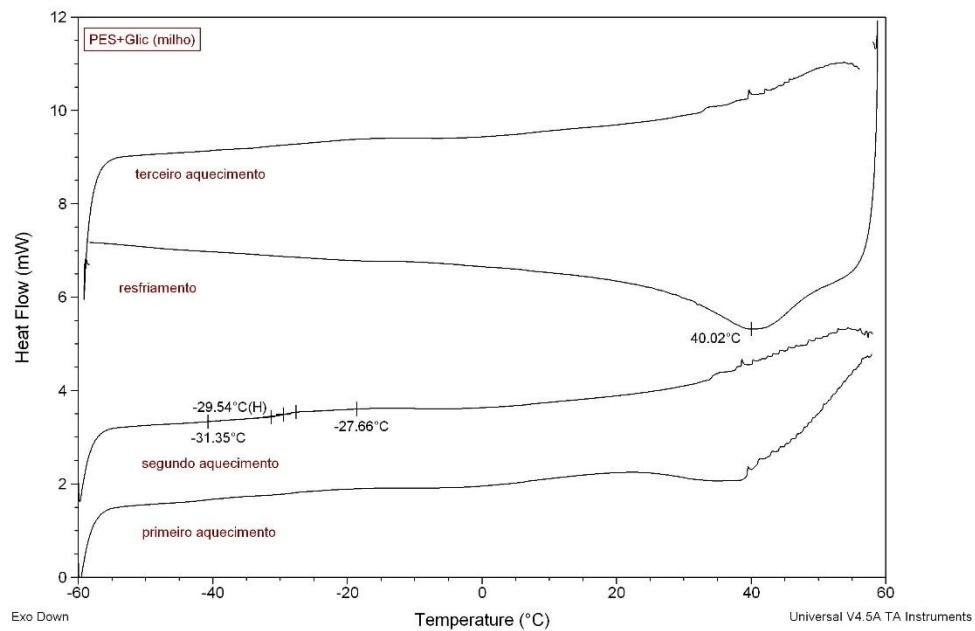


Figura D.0-7. DSC do PES com glicerol com MILHO

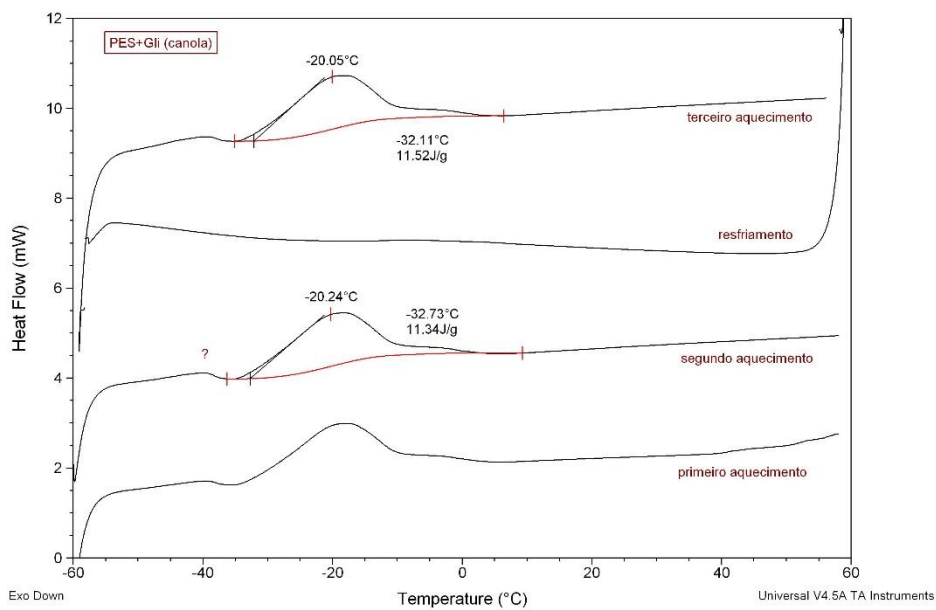


Figura D.0-8. DSC do PES com glicerol com CANOLA

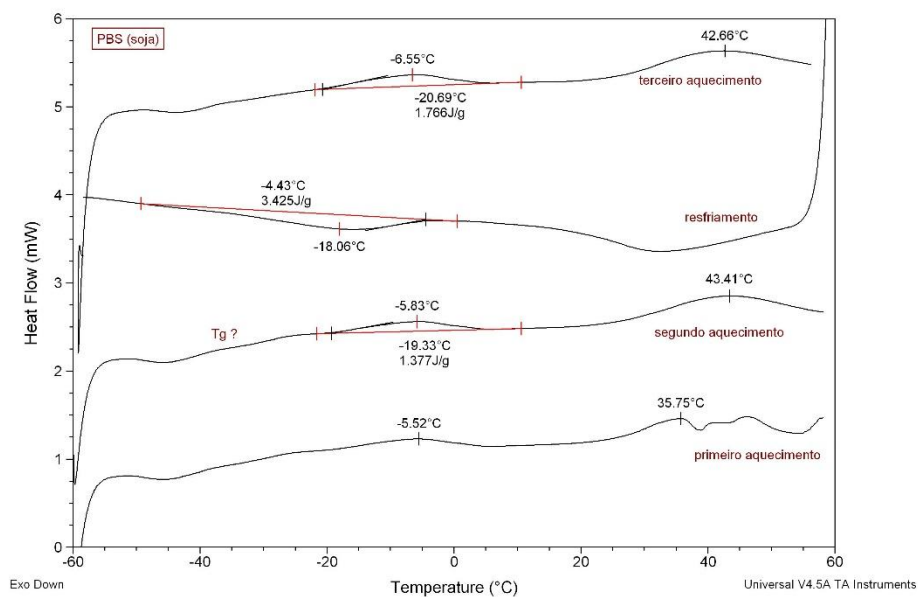


Figura D.0-9. DSC do PBS com SOJA

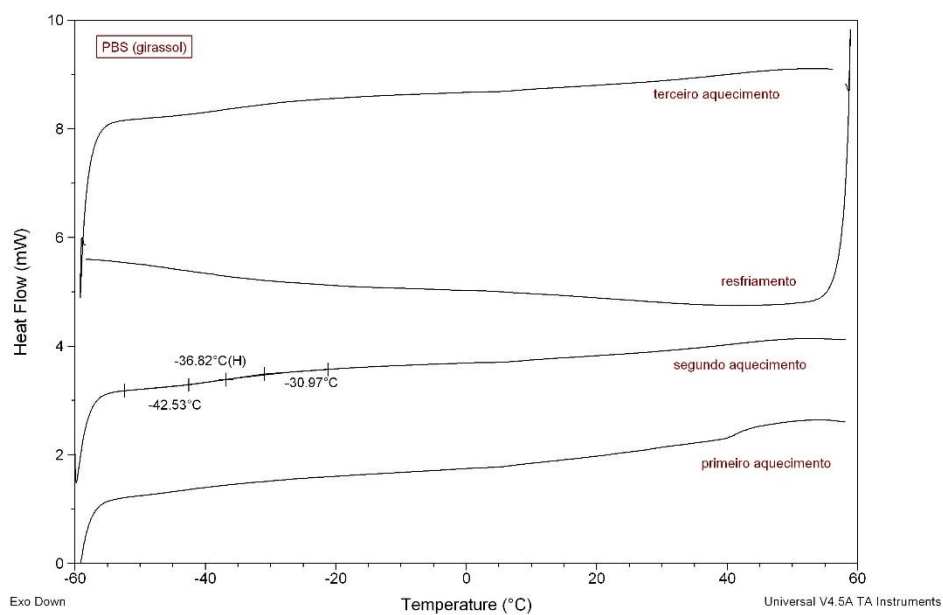


Figura D.0-10. DSC do PBS com GIRASSOL

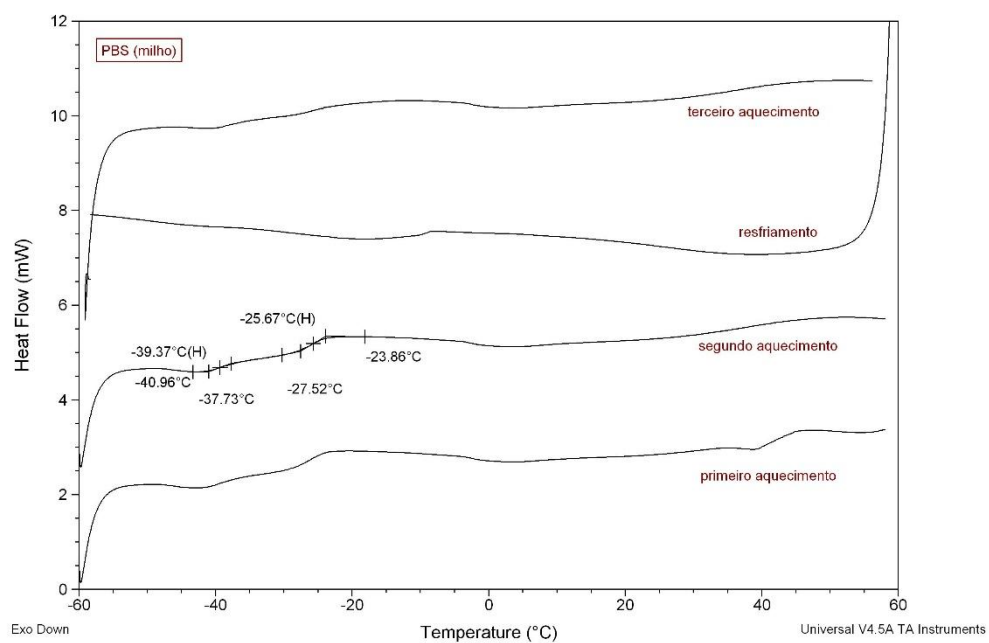


Figura D.0-11. DSC do PBS com MILHO

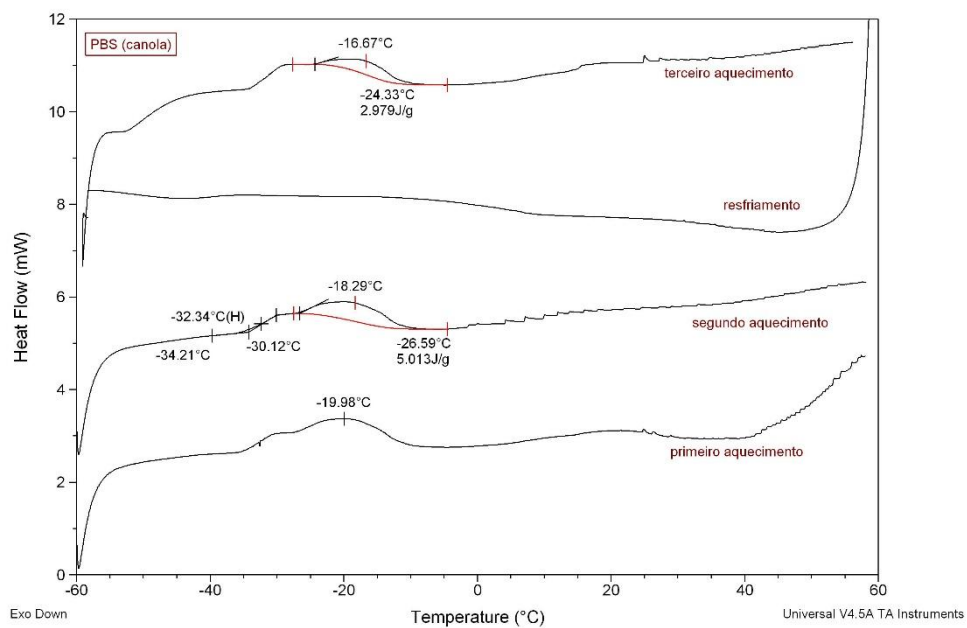


Figura D.0-12. DSC do PBS com CANOLA

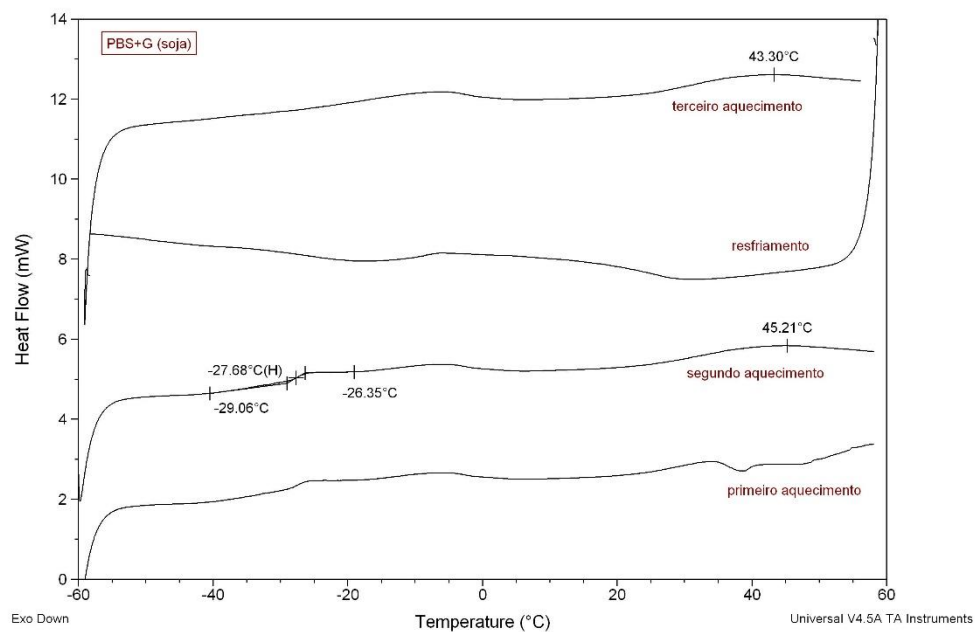


Figura D.0-13. DSC do PBS com glicerol com SOJA

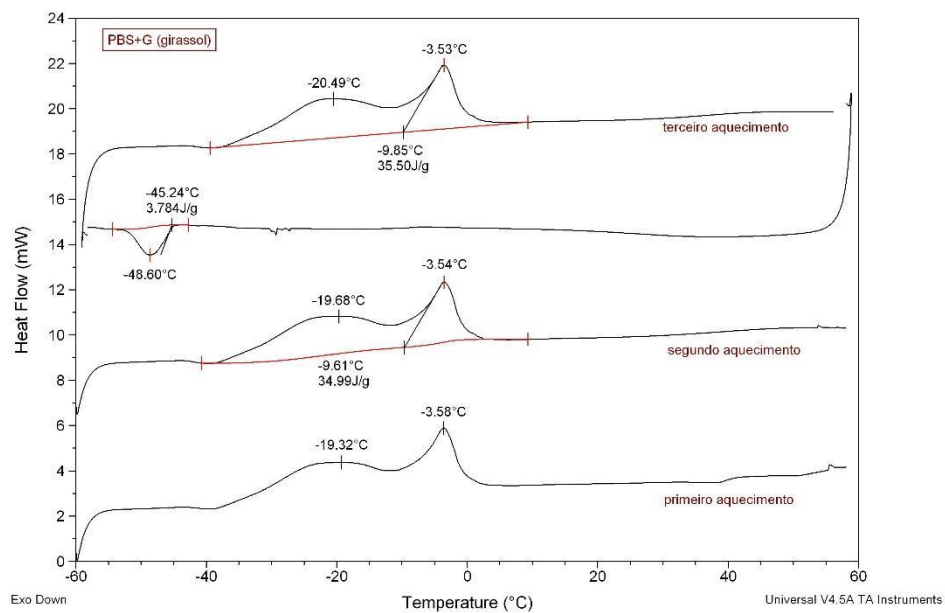


Figura D.0-14. DSC do PBS com glicerol com GIRASSOL

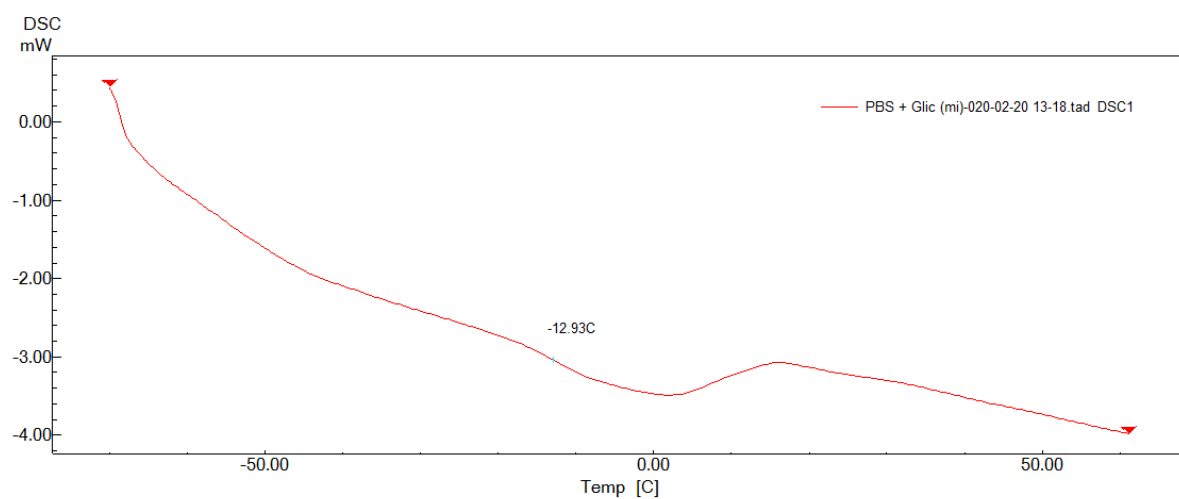


Figura D.0-15. DSC do PBS com glicerol com MILHO

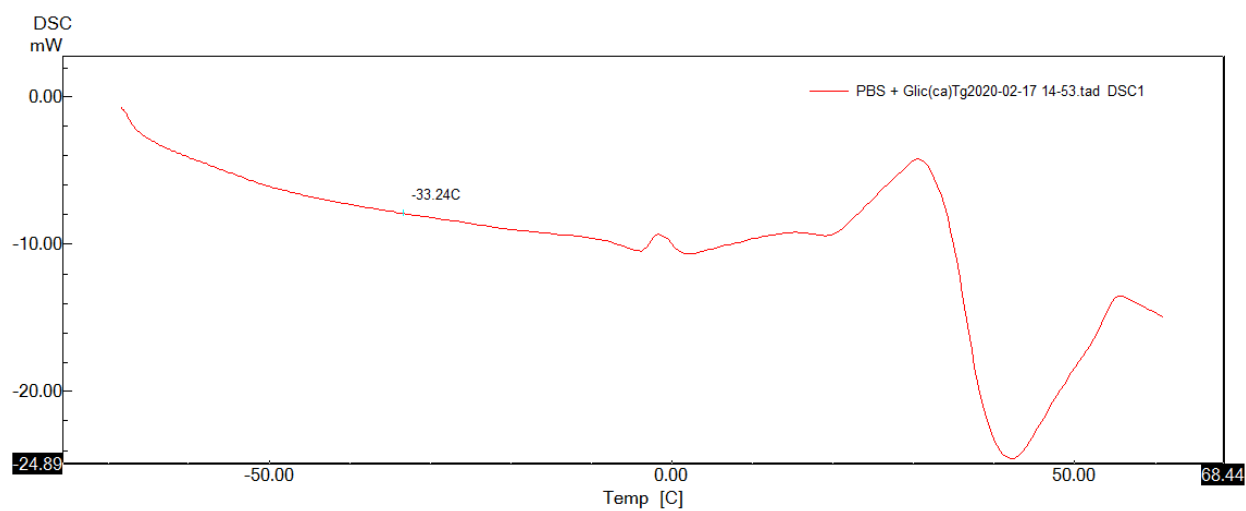


Figura D.0-16. DSC do PBS com glicerol com CANOLA

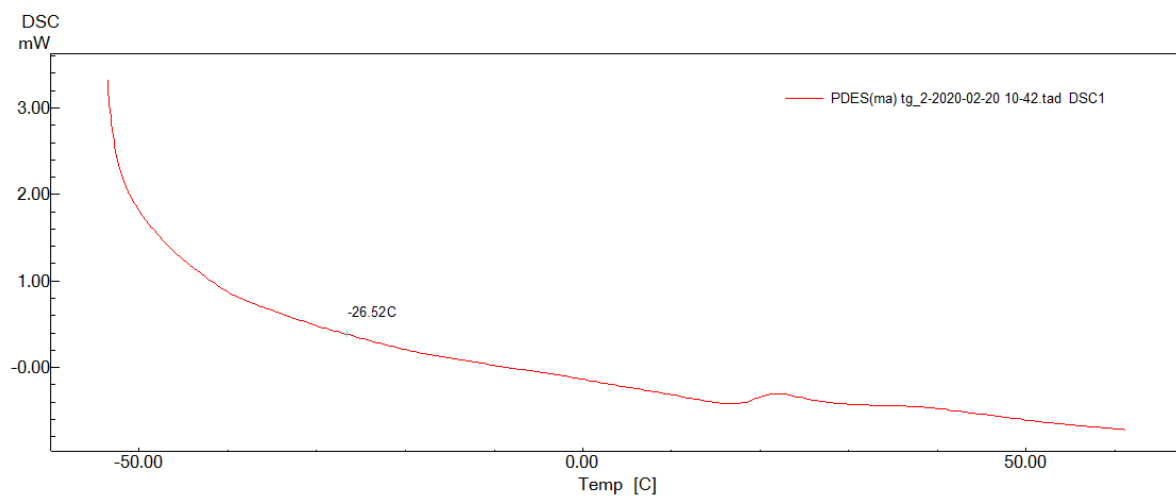


Figura D.0-17. DSC do PDES (polimerização em massa)

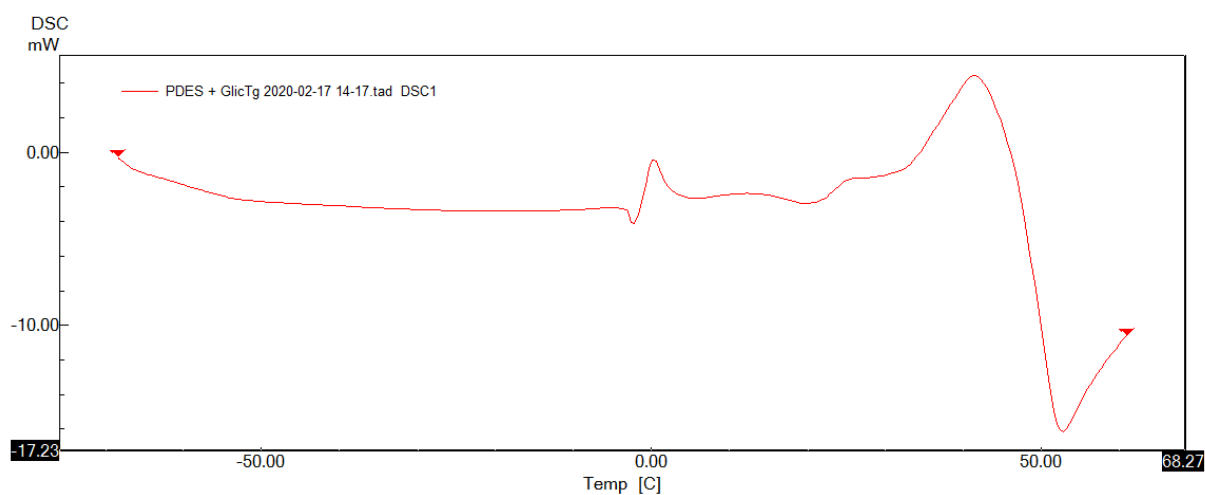


Figura D. 0-18. DSC do PDES com Glicerol (polimerização em massa)

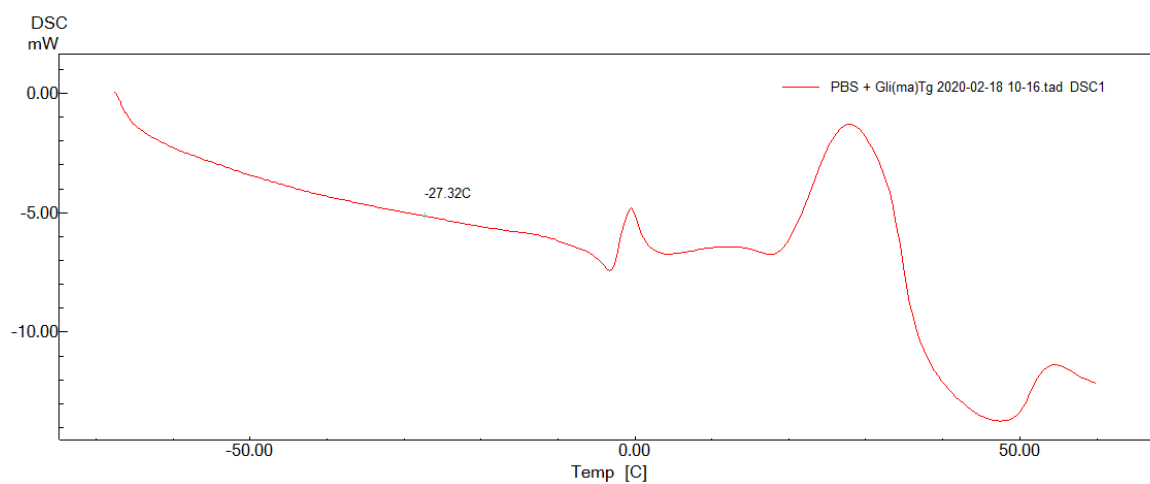


Figura D.0-19. DSC do PBS com Glicerol (polimerização em massa)

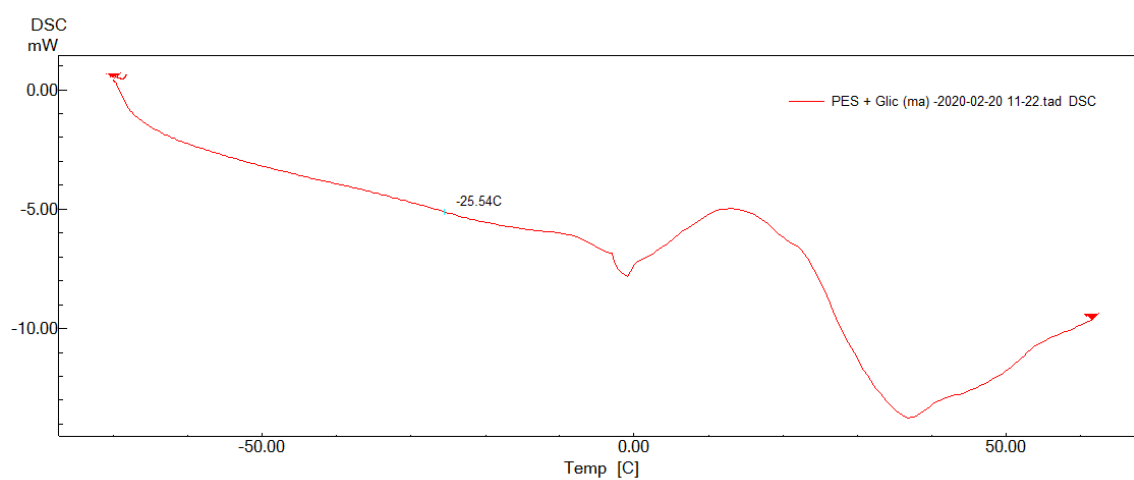


Figura D.0-20. DSC do PES com Glicerol (polimerização em massa)

APÊNDICE E

Resultados da Análise Termogravimétrica (TG e DTA)

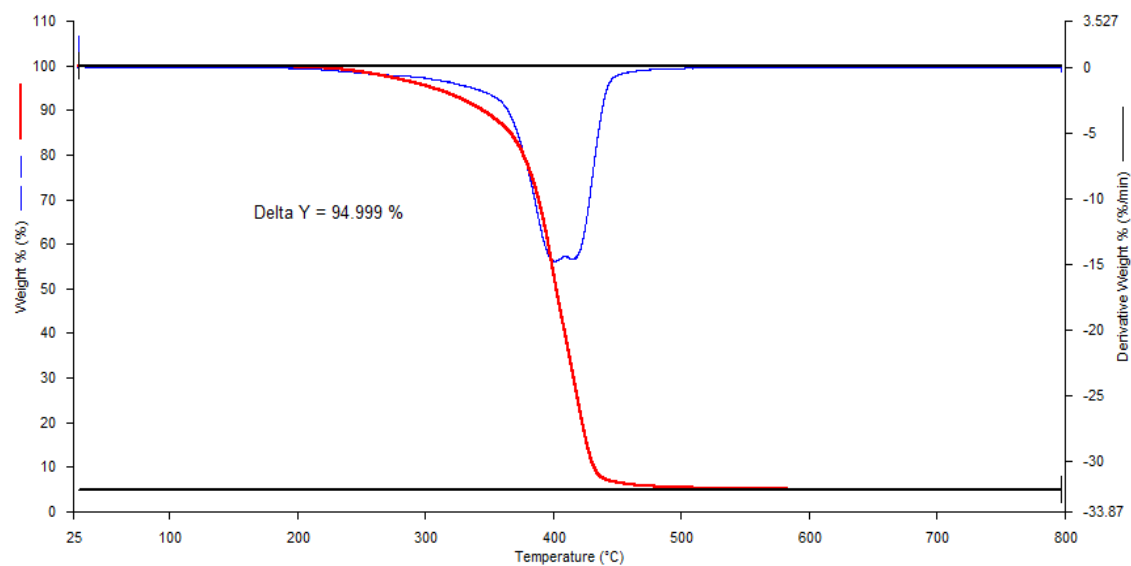


Figura E.0-1. TG e DTA do PES (soja)

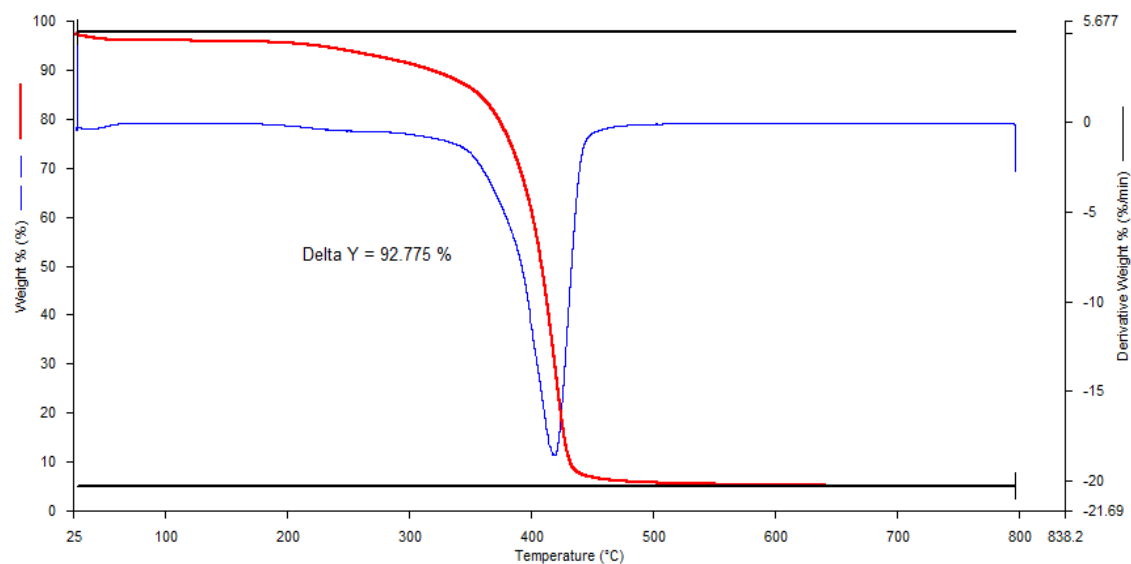


Figura E.0-2. TG e DTA do PES (canola)

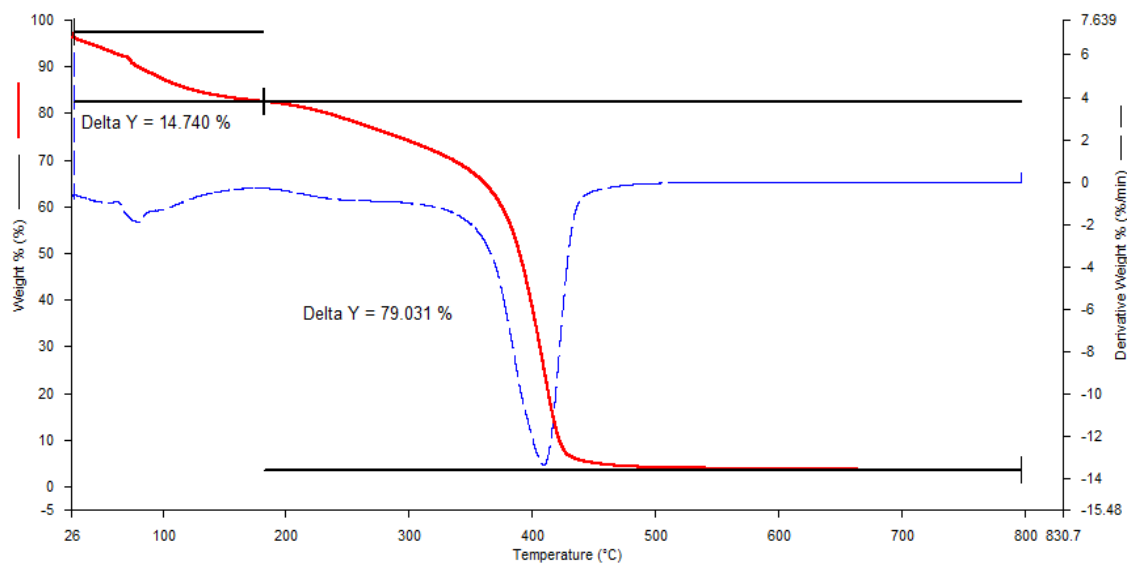


Figura E. 0-3. TG e DTA do PES (girassol)

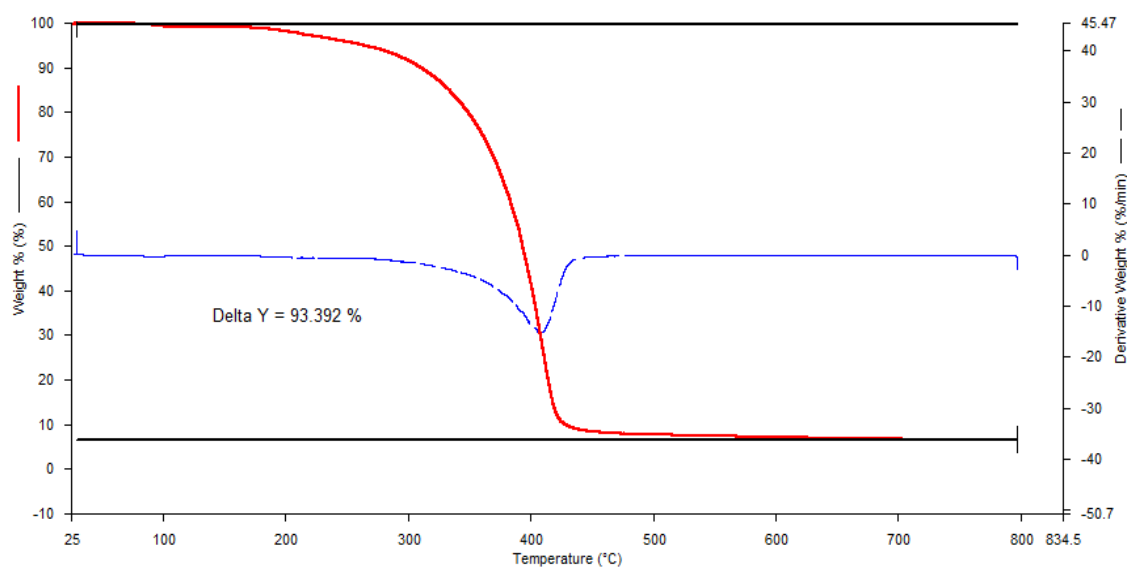


Figura E.0-4. TG e DTA do PES (milho)

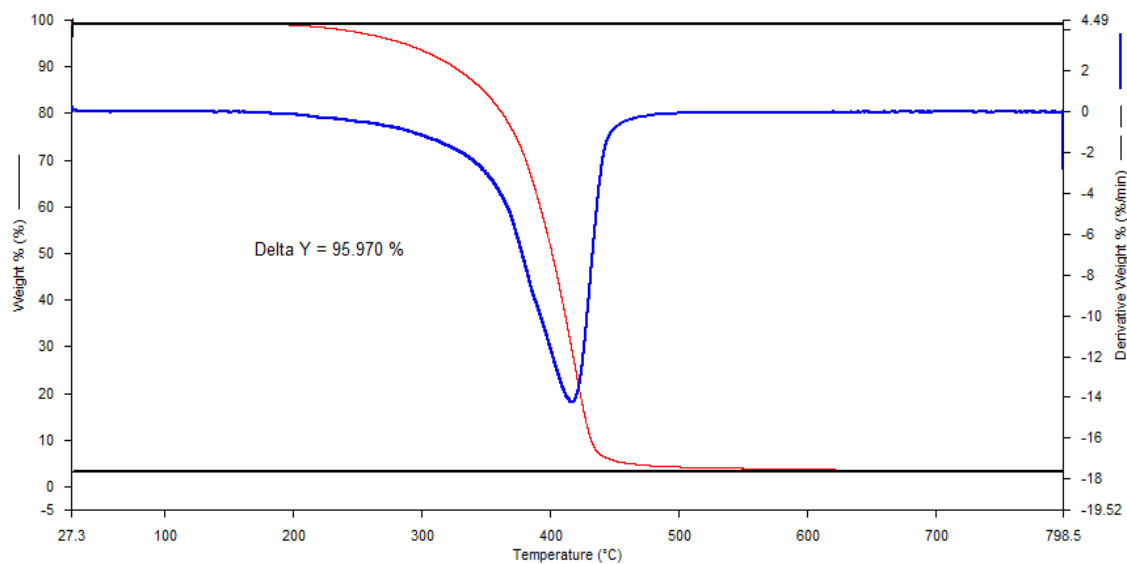


Figura E.0-5. TG e DTA do PES com Glicerol (canola)

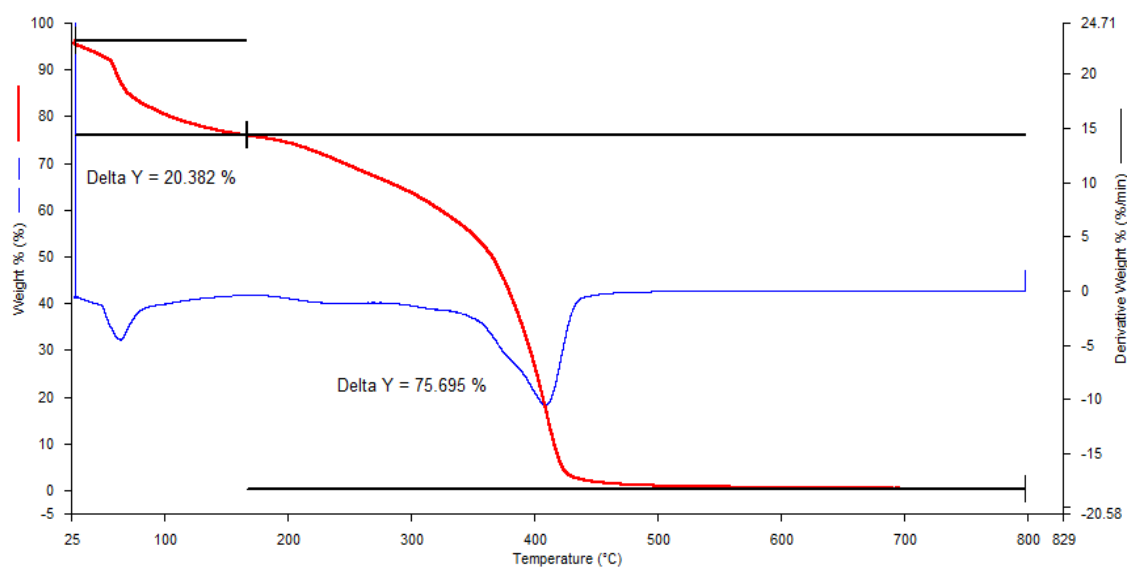


Figura E.0-6. TG e DTA do PES com Glicerol (milho)

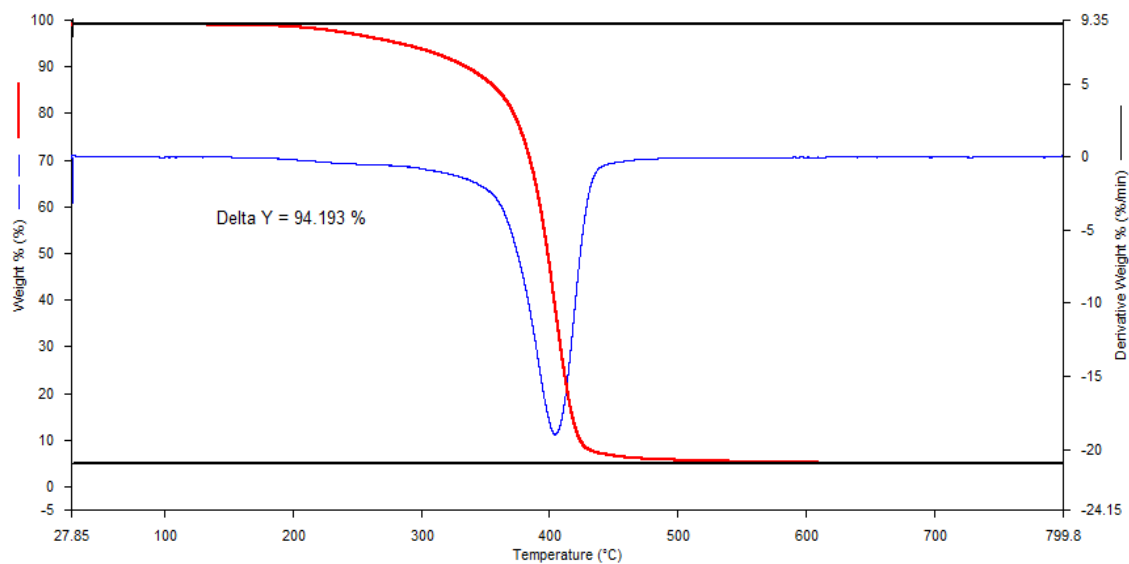


Figura E.0-7. TG e DTA do PES com Glicerol (girassol)

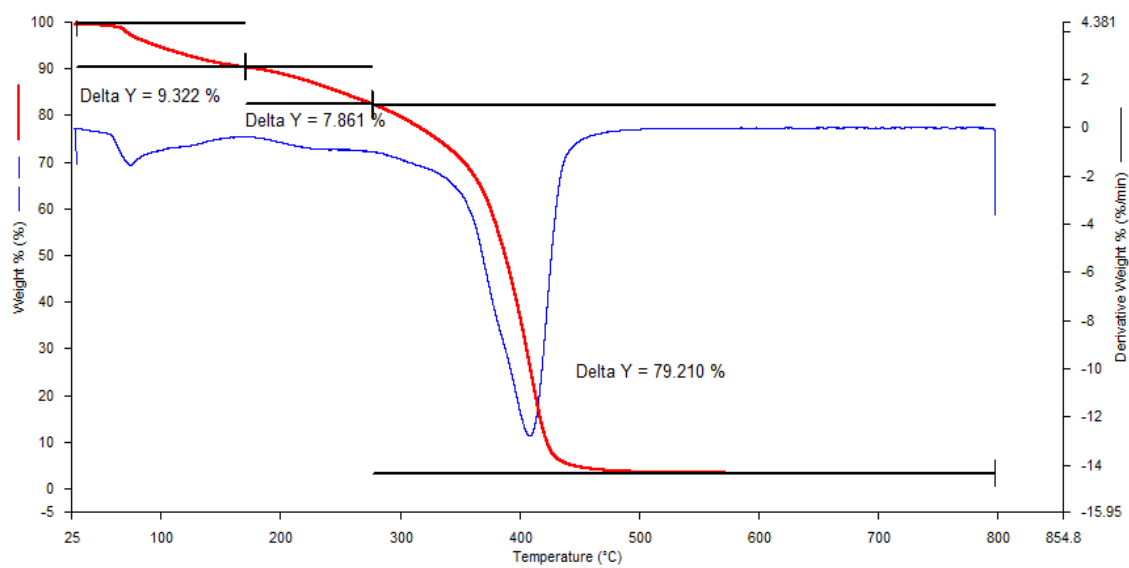


Figura E. 0-8. TG e DTA do PES com Glicerol (soja)

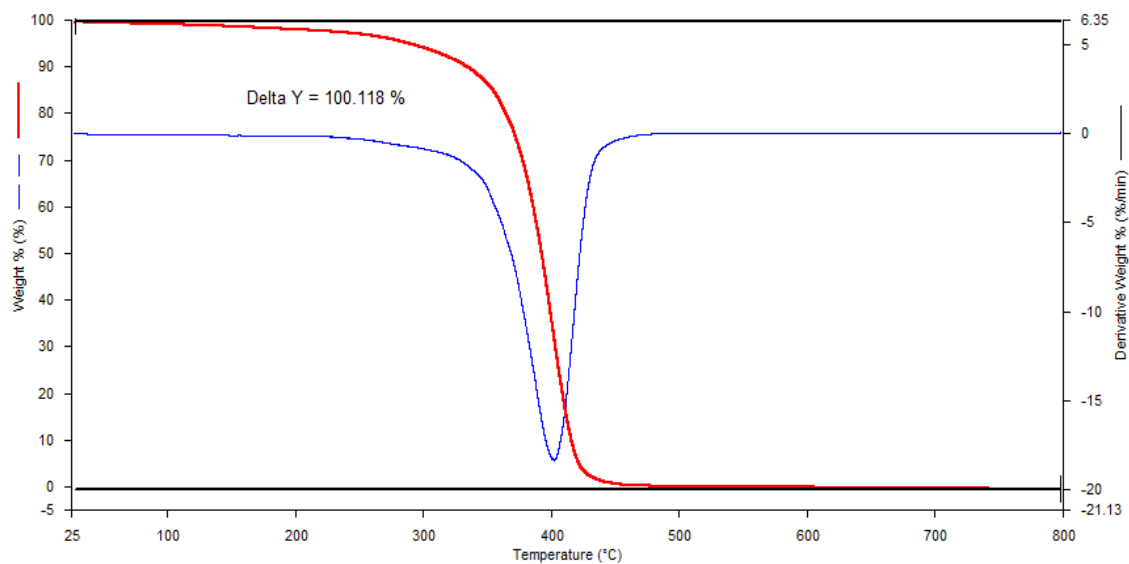


Figura E.0-9. TG e DTA do PBS (girassol)

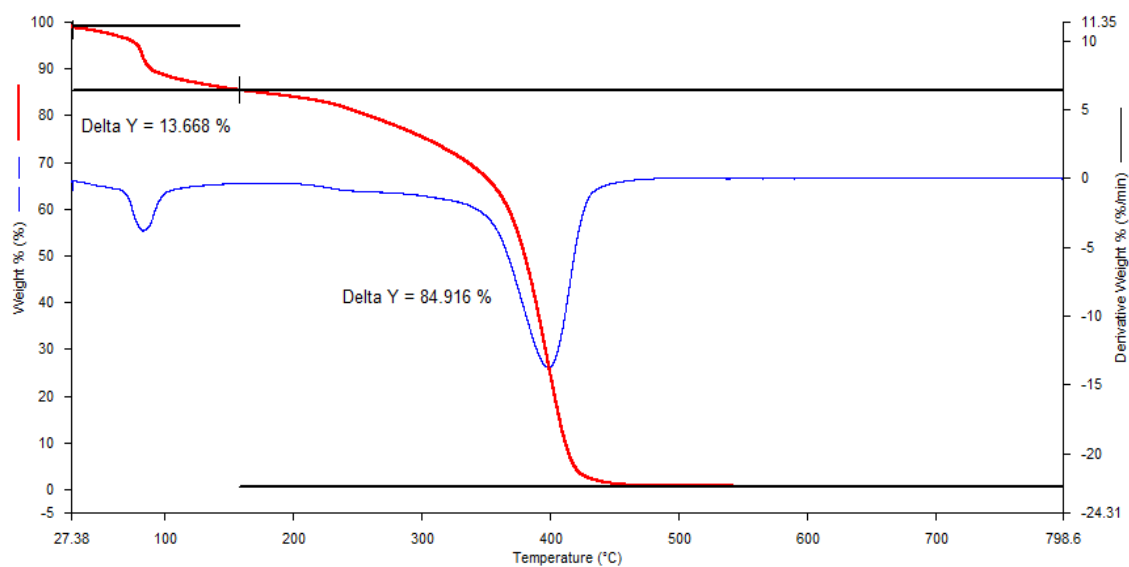


Figura E.0-10. TG e DTA do PBS (soja)

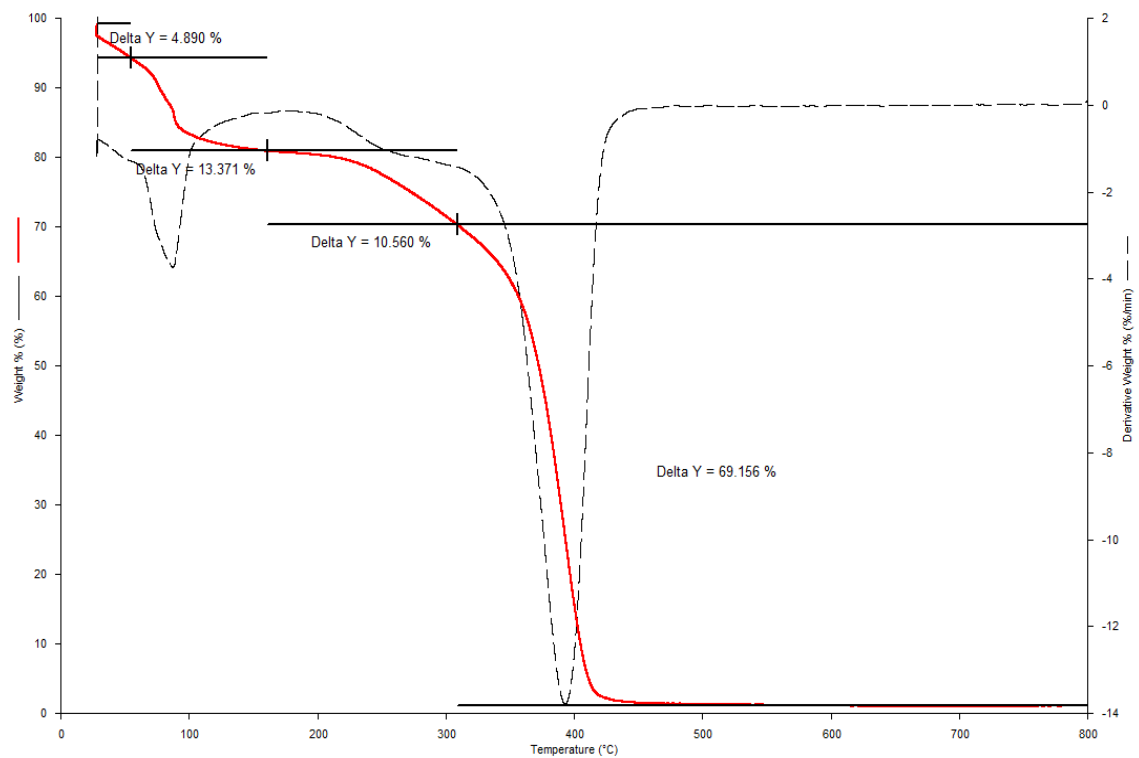


Figura E. 0-11. TG e DTA do PBS (milho)

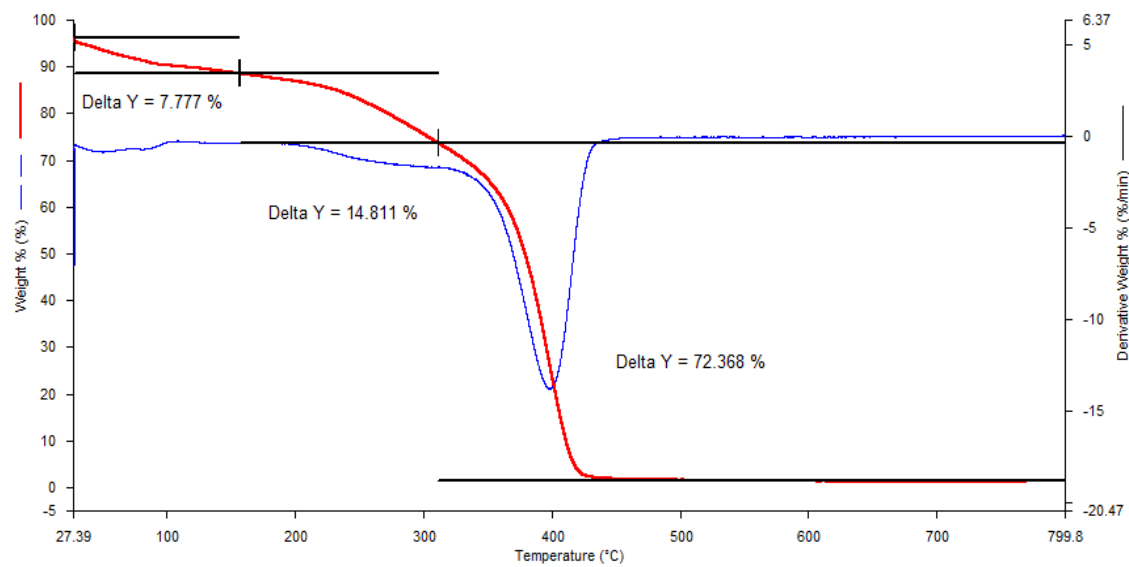


Figura E.0-12. TG e DTA do PBS (canola)

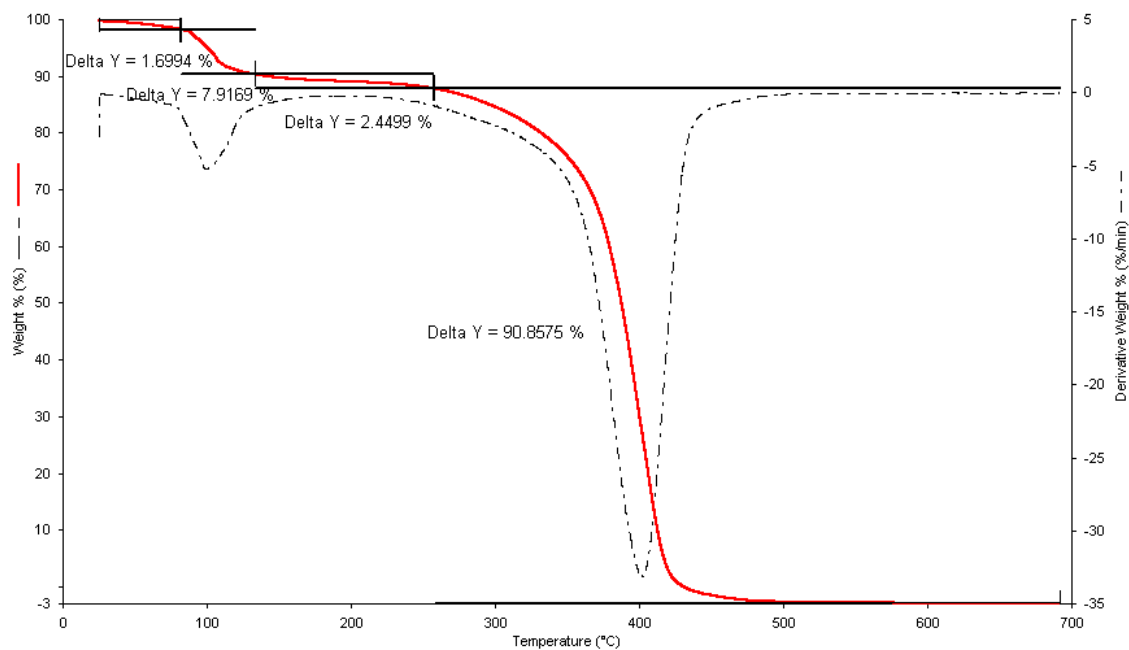


Figura E.0-13. TG e DTA do PBS com glicerol (canola)

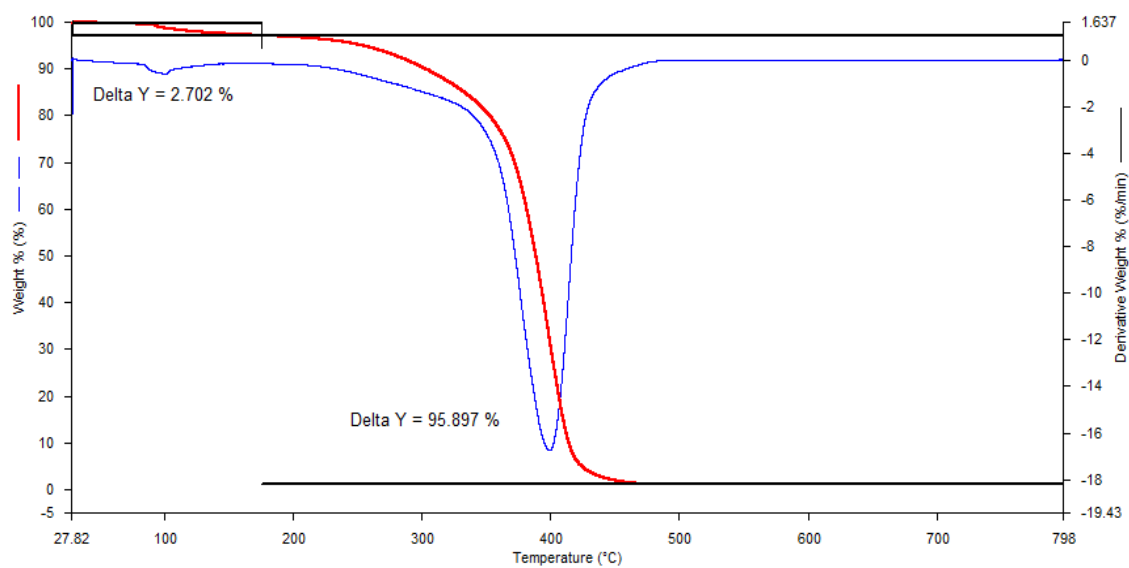


Figura E. 0-14. TG e DTA do PBS com glicerol (soja)

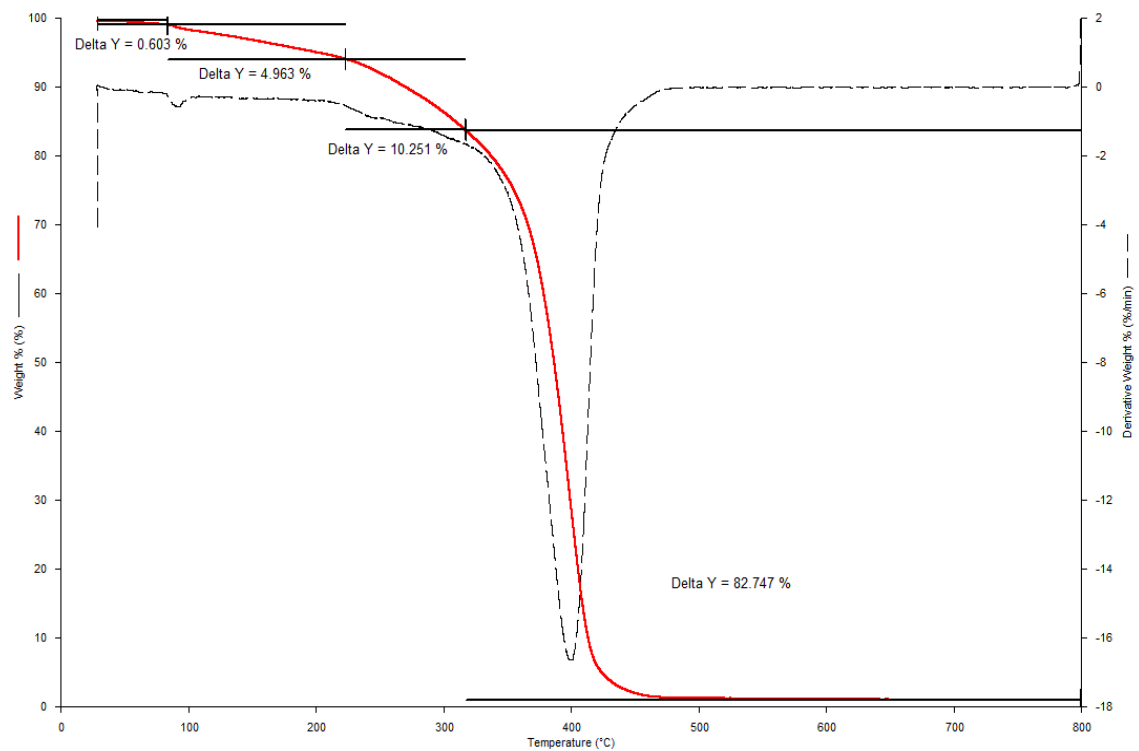


Figura E.0-15. TG e DTA do PBS com glicerol (girassol)

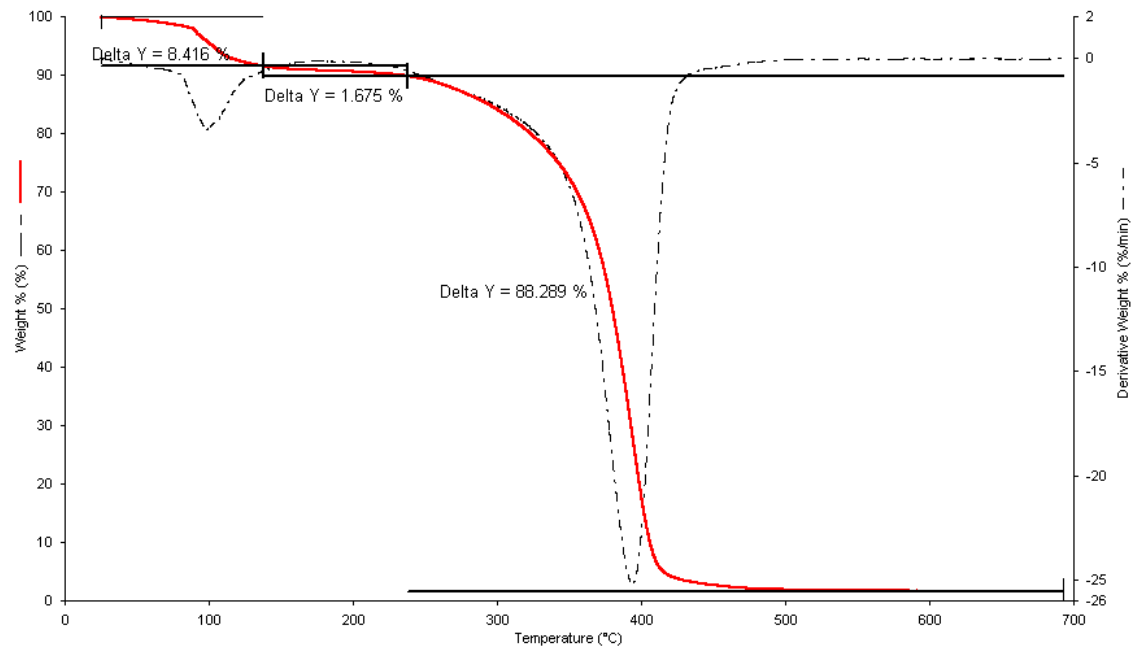


Figura E.0-16. TG e DTA do PBS com glicerol (milho)

APÊNDICE F

Resultados dos pré – polímeros da análise de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

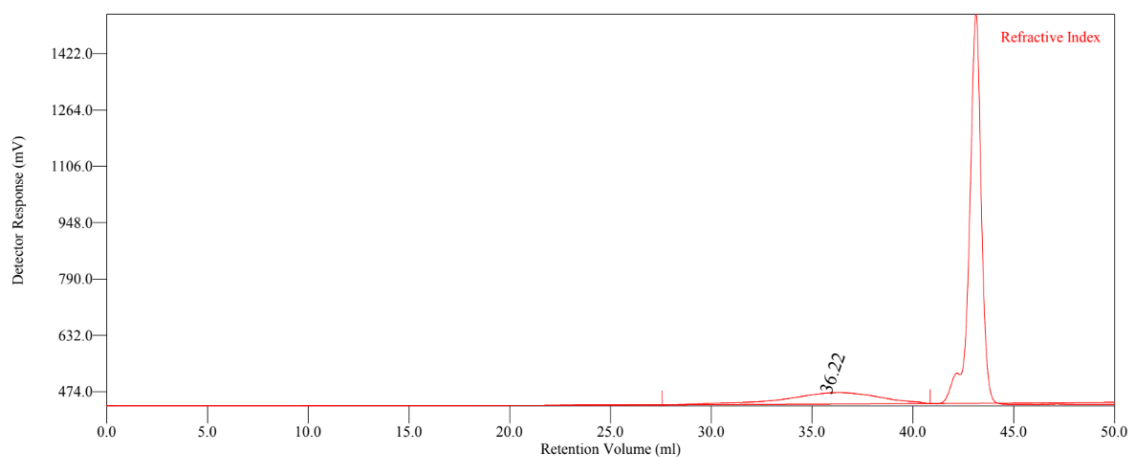


Figura F.0-1: GPC do PES com óleo de soja.

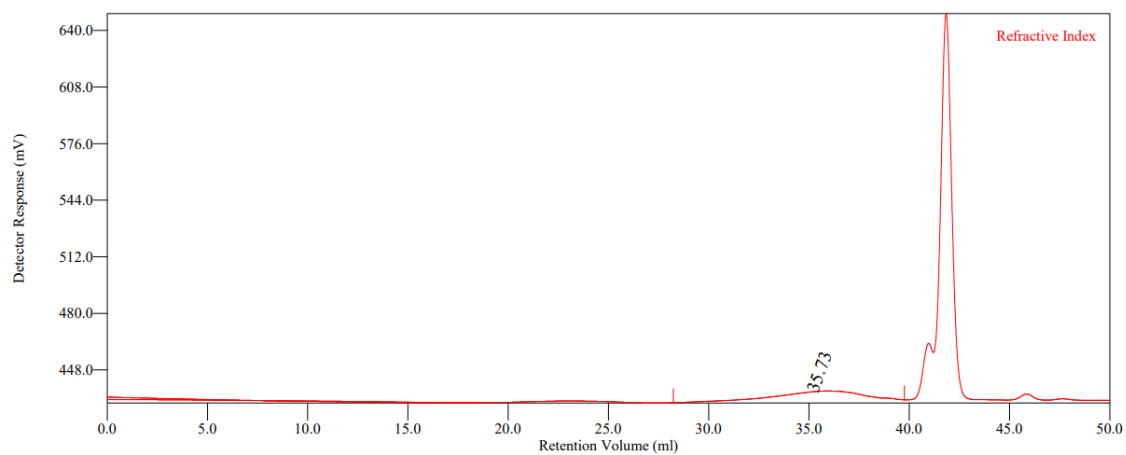


Figura F.0-2: GPC do PES com óleo de canola.

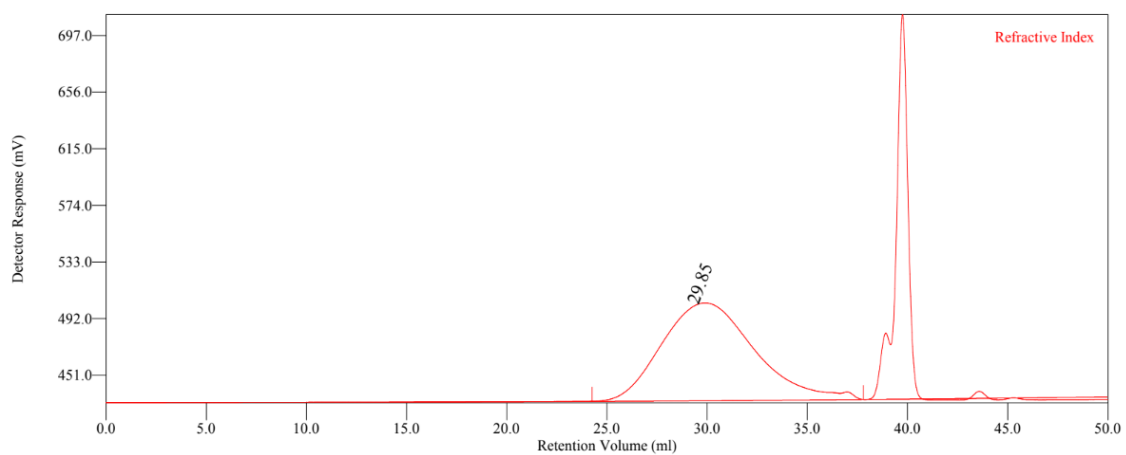


Figura F.0-3: GPC do PES em polimerização em massa.

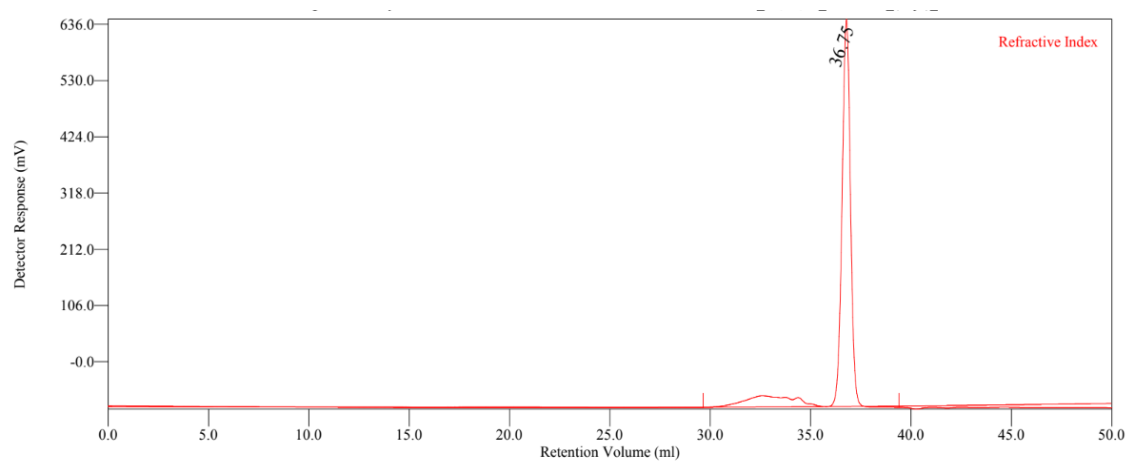


Figura F.0-4: GPC do PES Glicerol com óleo de soja.

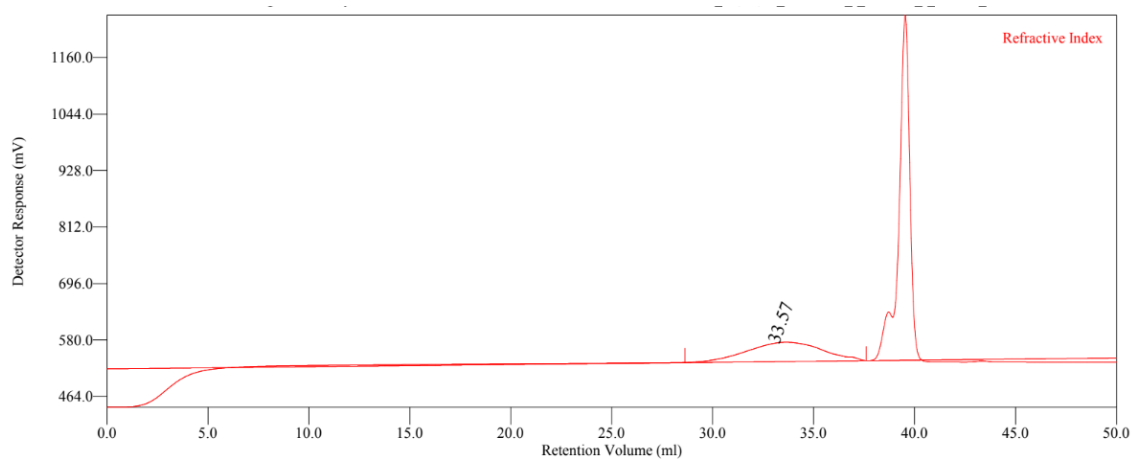


Figura F.0-5: GPC do PES Glicerol com óleo de girassol.

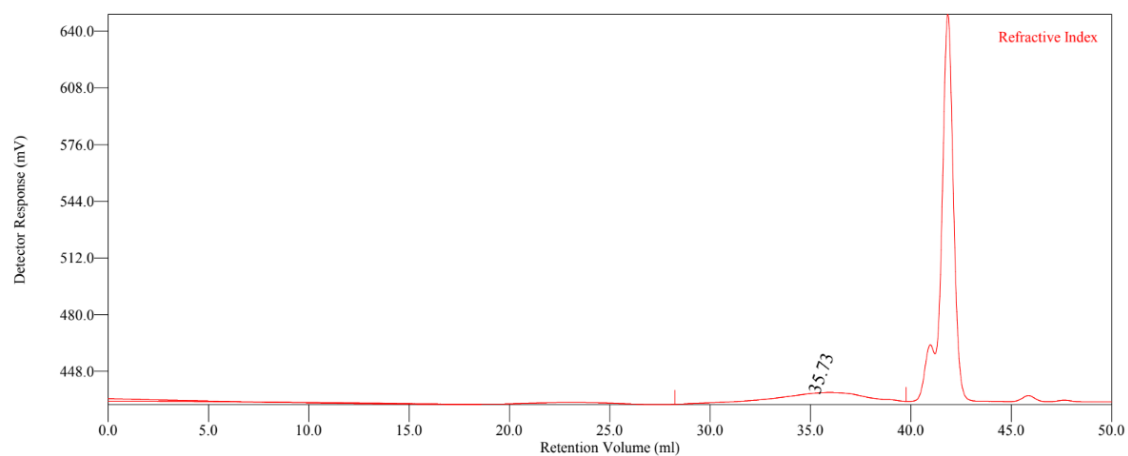


Figura F.0-6: GPC do PES Glicerol com óleo de canola.

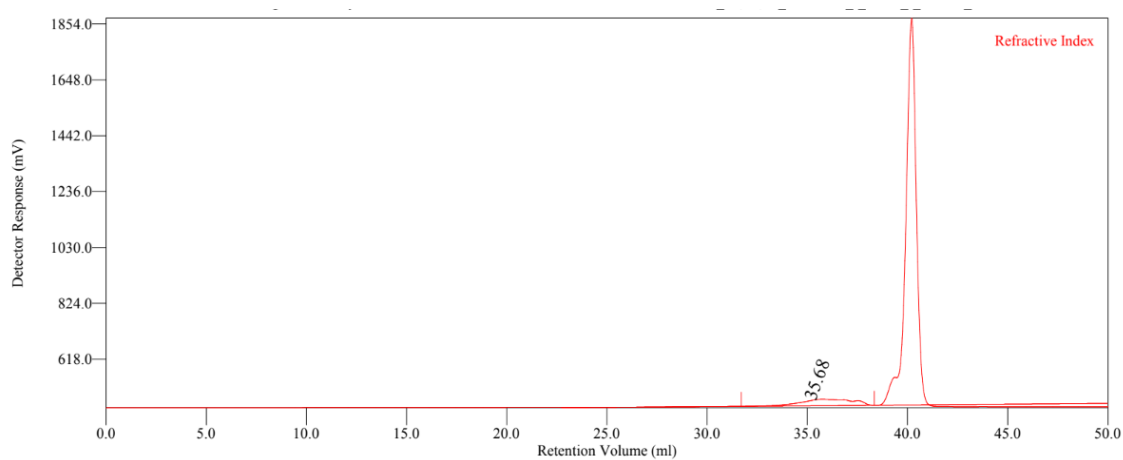


Figura F.0-7: GPC do PES Glicerol com óleo de milho.

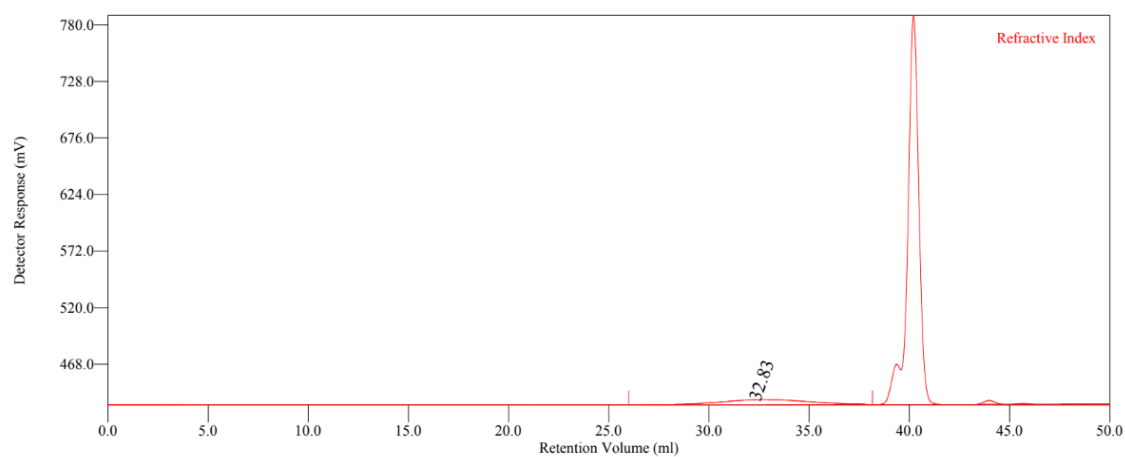


Figura F.0-8: GPC do PES Glicerol em polimerização em massa.

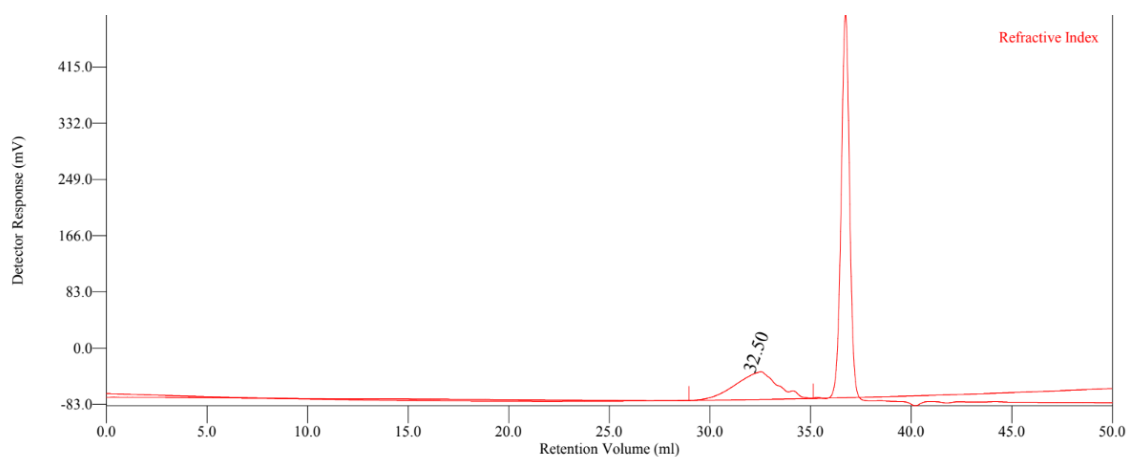


Figura F.0-9: GPC do PBS com óleo de milho.

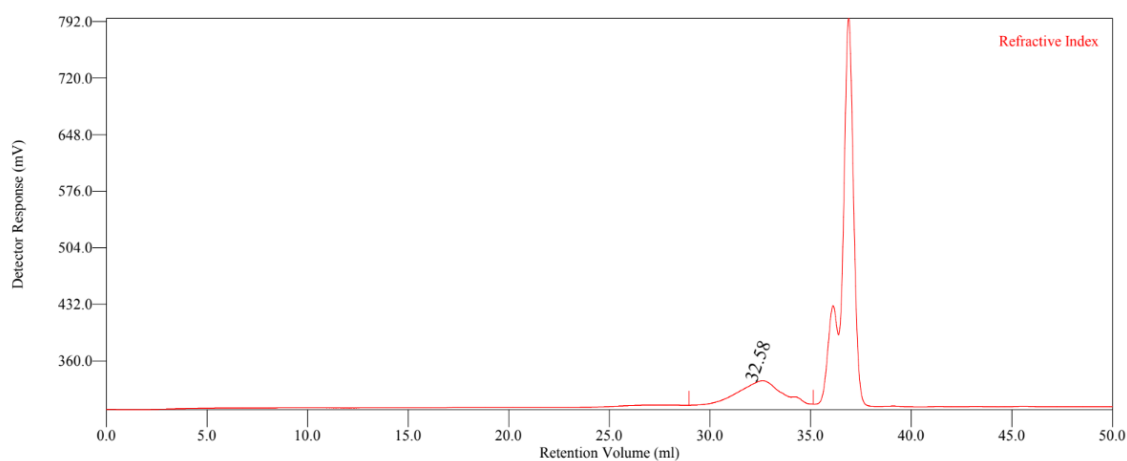


Figura F.0-10: GPC do PBS com óleo de soja.

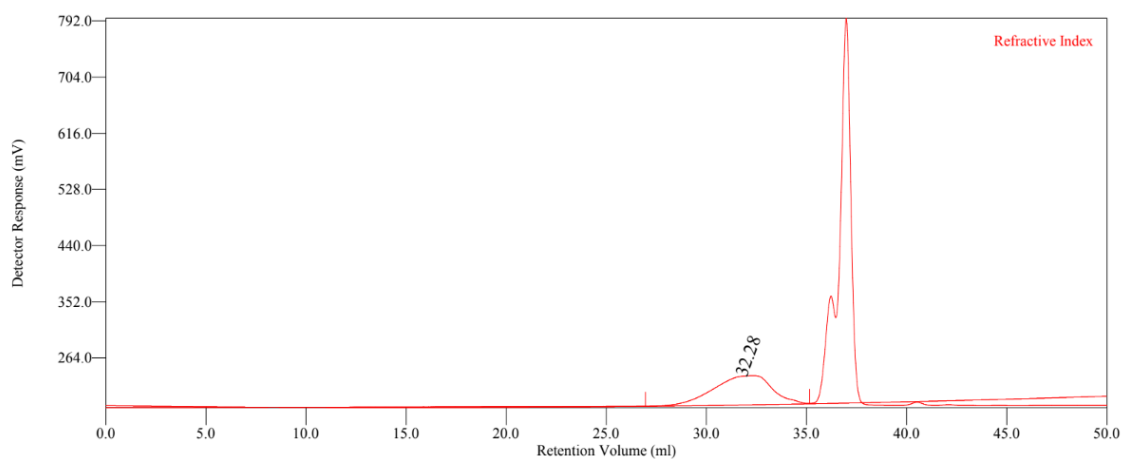


Figura F. 0-11. GPC do PBS com óleo de girassol.

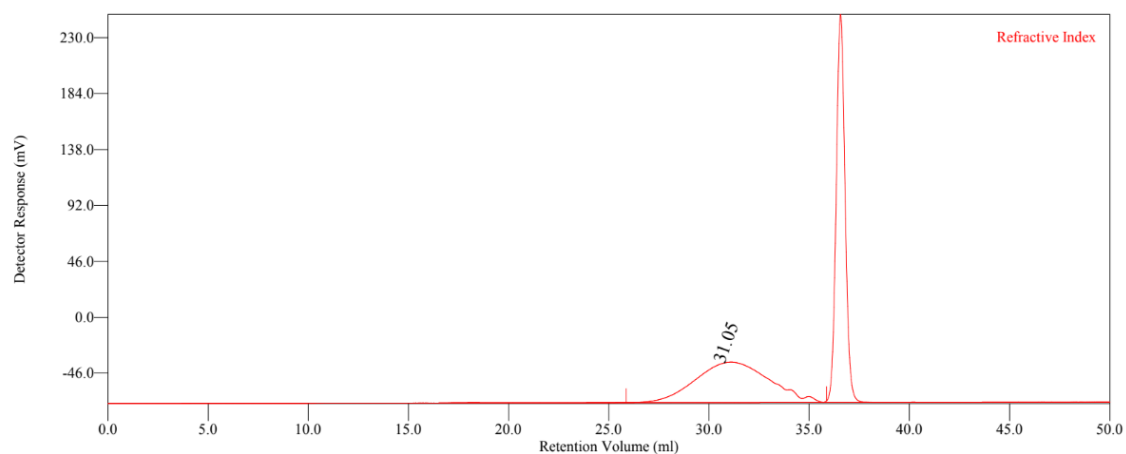


Figura F.0-12: GPC do PBS com óleo de canola.

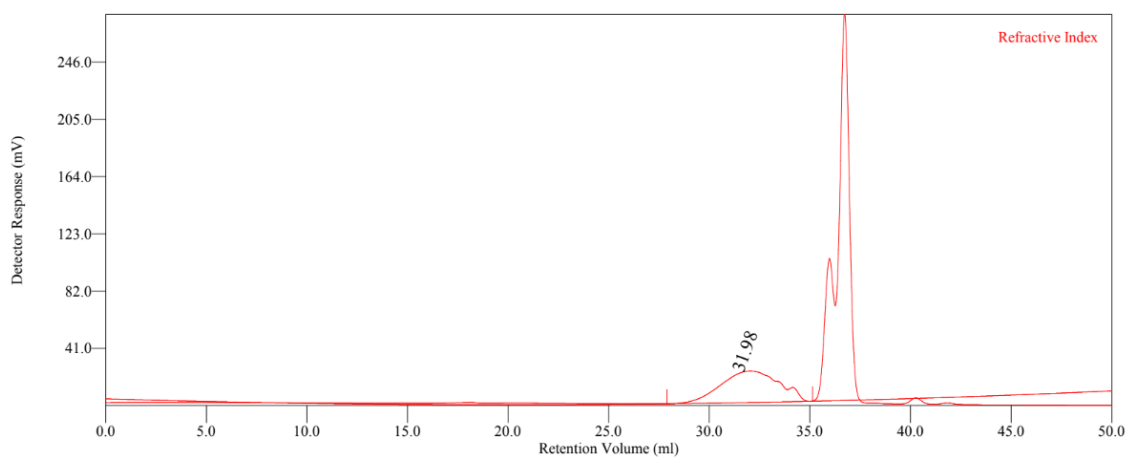


Figura F.0-13: GPC do PBS em polimerização em massa.

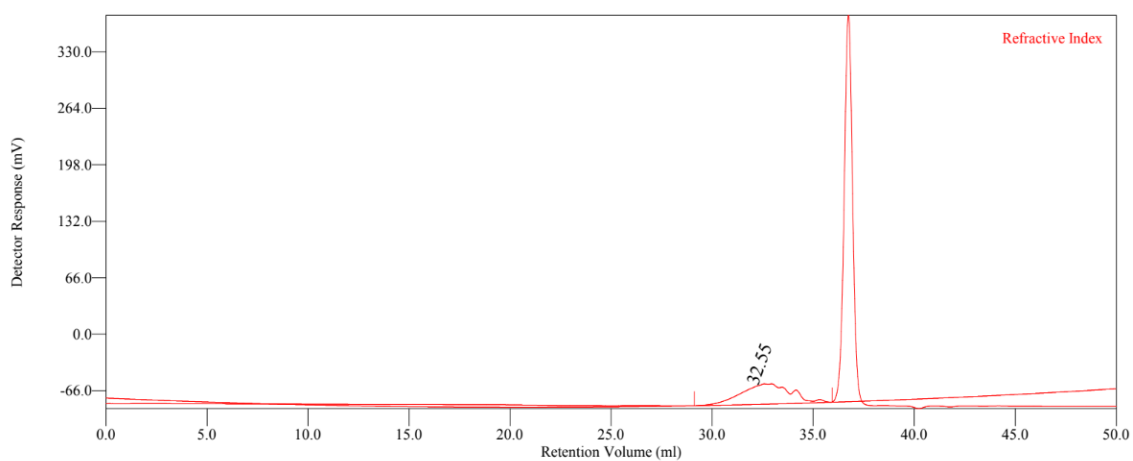


Figura F.0-14: GPC do PBS Glicerol com óleo de soja.

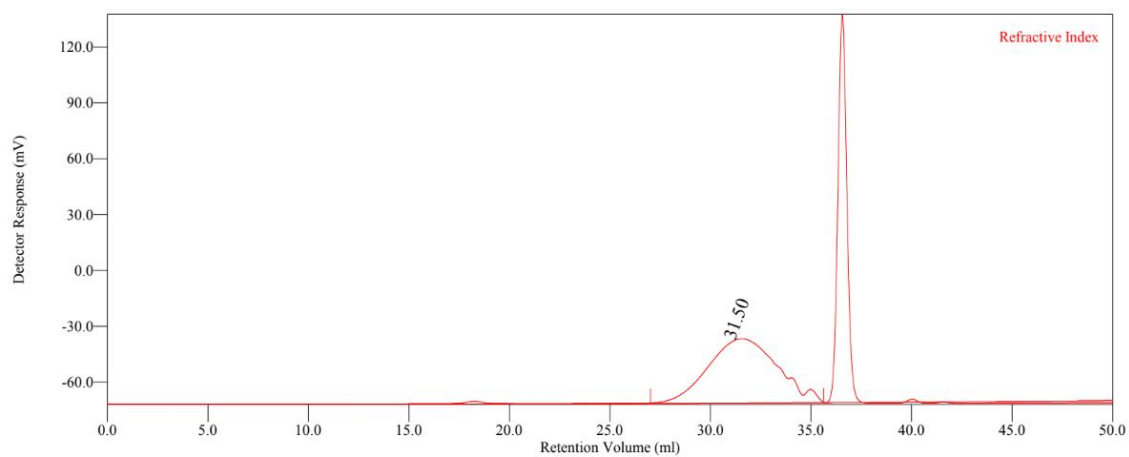


Figura F.0-15: GPC do PBS Glicerol com óleo de canola.

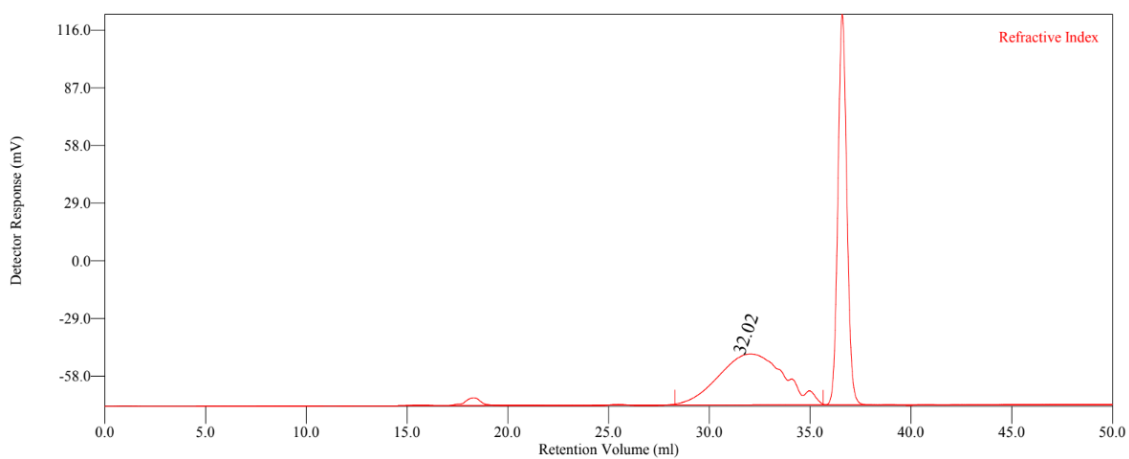


Figura F.0-16: GPC do PBS Glicerol com óleo de milho.

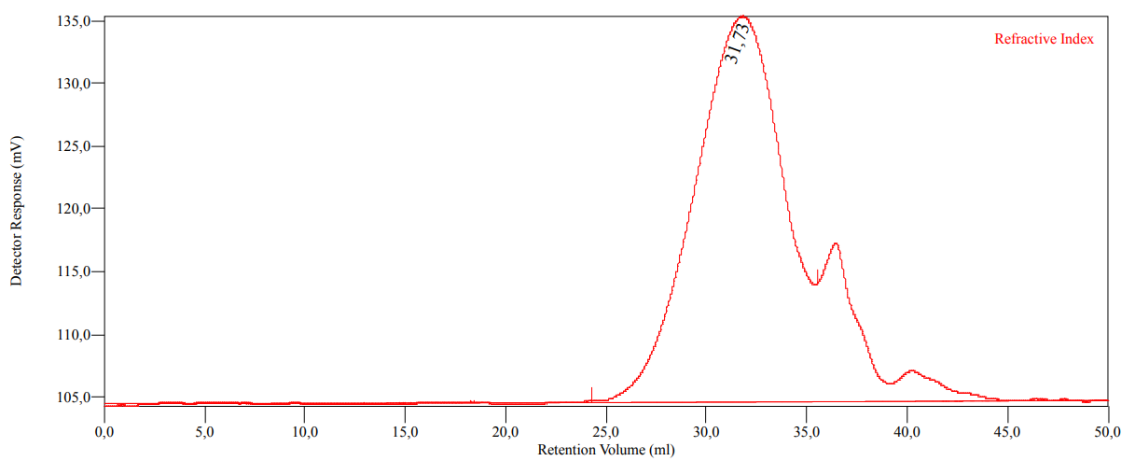


Figura F.0-17: GPC do PBS Glicerol com óleo de girassol.

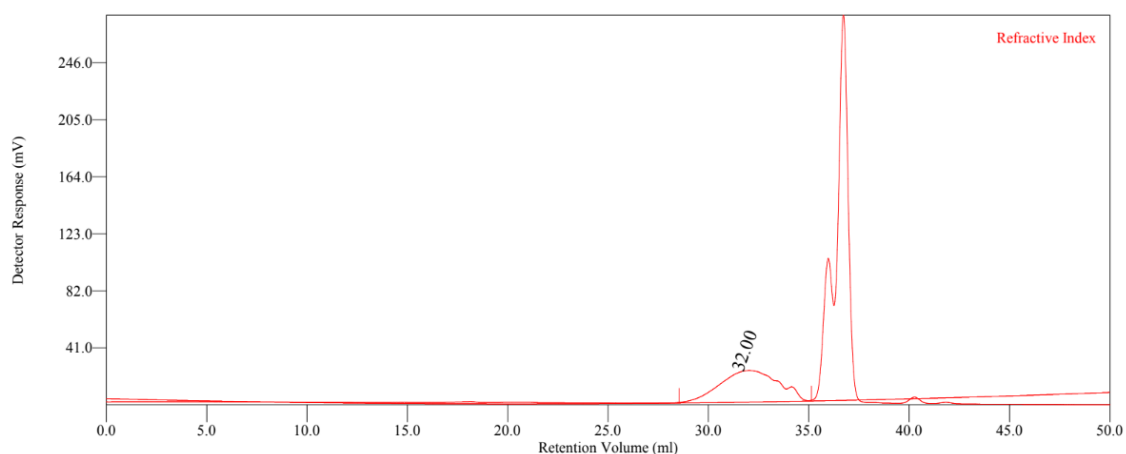


Figura F.0-18: GPC do PBS Glicerol em polimerização em massa.

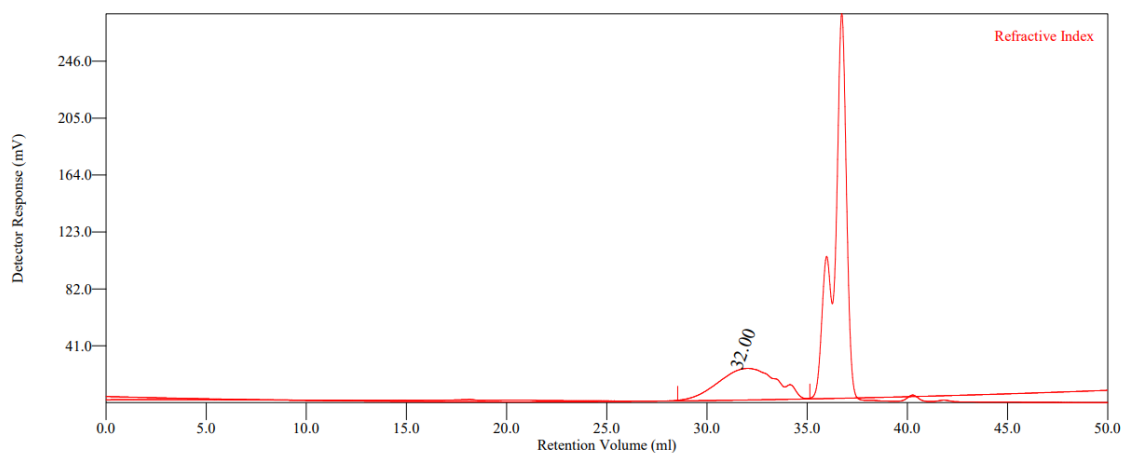


Figura F.0-19: GPC do PDES em polimerização em massa.

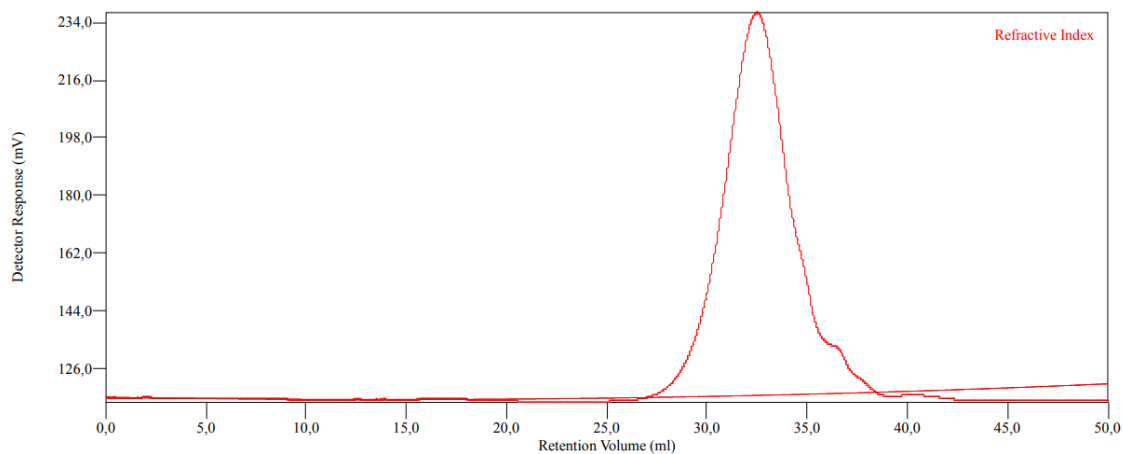


Figura F.0-20: GPC do PDES Glicerol em polimerização em massa.

Resultados dos propelentes da análise de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

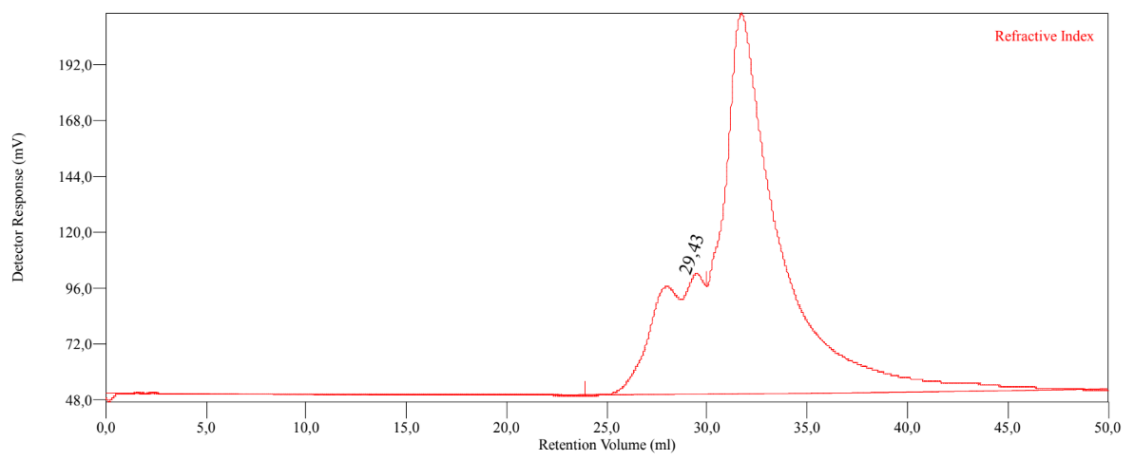


Figura F.0-21: GPC do propelente produzido a partir do PES com óleo de milho.

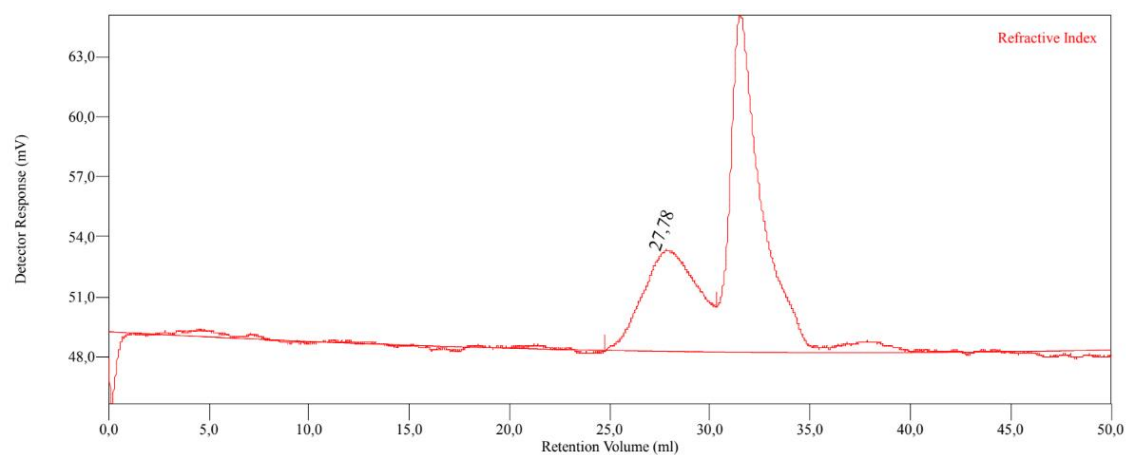


Figura F.0-22: GPC do propelente produzido a partir do PES com óleo de soja.

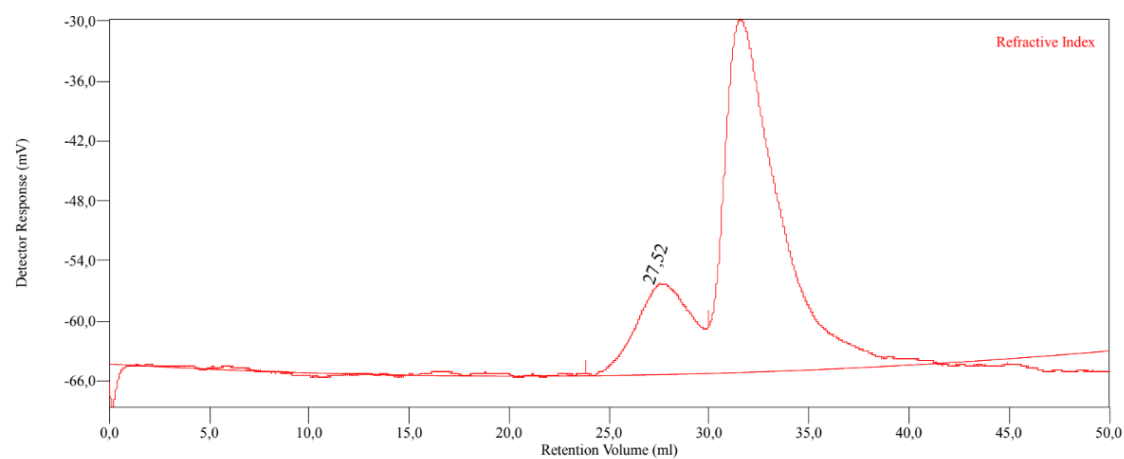


Figura F.0-23: GPC do propelente produzido a partir do PES com óleo de reuso.

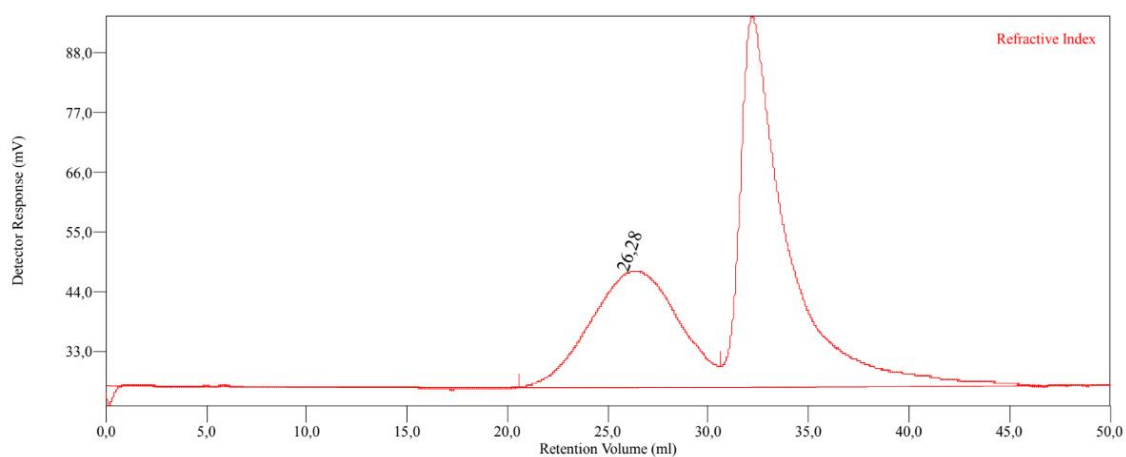


Figura F.0-24: GPC do propelente produzido a partir do PES por polimerização em massa.

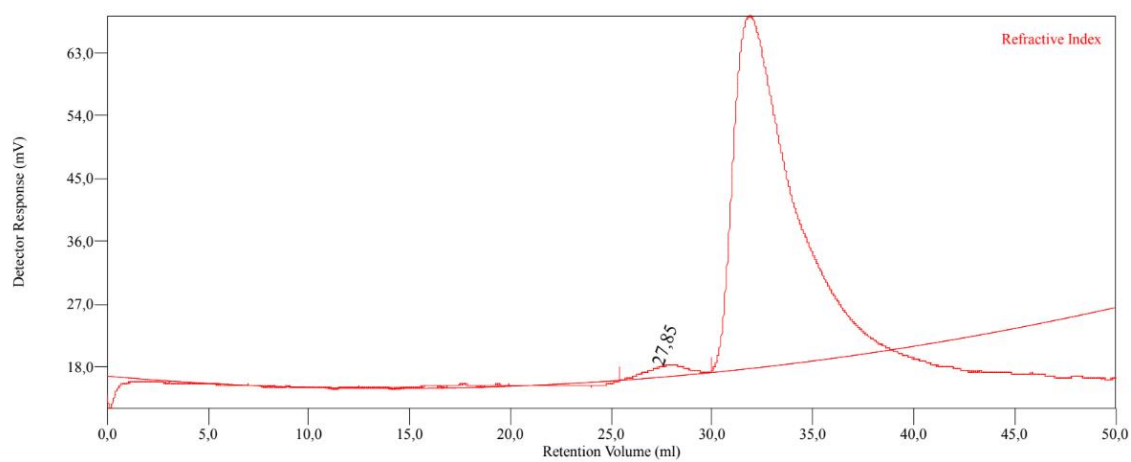


Figura F.0-25: GPC do propelente produzido a partir do PES Glicerol com óleo de milho.

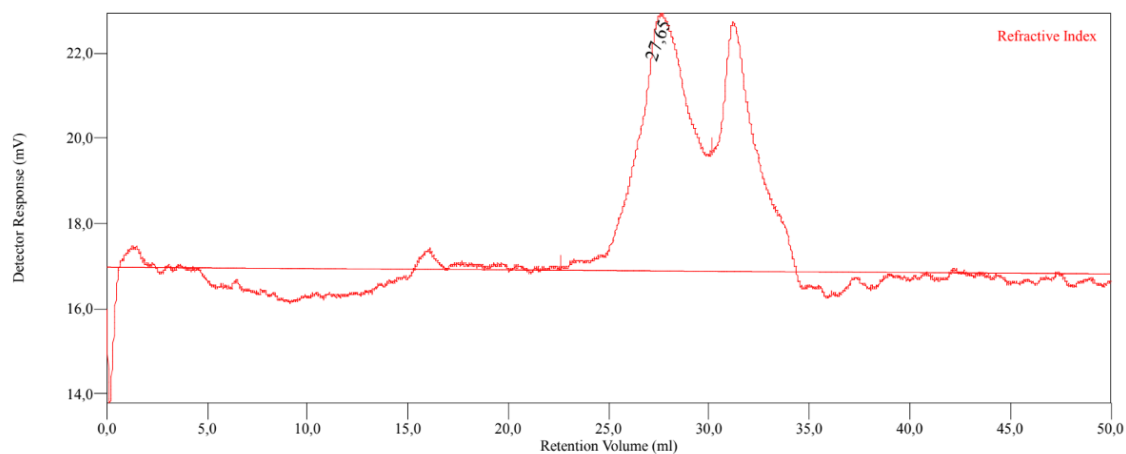


Figura F.0-26: GPC do propelente produzido a partir do PES Glicerol com óleo de girassol.

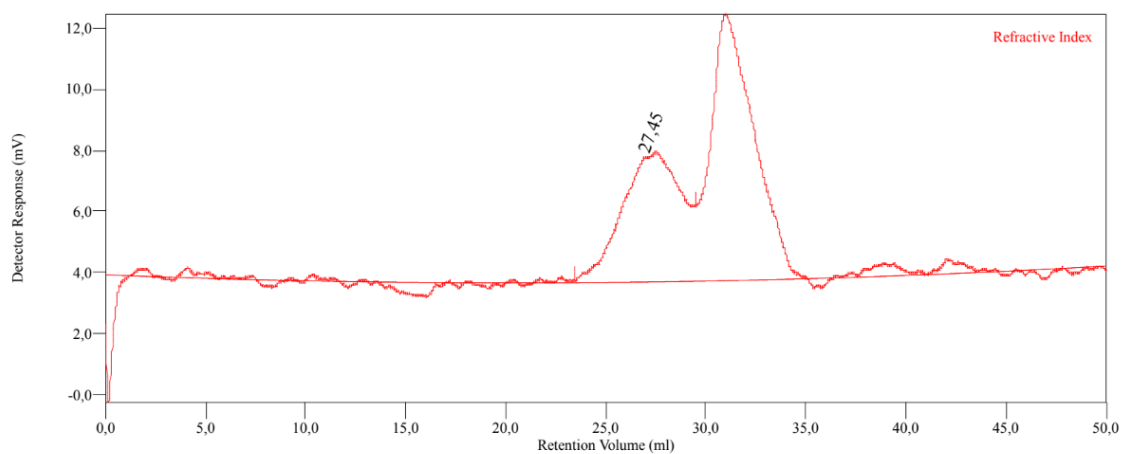


Figura F.0-27: GPC do propelente produzido a partir do PES Glicerol com óleo de canola.

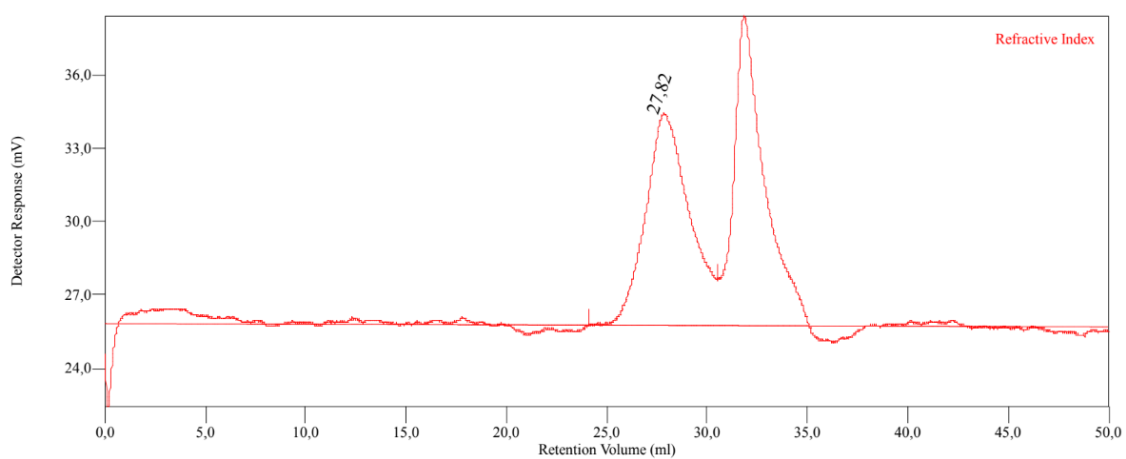


Figura F.0-28: GPC do propelente produzido a partir do PES Glicerol com óleo de soja.

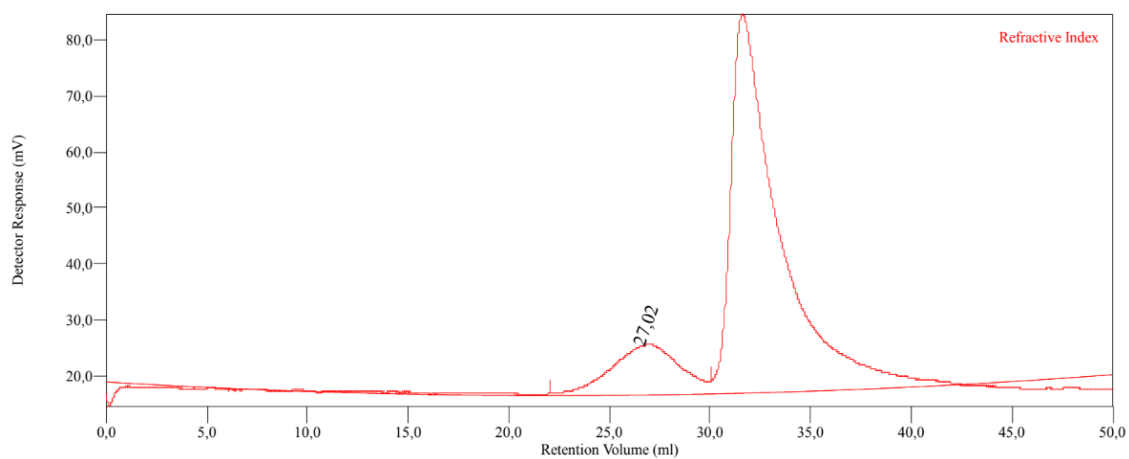


Figura F.0-29: GPC do propelente produzido a partir do PES Glicerol com óleo de reuso.

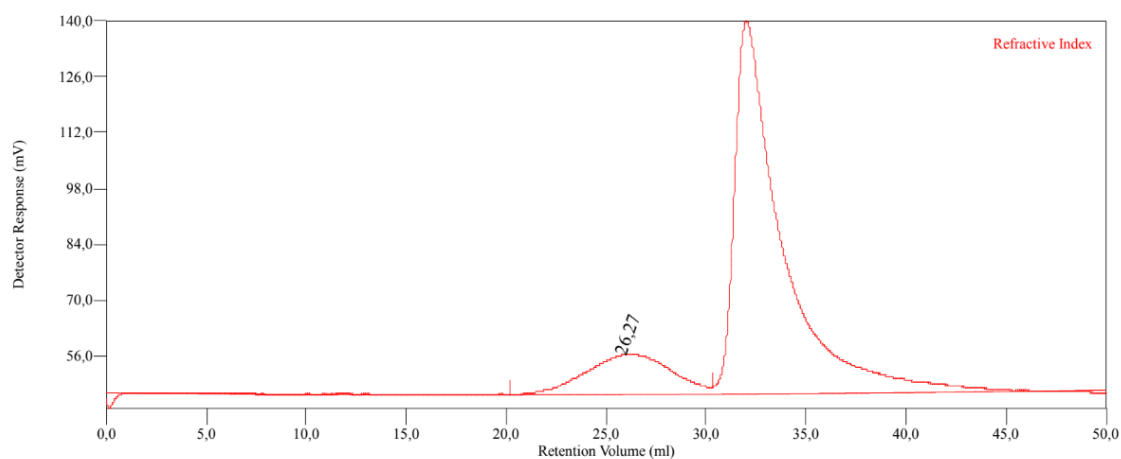


Figura F.0-30: GPC do propelente produzido a partir do PES Glicerol por polimerização em massa.

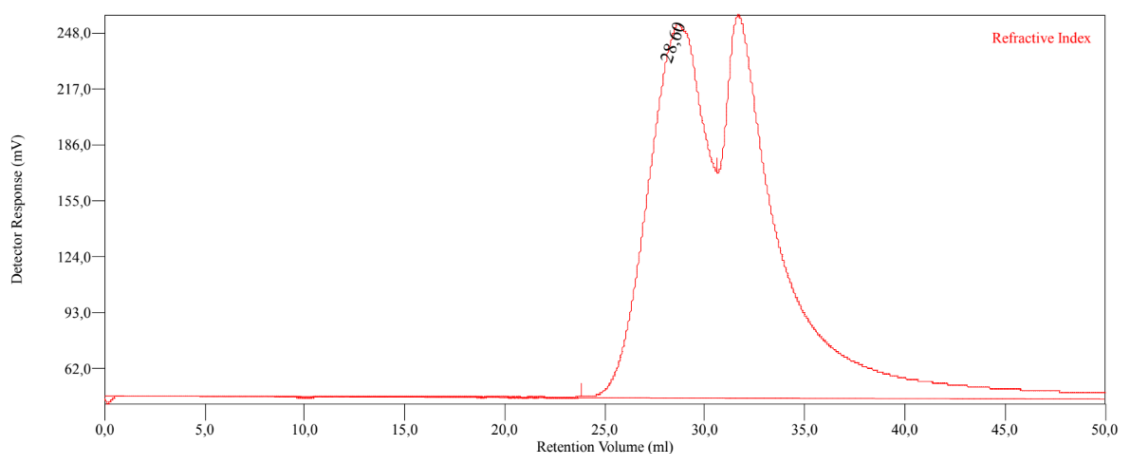


Figura F.0-31: GPC do propelente produzido a partir do PDES por polimerização em massa.

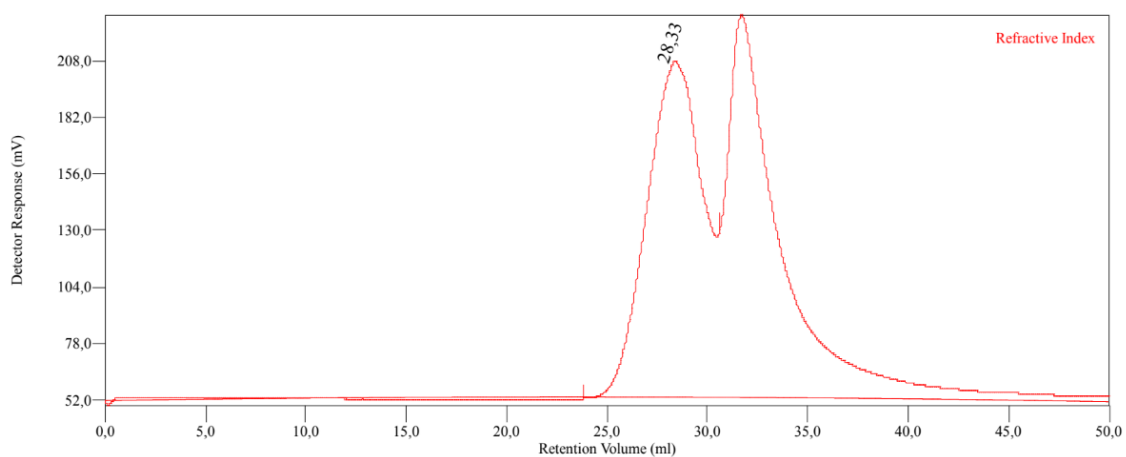


Figura F.0-32: GPC do propelente produzido a partir do PDES Glicerol por polimerização em massa.

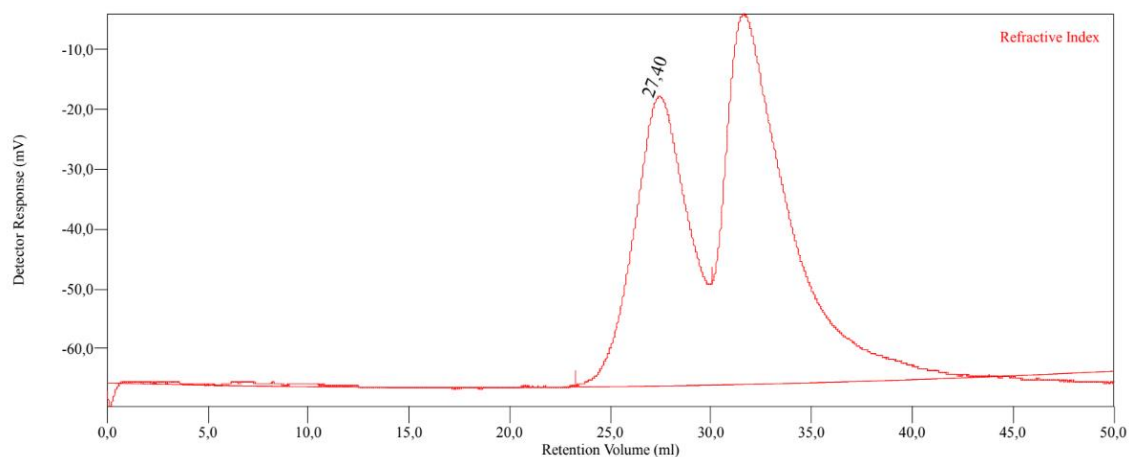


Figura F.0-33: GPC do propelente produzido a partir do PBS com óleo de canola.

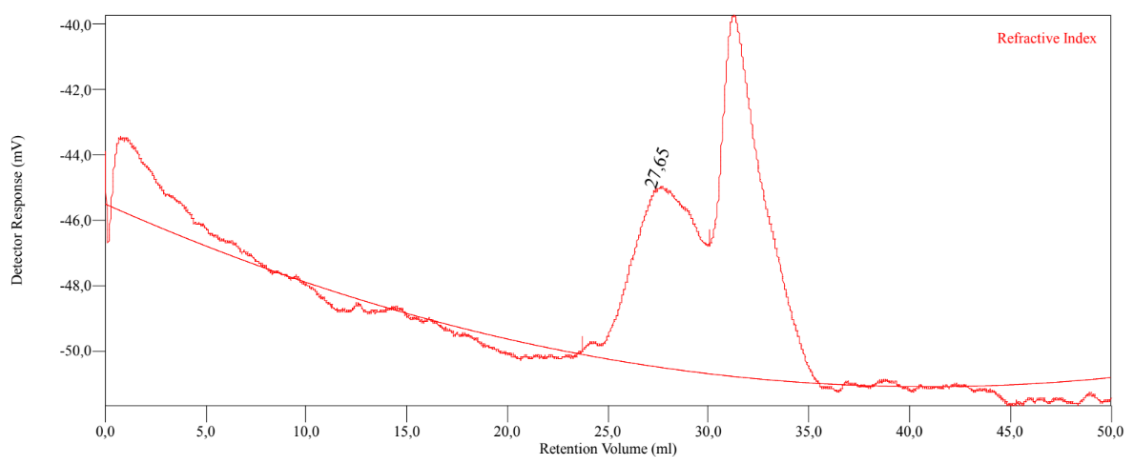


Figura F.0-34: GPC do propelente produzido a partir do PBS com óleo de soja.

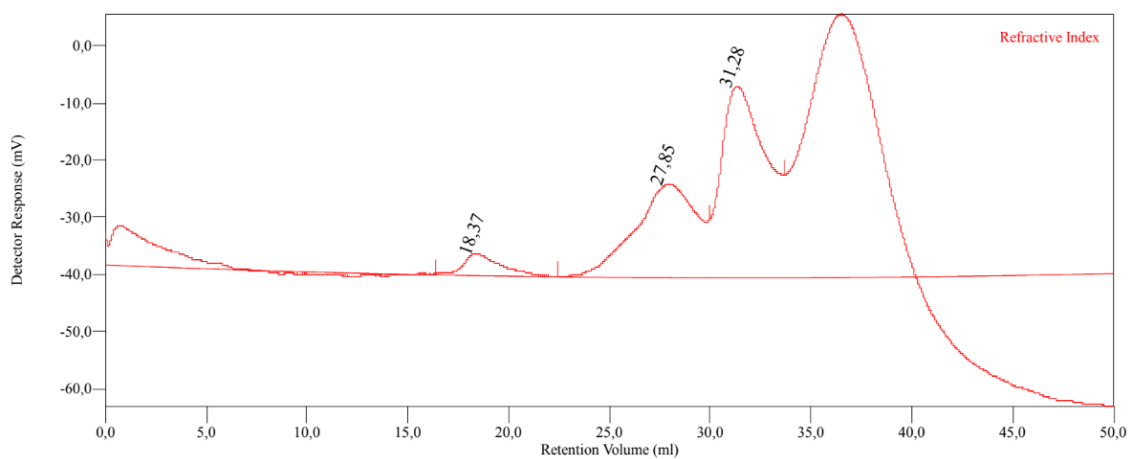


Figura F.0-35: GPC do propelente produzido a partir do PBS com óleo de girassol.

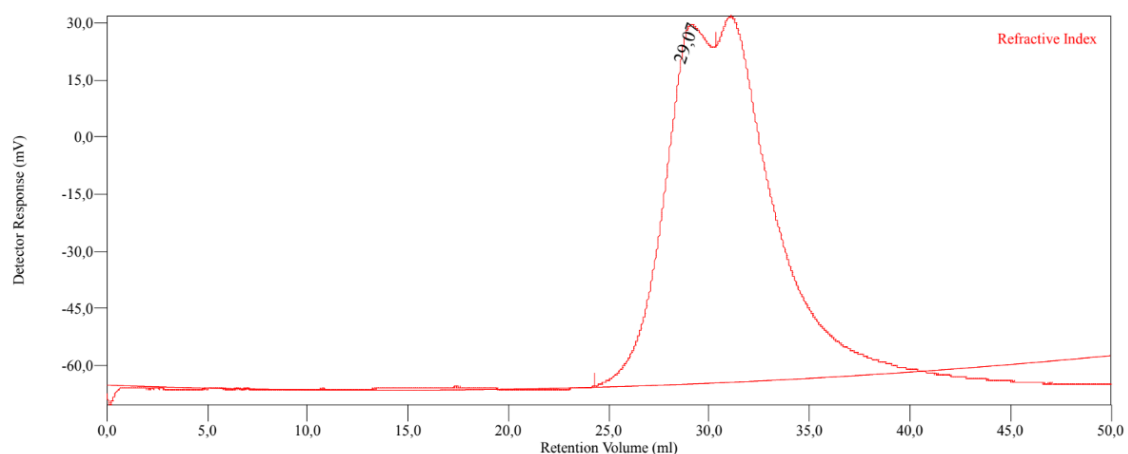


Figura F.0-36: GPC do propelente produzido a partir do PBS com óleo de milho.

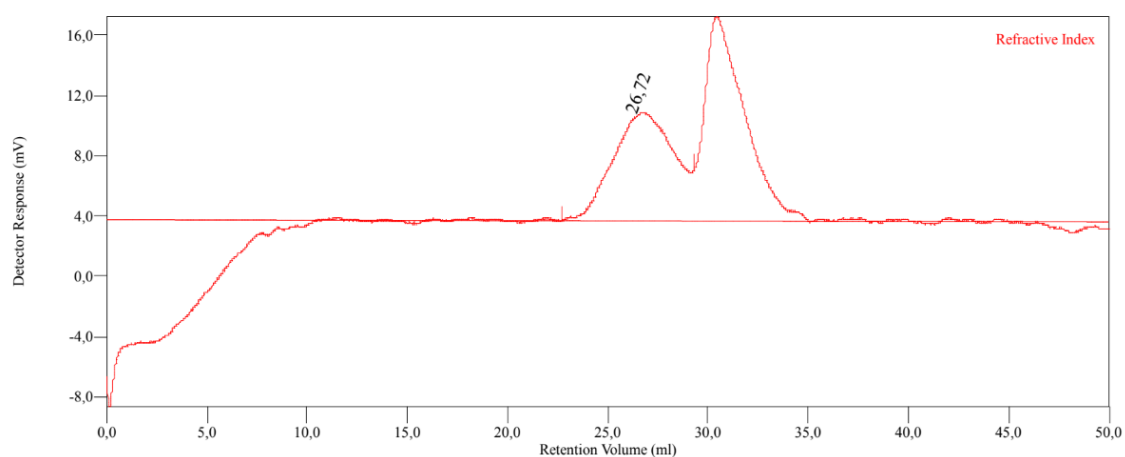


Figura F.0-37: GPC do propelente produzido a partir do PBS por polimerização em massa.

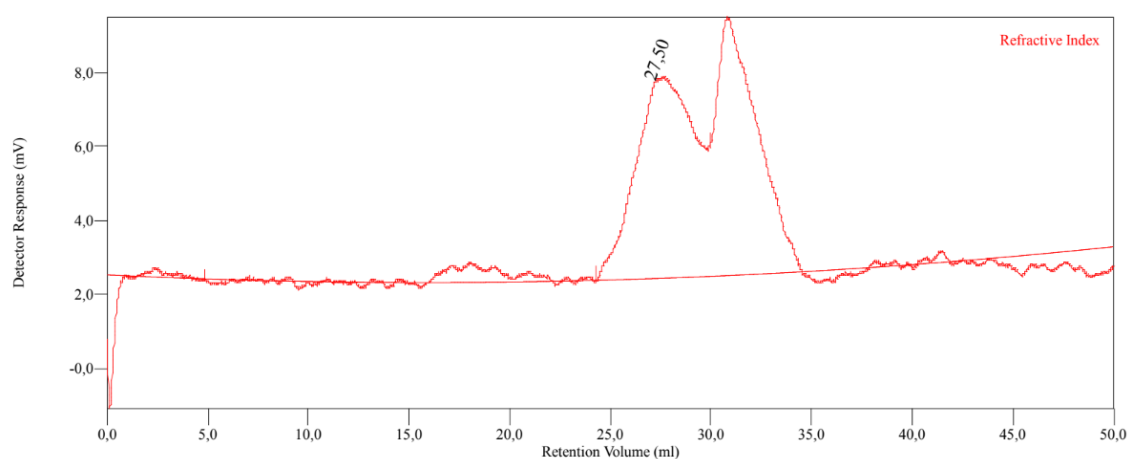


Figura F.0-38: GPC do propelente produzido a partir do PBS Glicerol com óleo de soja.

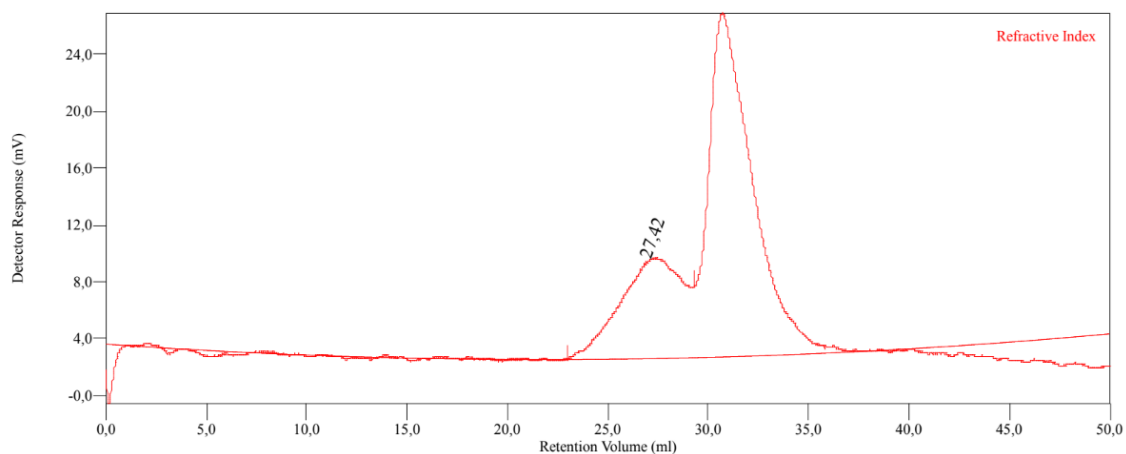


Figura F.0-39: GPC do propelente produzido a partir do PBS Glicerol com óleo de canola.

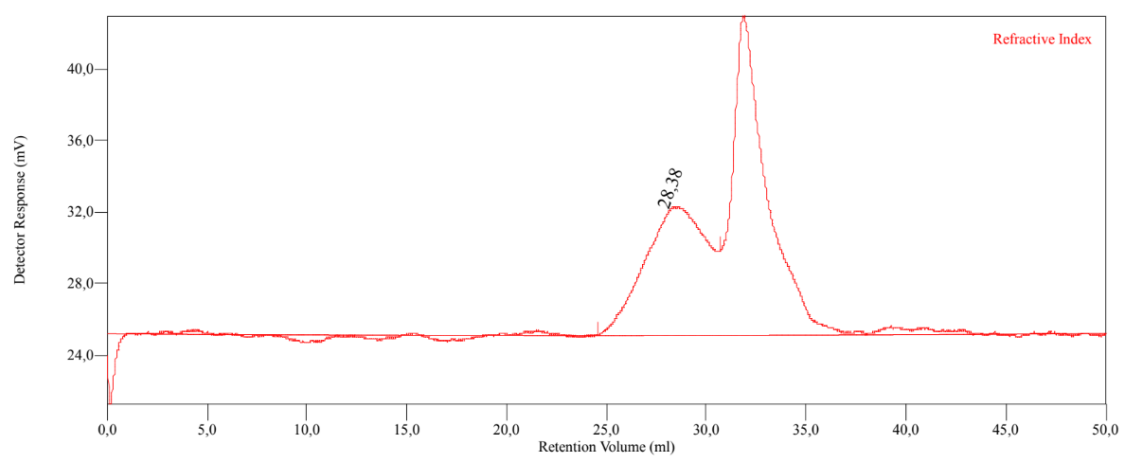


Figura F.0-40: GPC do propelente produzido a partir do PBS Glicerol com óleo de milho.

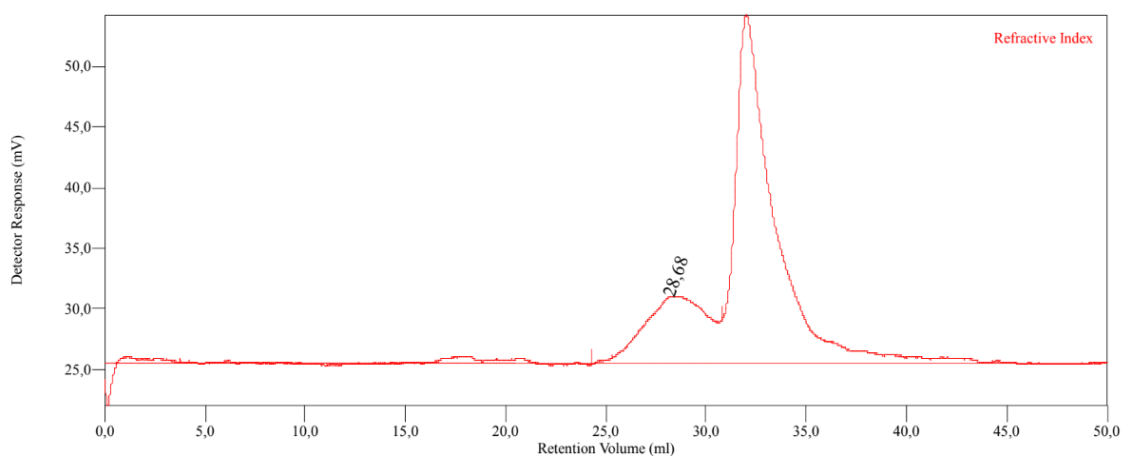


Figura F.0-41: GPC do propelente produzido a partir do PBS Glicerol com óleo de girassol.

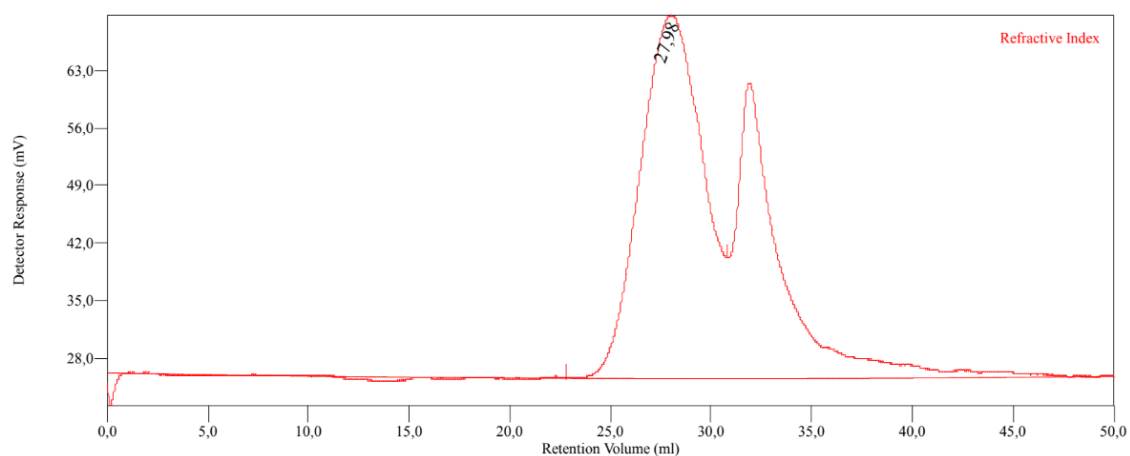


Figura F.0-42: GPC do propelente produzido a partir do PBS Glicerol por polimerização em massa.

APÊNDICE G

Modelagem de Polimerização

O desenvolvimento de tecnologia para a fabricação de propelentes compósitos demanda a modelagem do processo de polimerização, com o objetivo de caracterizar os parâmetros relacionados à síntese e permitir o aprimoramento do processo de reação.

De acordo com ODIAN (2004), a policondensação ou polimerização em etapas ocorre por meio da reação entre os grupos funcionais dos reagentes. Dessa forma, o tamanho das moléculas de polímero aumenta a uma taxa relativamente lenta, embora a reação ocorra entre quaisquer espécies funcionalizadas de diferentes tamanhos presentes no sistema. Desta maneira, o crescimento das cadeias ocorre em saltos e o tamanho das moléculas está fortemente correlacionado com a conversão dos grupos funcionais. Por esta razão, a trajetória da conversão é extremamente importante para descrever o andamento do processo neste tipo de polimerização.

De acordo com o modelo apresentado por BRANDÃO *et al.* (2017), usado como base para a modelagem e a estimação dos parâmetros cinéticos no presente trabalho, o mecanismo cinético se baseia na abordagem de grupamentos funcionais, permitindo que se obtenham as massas de condensados formadas. De acordo com o procedimento proposto, estas reações podem ser caracterizadas pelo mecanismo funcional mostrado na Figura abaixo.

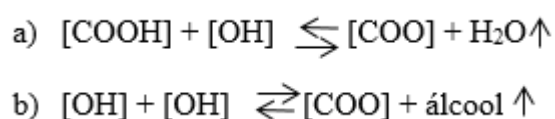


Figura G.0-1. Esquema ilustrativo do mecanismo de reação em duas etapas: a) Esterificação e b) Transesterificação.

Na Figura G.0-1, “[OH]” e “[COOH]” representam quaisquer moléculas que apresentem estes tipos de grupamentos funcionais, enquanto os polímeros gerados são representados pelo grupamento “[COO]” em ambas as etapas. Na etapa de esterificação são formados oligômeros (polímeros de baixa massa molar). Os oligômeros formados na

etapa de esterificação e que possuem grupamentos terminais “[OH]” reagem entre si e na etapa de transesterificação para gerar polímeros de massa molar mais elevada.

- Modelo do Sistema

Na etapa de esterificação, a água produzida e parte dos álcoois etilenoglicol ou 1,4 - butanodiol existente são evaporados e carregados pela corrente de nitrogênio gasoso. Esta corrente se dirige para uma coluna de fracionamento, onde são coletados os condensados, usados para o cálculo da conversão. Já na transesterificação, as moléculas poliméricas formadas na primeira etapa reagem entre si para formar um polímero de massa molar superior, liberando etilenoglicol ou 1,4-butanodiol no processo. Este subproduto é carregado pela fase gasosa, devido à pressão reduzida gerada por uma bomba de vácuo, que promove uma queda gradual da pressão até atingir o vácuo absoluto. De forma geral, a retirada de subprodutos desloca o equilíbrio da reação no sentido dos produtos e favorece uma alta conversão de grupos funcionais. Como consequência, ocorre a produção de polímeros de alta massa molar.

No equacionamento proposto, objetiva-se que para calcular as vazões de água e álcool que são carregadas pelo nitrogênio. No qual será considerada a existência do equilíbrio termodinâmico em cada instante de tempo. Como hipótese simplificadora, admite-se que a fase gasosa se comporta de forma ideal. Porém, não pode ser feita a hipótese de solução ideal para a fase líquida por conta de presença dos polímeros.

- Equacionamento Proposto

O mecanismo cinético baseado em grupos funcionais terminais foi proposto para representar a polimerização dos monômeros etilenoglicol (EG) ou 1,4-butanodiol (BDO) e ácido succínico (SA), admitindo como válidos os seguintes pressupostos: i) reatividade igual de grupos funcionais de diferentes moléculas; ii) remoção completa dos produtos secundários da reação.

Em virtude dos pontos de ebulição do 1,4-butanodiol (230 °C) e do etilenoglicol (195-198 °C) serem relativamente altos, quando comparados com o ponto de ebulição da água, pode-se considerar que o condensado coletado é composto principalmente de água na etapa de esterificação. As pressões de vapor da água são consideravelmente maiores do que as pressões de vapor do EG e BDO para temperaturas inferiores ao ponto de

ebulição dos álcoois. Desta forma, torna-se petinente afirmar que o etilenoglicol e o butanodiol não evaporam de forma significativa durante a primeira etapa da reação de polimerização. Contudo, quando o vácuo é aplicado, a pressão total final é muito próxima de zero, tornando possível a evaporação do etilenoglicol e do 1,4-butanodiol em taxas mais significativas.

- Esterificação

Durante a primeira etapa de reação, um fluxo de nitrogênio constante é alimentado para o reator com o objetivo de auxiliar a remoção de água. A taxa de alimentação de nitrogênio é representada pela variável $\dot{Q}_{N_2}$. A corrente gasosa flui através de um condensador, onde a água é condensada e coletada. Os balanços de material para os componentes e grupos funcionais no líquido são apresentados na Figura G.0-2. Os balanços de material na fase gasosa e o modelo de transferência de massa entre fases são apresentados na Figura G.0-2. O BDO utilizado no equacionamento representa tanto o butanodiol quanto o etilenoglicol.

Balanço molar de componentes não-voláteis $\frac{dn_i^L}{dt} = V[v_i r_1]; \quad i = SA, BDO, tSA, tBDO$ Balanço molar de componentes voláteis (água) $\frac{dn_{H_2O}^L}{dt} = Vr_1 - \dot{n}_{H_2O}^L$ Taxa de reação $r_1 = 4k_{d1}C_{SA}C_{BDO} - k_{r1}C_{H_2O}C_{tBDO:tSA}$ Volume médio da reação $\frac{dV}{dt} = -\dot{n}_{H_2O}^L \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}$

Figura G.0-2. Balanço material para a fase líquida em massa na etapa de esterificação.

Taxa de transferência de massa de água

$$\dot{n}_{H_2O}^L = k_{H_2O}^L A (a_{H_2O}^L - a_{H_2O}^{L,o})$$

Atividade da água na fase líquida

$$a_{H_2O}^L = \phi_{H_2O} \exp \left[\left(1 - \frac{1}{DP_n(t)} \right) \phi_P + \chi_f \phi_P^2 \right]$$

Equação de equilíbrio termodinâmico

$$y_{H_2O} P = \phi_{H_2O}^o \exp \left[\left(1 - \frac{1}{DP_n(t)} \right) \phi_P + \chi_f \phi_P^2 \right] P_{H_2O}^{sat}$$

Fração em volume do componente

$$\phi_i = \frac{n_i^L M_i}{\rho_i}; \quad i = H_2O, BDO, SA$$

Fração em volume do polímero

$$\phi_P = 1 - \phi_{SA} - \phi_{BDO} - \phi_{H_2O}$$

Balanço molar de nitrogênio na fase gás em massa

$$\frac{dn_{N_2}^G}{dt} = \dot{Q}_{N_2} - y_{N_2} \dot{F}$$

Balanço molar da água na fase gás em massa

$$\frac{dn_{H_2O}^G}{dt} = \dot{n}_{H_2O}^L - y_{H_2O} \dot{F}$$

Balanço molar da fase gás em massa

$$\dot{F} = \dot{Q}_{N_2} + \dot{n}_{H_2O}^L$$

Condensado acumulado de água

$$\frac{dm_{H_2O}}{dt} = y_{H_2O} \dot{F} M_{H_2O}$$

Figura G.0-3. Modelo de transferência de massa e balanços materiais da fase gás na etapa de esterificação.

Na Figura Figura G.0-2, n_i^L , v_i e C_i são, respectivamente a quantidade molar, o coeficiente estequiométrico e a concentração molar do grupo funcional. V é o volume do reator, enquanto $\dot{n}_{H_2O}^L$, M_{H_2O} e ρ_{H_2O} são as taxas de transferência de massa, a massa molecular e a densidade da água, respectivamente. A taxa de evaporação da água foi descrita com um modelo de transferência de massa que admite a existência de resistência à transferência de massa apenas na fase líquida, considerando-se que a interface líquida está em equilíbrio termodinâmico com a fase gasosa. Além disso, a hipótese de quase estado estacionário foi adotada para descrever o equilíbrio molar global na fase gás.

- Transesterificação

Na etapa de transesterificação ocorre a aplicação de vácuo com o objetivo de garantir a remoção completa dos subprodutos voláteis, visto que a conversão final e as massas molares médias são limitadas pelo equilíbrio da reação. As concentrações do grupo funcional são afetadas pela concentração dos subprodutos de condensação. Com base nas considerações propostas, as equações utilizadas para descrever a segunda etapa de reação são apresentadas na Figura a seguir.

Balço molar de componentes não-voláteis

$$\frac{dn_i^L}{dt} = V [\nu_{i,1}r_1 + \nu_{i,2}r_2]; \quad i = SA, BDO, tSA, tBDO, bSA, bBDO$$

Balço molar de componentes voláteis

$$\frac{dn_{H_2O}^L}{dt} = V [r_1 + r_2] - \dot{n}_{H_2O}^L$$

$$\frac{dn_{BDO}^L}{dt} = V [-r_1] - \dot{n}_{BDO}^L$$

Taxas das reações

$$r_1 = 4k_{d1}^* C_{SA} C_{BDO} - k_{r1}^* C_{H_2O} C_{tBDO:tSA}$$

$$r_2 = k_{d2}^* C_{tSA} C_{tBDO} - k_{r2}^* C_{H_2O} C_{bBDO:bSA}$$

Volume do meio da reação

$$\frac{dV}{dt} = - \left[\dot{n}_{H_2O}^L \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \dot{n}_{BDO}^L \frac{M_{BDO}}{\rho_{BDO}} \right]$$

Taxa de transferência de massa dos componentes voláteis

$$\dot{n}_i^L = k_i^{L*} A (a_i^L - a_i^{L,o}); \quad i = H_2O, BDO$$

Balanco molar da fase gás em massa voláteis

$$\frac{dn_i^G}{dt} = \dot{n}_i^L - y_{H_2O} \dot{n}_{VP}$$

Balanco molar da bomba à vácuo

$$\dot{n}_{VP} = \rho^G \cdot \dot{Q}$$

Vazão de gás para a bomba à vácuo

$$\dot{Q} = K_p \cdot P$$

Pressão da fase gás

$$PV_G = nRT$$

Condensado acumulado

$$\frac{dm_i}{dt} = y_i \dot{n}_{VP} M_i; \quad i = H_2O, BDO$$

Figura G.0-4. Balanços materiais da fase líquida na etapa de transesterificação.

Durante a segunda etapa do processo, a pressão do reator diminuiu gradualmente através da manipulação da válvula colocada na linha de vácuo. Neste trabalho, a capacidade valvula K_p foi descrita pela seguinte equação empírica:

$$K_p(t) = k \cdot F(t) = k \left\{ \frac{1}{1 + \exp[-\alpha(\Delta t - \delta)]} \right\}; \quad \Delta t = t - t_{1st} \quad (1)$$

Em que k é a capacidade máxima da válvula, t_{1st} é o momento em que a primeira etapa terminar, t é o tempo de reação atual e α e δ são parâmetros empíricos que representam a política de abertura da válvula.

- Resolução do modelo em um pacote computacional

O sistema de equações algébrico diferenciais foi implementado no pacote computacional Fortran. Serão simuladas as condições experimentais, considerando todos os polímeros PES e PBS produzidos em massa e em suspensão.

Para a proporção 1AS: 2 BDO ou EG

Para esta proporção molar verifica-se por meio dos parâmetros encontrados que o modelo, de forma geral, foi capaz de reproduzir com sucesso a dinâmica das curvas de recolhimento de condensado.

$$8.90652 = \chi_{inf}^2 \leq F_{obj} = 11.2775 \leq \chi_{sup}^2 = 32.8523$$

Tabela G.0-1. Dados da etapa de esterificação 2 (OH): 1 (COOH).

	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
k ₁	9,15 E-01	4,45 E-01	1,39 E+00	2,25 E-01
k ₂	-2,78 E+00	-2,97 E+00	-2,60 E+00	8,77 E-02
k ₃	-7,63 E-01	-1,37 E+00	-1,51 E-01	2,92 E-01
k ₄	1,66 E-01	2,48 E-02	3,07 E-01	6,75 E-02
k ₅	0,72772	2,43 E-01	1,21 E+00	2,31 E-01
	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	
$k_e = 10^{k_1}$	8,2229	2,7836	24,2907	
$k_{L,BDO}^E A = 10^{k_2}$	0,0016	0,0011	0,0025	
$k_{L,H_2O}^{E0} A = 10^{k_3}$	0,1728	0,0422	0,7069	
$\beta = 10^{k_4}$	1,4656	1,0588	2,0288	
$k_{e2} = 10^{k_1}$	5,3421	1,7508	16,3001	

As Figuras abaixo apresentam as massas de condensados acumulados preditos e experimentais na etapa de esterificação para os álcoois e a água.

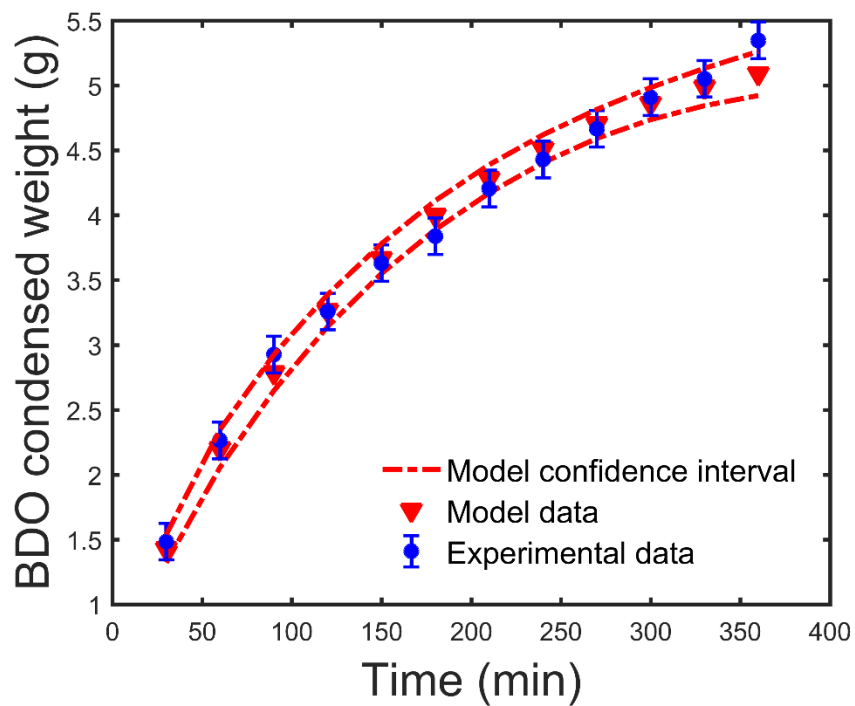


Figura G.0-5. Valores preditos e experimentais para condensados de 1,4-butanodiol.

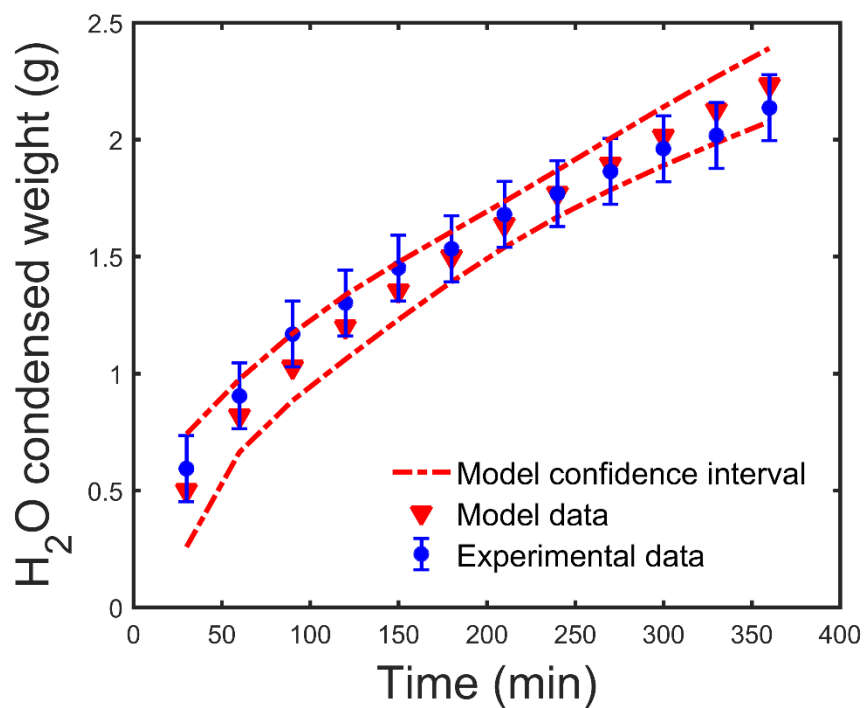


Figura G.0-6. Valores preditos e experimentais para condensados de água.

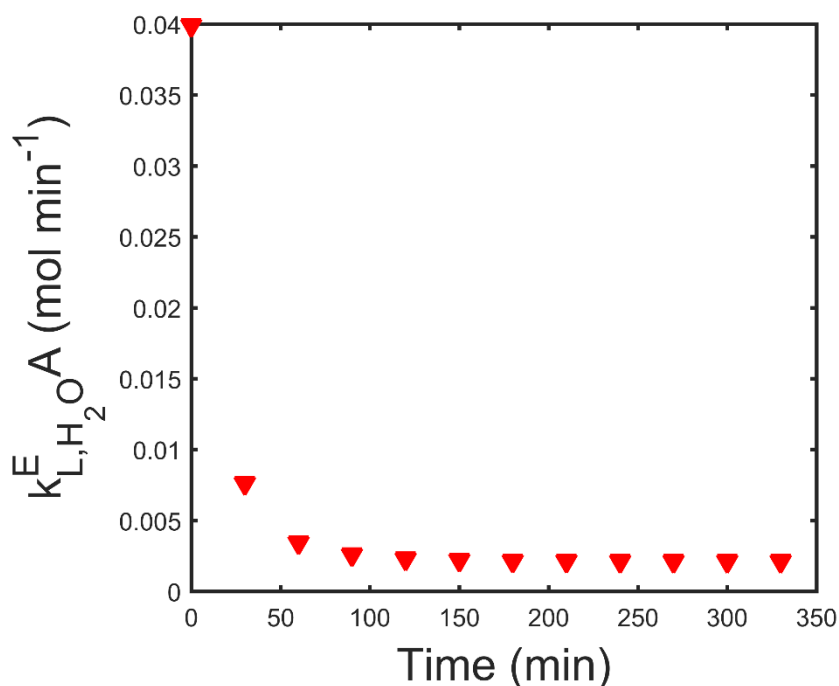


Figura G.0-7. Parâmetro da taxa de transferência da água estimado ao longo do tempo.

Para a proporção 2AS: 3 BDO ou EG

Para esta proporção molar, os parâmetros encontrados representam bem a remoção de condensado ao longo do tempo. As Figuras a seguir mostram que perfis previstos e experimentais para o condensado de álcool durante a etapa de esterificação estão bem representadas. Contudo, o comportamento linear típico da acumulação de massa de água no coletor de condensado, indica que a remoção de água é controlada principalmente por efeitos de transferência de massa na primeira etapa da polimerização, indicando que a reação não foi concluída e que os grupos carboxílicos que não reagiram podem ser esperados na reação meio no final da etapa de esterificação.

$$8.90652 = \chi_{inf}^2 \leq F_{obj} = 11.0373 \leq \chi_{sup}^2 = 32.8523$$

Tabela G.0-2. Dados da etapa de esterificação 3 (OH): 2 (COOH).

	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
k_1	0,852	6,77 E-01	1,03 E+00	8,37 E-02
k_2	-2,70 E+00	-2,80 E+00	-2,61 E+00	4,51 E-02
k_3	-3,55 E-01	-5,68 E-01	-1,42 E-01	1,02 E-01
k_4	1,02 E-01	2,82 E-02	1,77 E-01	3,54 E-02
k_5	7,99 E-01	5,56 E-01	1,04 E+00	1,16 E-01
	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	
$k_e = 10^{k_1}$	7,1227	4,7574	10,6638	
$k_{L,BDO}^E A = 10^{k_2}$	0,0020	0,0016	0,0025	
$k_{L,H_2O}^{E0} A = 10^{k_3}$	0,4413	0,2703	0,7205	
$\beta = 10^{k_4}$	1,2657	1,0670	1,5015	
$k_{e2} = 10^{k_1}$	6,2927	3,5945	11,0162	

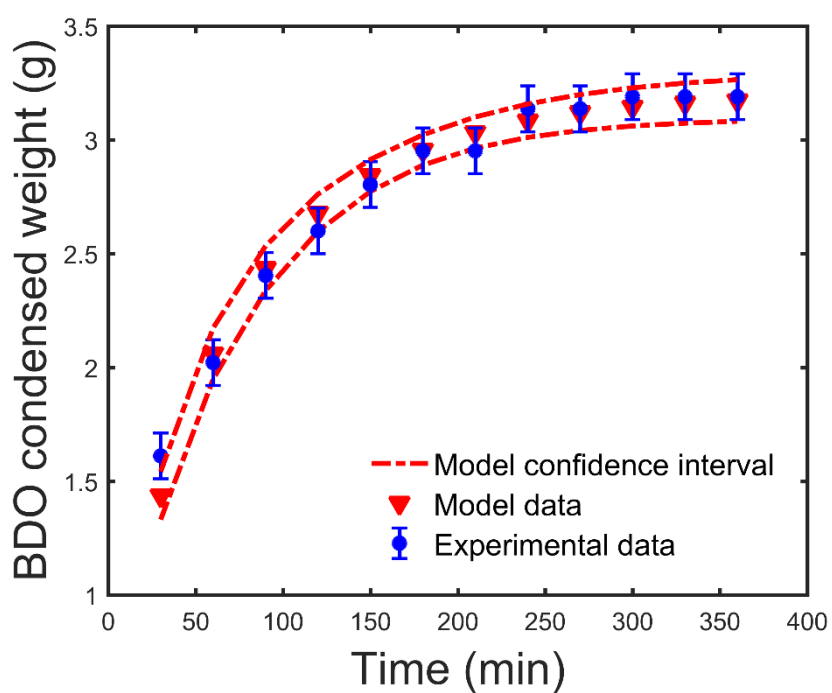


Figura G.0-8. Valores preditos e experimentais para condensados de 1,4-butanodiol.

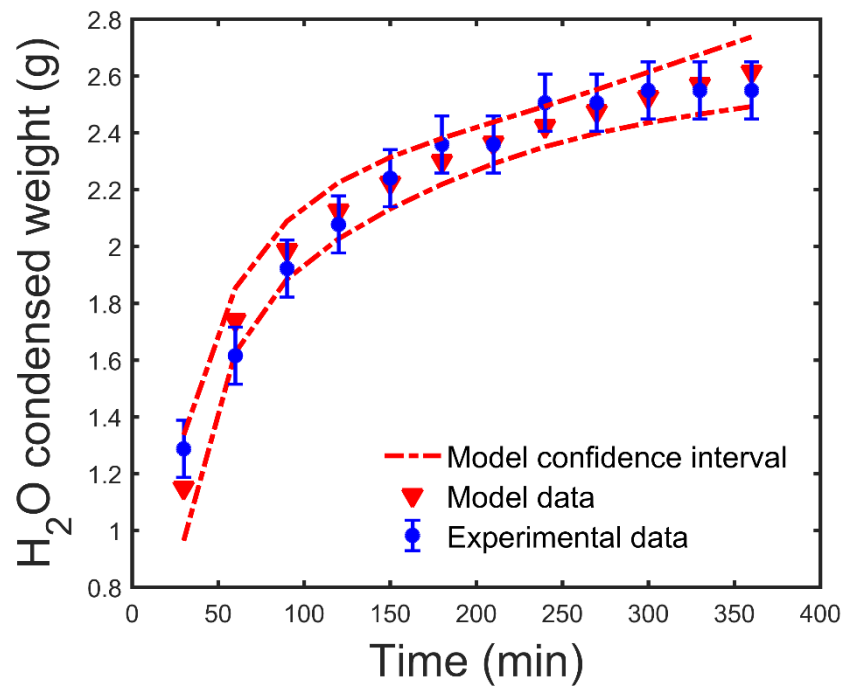


Figura G.0-9. Valores preditos e experimentais para condensados de água.

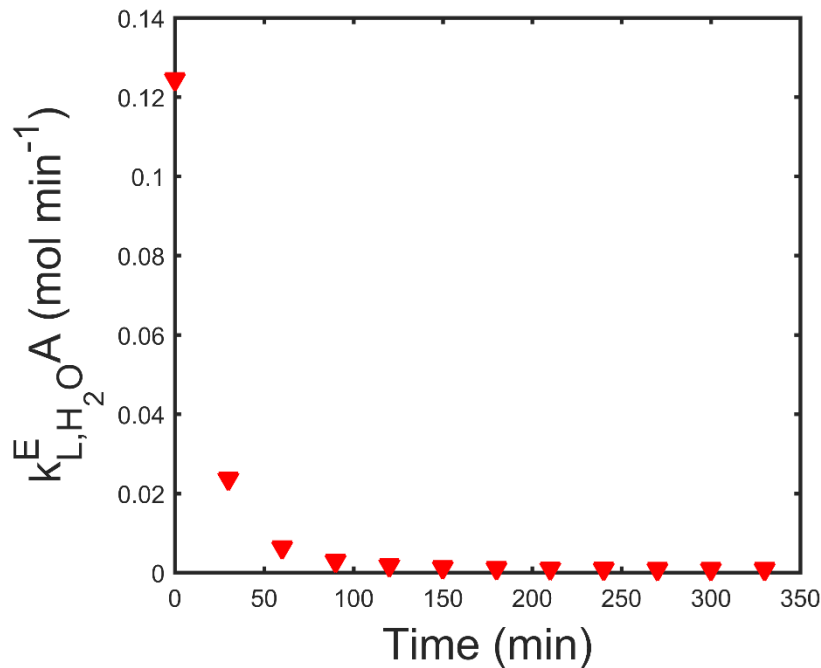


Figura G.0-10. Parâmetro da taxa de transferência da água estimado ao longo do tempo.

Esterificação para proporção: 4 (OH): 3 (COOH)

Para esta proporção de hidroxilas: carboxilas, o qual foi utilizado nos experimentos desta tese observou-se um perfil acumulado de peso de água condensada, mostrando um comportamento que a reação não foi concluída e que os grupos carboxílicos que não reagiram podem ser esperados na reação meio no final do passo de esterificação, Figura G.0-11.

A Figura G.0-12 mostra que perfis previstos e experimentais para o condensado em pesos de álcool durante a etapa de esterificação estão em bom acordo para a seguinte proporção molar.

$$8.90652 = \chi_{inf}^2 \leq F_{obj} = 13.1202 \leq \chi_{sup}^2 = 32.8523$$

Tabela G.0-3. Dados da etapa de esterificação 4 (OH): 3 (COOH).

	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
k ₁	7,42 E-01	3,91E-01	1,09 E+00	1,68 E-01
k ₂	-3,01 E+00	-3,2 E+00	-2,81 E+00	9,47 E-02
k ₃	-9,41 E-01	-1,3 E+00	-5,83 E-01	1,71 E-01
k ₄	-8,63 E-02	-3,27 E-01	1,54 E-01	1,15 E-01

k_5	7,01 E-01	1,04 E-01	1,3 E+00	2,85 E-01
	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	
$k_e = 10^{k_1}$	5,526	2,462	12,405	
$k_{L,BDO}^E A = 10^{k_2}$	0,001	0,001	0,002	
$k_{L,H2O}^{E0} A = 10^{k_3}$	0,115	0,050	0,261	
$\beta = 10^{k_4}$	0,820	0,471	1,426	
$k_{e2} = 10^{k_1}$	5,024	1,271	19,863	

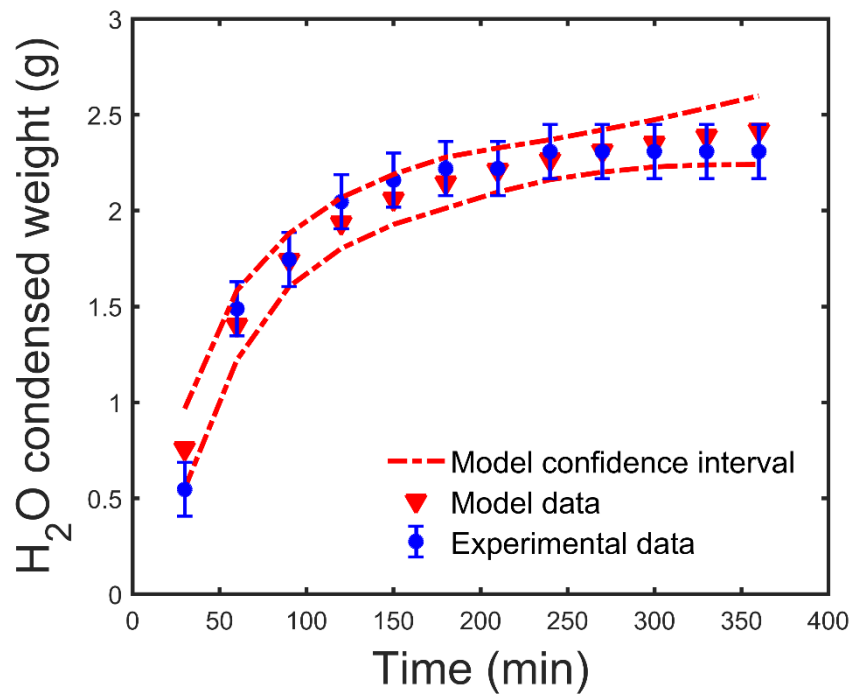


Figura G.0-11. Valores preditos e experimentais para condensados de água.

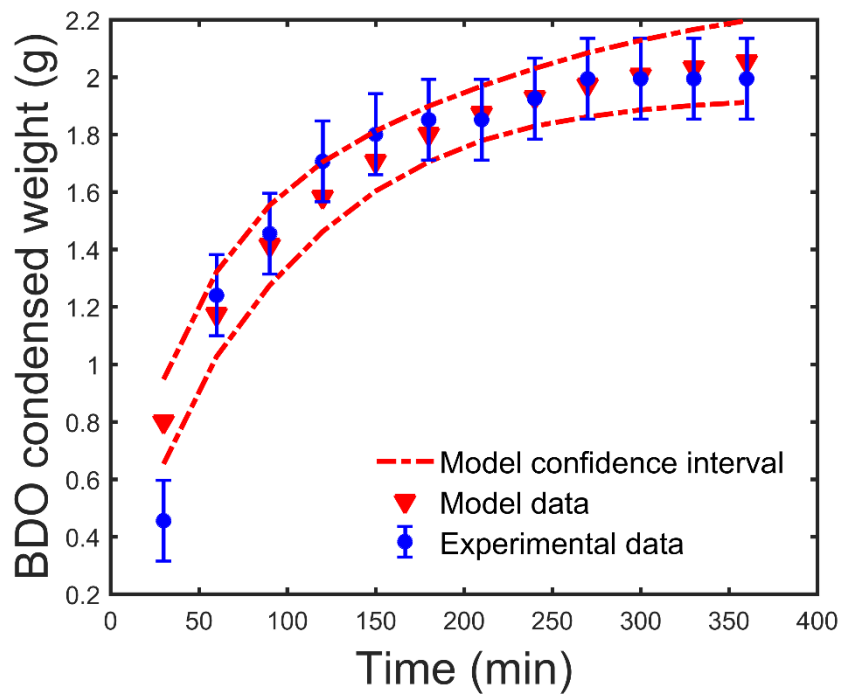


Figura G.0-12. Valores preditos e experimentais para condensados de álcool.

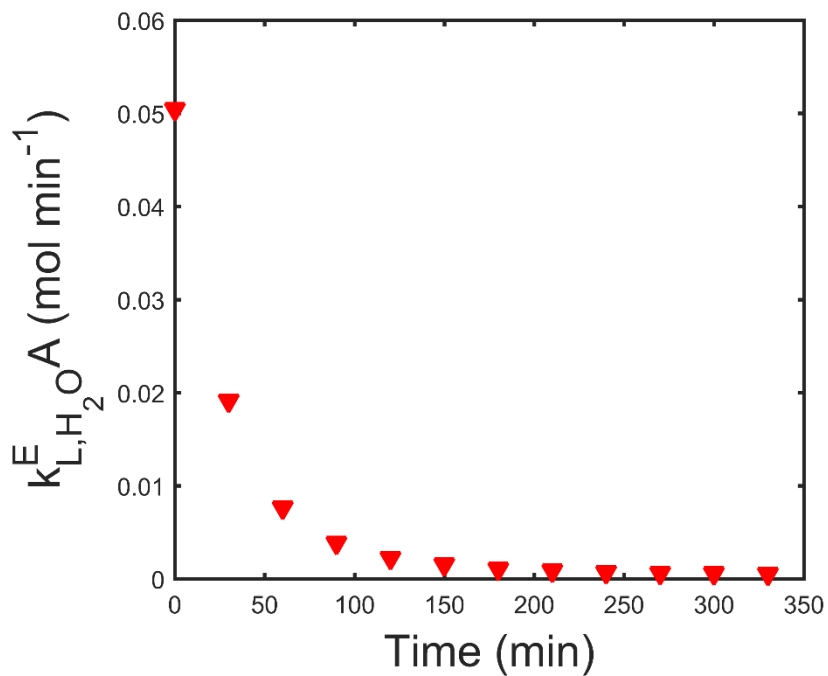


Figura G.0-13. Parâmetro da taxa de transferência da água estimado ao longo do tempo.

Neste estudo preliminar, a polimerização do ácido succínico e 1,4- butanodiol para produzir poli(succinato de etileno) (PBS) foi investigado no presente trabalho. As reações de polimerização foram realizadas em duas etapas processo (a esterificação direta sob fluxo de nitrogênio seguida pela etapa de transesterificação de diésteres e oligômeros sob vácuo, catalisado pelo óxido de antimônio (III)). O acumulado em quantidades de subprodutos foi utilizado como resposta de variáveis para construção de modelo e estimativa de modelo parâmetros. Podendo concluir que o modelo proposto foi capaz de representar de forma significativa os dados experimentais em todas as proporções molares dos reagentes, principalmente os valores finais de massa de condensado, assim como a sua dinâmica de recolhimento ao longo do tempo. Torna-se importante destacar que o problema proposto é extremamente complexo, e que necessita de diversos parâmetros para que seja resolvido. Porém, em um trabalho futuro, a estimação e análise de sensibilidade dos parâmetros deve ser realizada para a etapa de transesterificação também verificando quais dos parâmetros avaliados são realmente significativos para a resolução deste estudo.

APÊNDICE H

Estudo sobre policondensação em suspensão utilizando óleo de reuso como meio dispersante durante Trabalho de Conclusão de Curso com alunos da PUC.

Para o trabalho de conclusão de curso, os alunos de graduação em Engenharia Química, Marcello de Vasconcelos Porto Hermann Tostes e Mariana Veronese de Mello Hacar Julião, elaboraram o estudo intitulado como: “Estudos sobre as propriedades térmicas de matrizes plásticas aplicadas como combustíveis a propelentes” sob orientação da Professora Amanda Lemette Brandão e da Doutoranda Nicolis Amaral de Araujo.

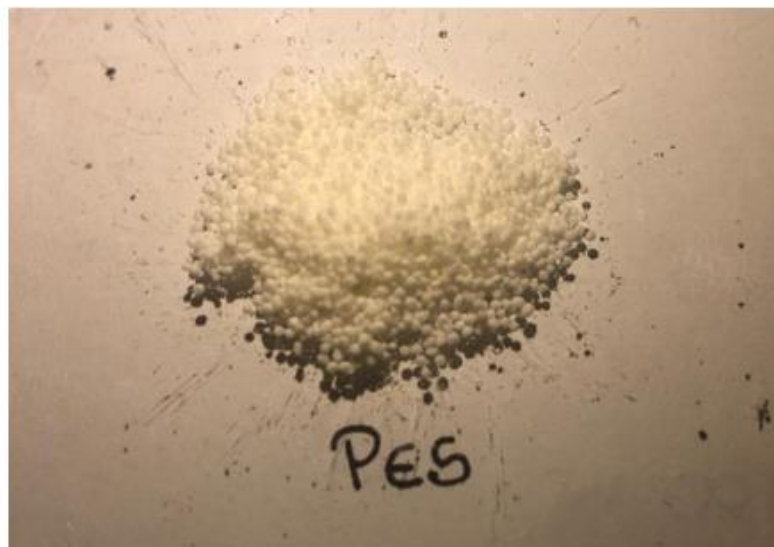
Este estudo teve a motivação envolvendo uma questão ambiental significativa, sendo realizado a síntese do poli(succinato de etileno) (PES) e do copolímero do PES, sendo sintetizado pela reação de poliálcoois com ácido succínico em etapas de esterificação e transesterificação, com adição de glicerol. Além disso, o processo de polimerização foi realizado pela policondensação em suspensão e o óleo de cozinha que seria descartado (muitas vezes de maneira incorreta) foi utilizado como meio contínuo da reação.

Este óleo reutilizado foi coletado pelos próprios alunos após o processo de cozimento com objetivo de avaliar se o óleo de reuso forneceria polímeros com propriedades similares aos sintetizados com os óleos sem sofrerem aquecimento e possíveis alterações na sua estrutura química.

Ao longo do trabalho, os alunos avaliaram a energia de ativação e outros parâmetros da decomposição térmica, que são de extrema relevância para conhecer o potencial energético dos polímeros em questão e comparar com outros polímeros mundialmente utilizados. O estudo da degradação térmica se deu através da técnica analítica de Análise Termogravimétrica (TG) e os cálculos para conhecimento dos parâmetros de decomposição térmica foram baseadas em métodos desenvolvidos por Kissinger e Ozawa.

Dentre os resultados pertinentes a esta tese está o aspecto visual dos polímeros sintetizados utilizando óleo de reuso, no qual apresentaram uma cor diferenciada, com um tom mais amarelado, e o tamanho de globo menor em comparação com os sintetizados por óleo puro, como pode ser visto nas Figuras abaixo.

a)



b)

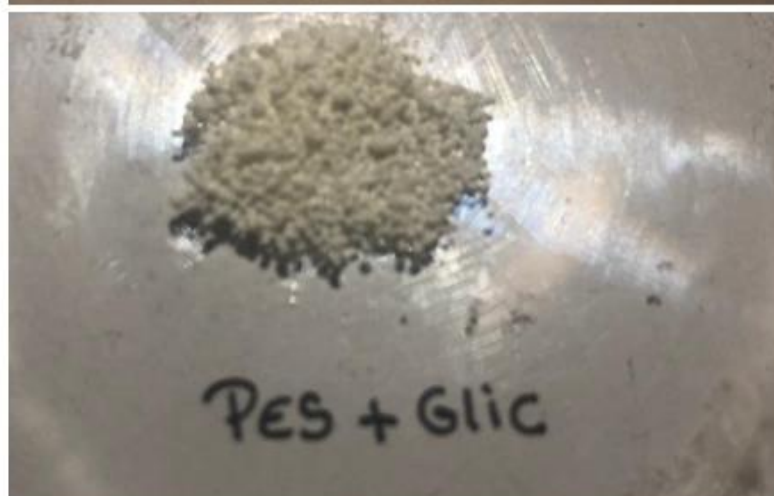


Figura H.0-1. Resultado da polimerização do polímero a) PES e b) PES com glicerol (Fonte: TOSTES e JULIAO, 2019).

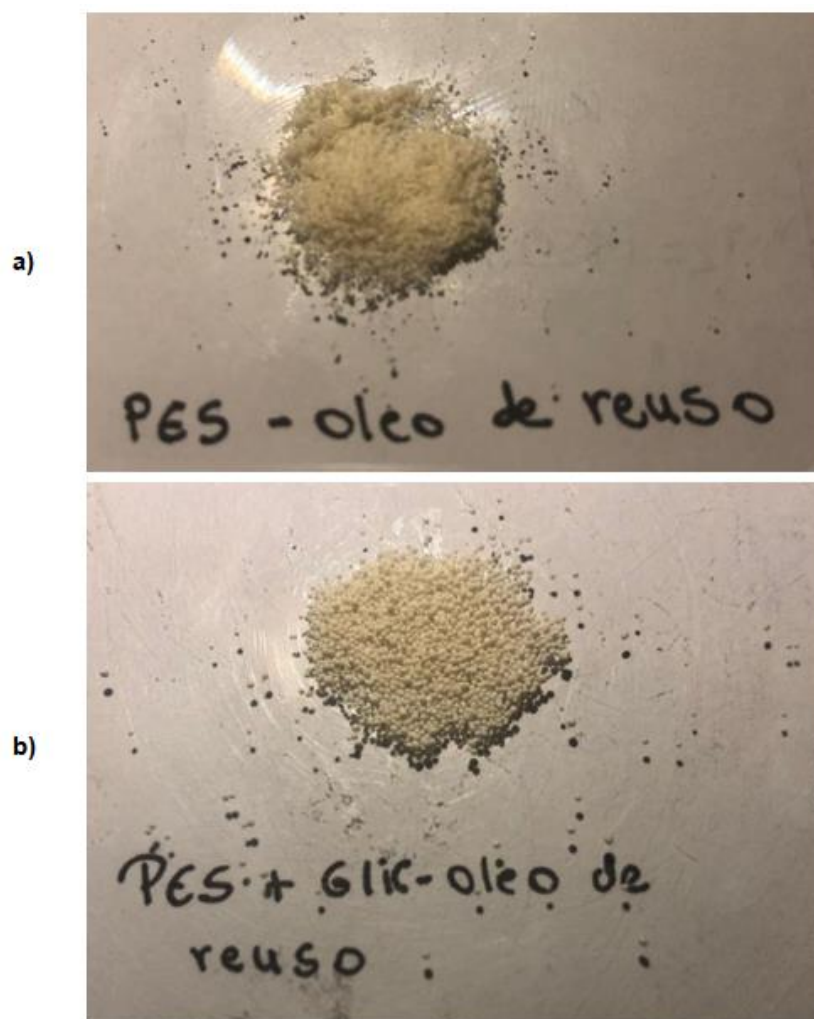


Figura H.0-2. Síntese da polimerização do a) PES e b) PES com glicerol sintetizado com óleo de reuso (Fonte: TOSTES e JULIAO, 2019).

Com base no material produzidos utilizando óleo de reuso foi possível produzir propelentes ao longo desta tese e poder comparar os valores de combustão destes materiais em relação aos que utilizaram óleo sem sofrer qualquer alteração térmica.

Referência Bibliográfica

TOSTES, M. de V. P. H. e JULIAO, M. V. de M. H., 2019, Estudo sobre as propriedades térmicas de matrizes plásticas aplicadas como combustíveis a propelentes. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

APÊNDICE I

Doutorado DAI – Desenvolvimento de um estudo na empresa TOCO

1. IDENTIFICAÇÃO DO PROJETO

Este documento detalha as atividades desenvolvidas durante o período de 01/08/2019 a 31/01/2021 durante o doutorado acadêmico de inovação (DAI), por Nicolis Amaral de Araujo. A bolsista cursou doutorado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (COPPE/PEQ) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) sob orientação dos professores José Carlos Pinto (PEQ/UFRJ) e Antônio Luis Santos Lima (PQ/IME). E durante o período estabelecido de vigência neste relatório esteve presente também na Empresa TOCO, localizada no Parque Tecnológico da UFRJ. A bolsa refere-se ao projeto 443840/2018-0 - Programa DAI UFRJ, que foi utilizada pela bolsista em parte do doutorado, no qual o projeto se trata da possibilidade de aplicação de um dos polímeros produzidos na presente tese como componente para preparo de tubetes biodegradáveis.

2. INTRODUÇÃO

Inicialmente, a proposta submetida ao programa referia-se aos polímeros de policondensação, como o PBS, que são produzidos usualmente em massa, com síntese em duas etapas, incluindo as etapas de esterificação e a de policondensação em estado fundido. Sendo formada então uma resina que segue para extrusora para ser peletizada e encaminhada para indústria de transformação (WANG; GUO; LI, 2012). Dessa forma, essas resinas são comercializadas usualmente na forma de *pellets* com dimensões características de 5 a 10 mm. Essas dimensões características dificultam a mistura com cargas fibrosas características de insumos agrícolas, como fibra de coco e a cama de frango. Por isso, o uso de *pellets* de PBS para a formulação de tubetes fibrosos resulta em peças pouco uniformes e com pobres propriedades mecânicas. Para resolver esse problema, os *pellets* de PBS poderiam ser em tese moídos para formar um pó; no entanto, a moagem dos *pellets* de PBS é muito ineficiente por causa da natureza deformável do

polímero. Portanto, a produção de PBS na forma de pó constitui uma vantagem significativa do processo de polimerização.

O uso proposto do polímero PBS, foi proposto pelo domínio da bolsista na síntese e caracterização do mesmo durante todo o período de mestrado e doutorado. Contudo, ao longo do início do estudo na empresa TOCO, essa proposta foi descartada pela empresa em virtude da falta de fornecedor do polímero em grande escala, assim como do possível aumento de custo na produção, porém em testes de bancada mostrou-se viável.

Sendo estabelecido então que o projeto a ser desenvolvido seria o: “Estudo da Avaliação do Ciclo de Vida da aplicação da fibra de coco na produção de tubetes biodegradáveis em comparativo com tubetes plásticos”. Neste relatório serão abordadas as informações das atividades referentes ao período da bolsa recebida neste projeto do DAI. E em paralelo, foi desenvolvida também a tese acadêmica intitulado como: “Desenvolvimento de Propelentes Compósitos com base em derivados do ácido succínico”.

Segundo HENRIQUE (2002), a grande expansão do uso de plásticos nos últimos anos aumentou o problema da poluição ambiental e para contornar esta problemática tem aumentado a busca por produtos biodegradáveis. Com isso, na área agrícola o uso de tubetes biodegradáveis para mudas pode reduzir o uso de saquinhos e tubetes plásticos para algumas culturas. Como vantagens, o tubete pode reduzir também o tempo de plantio, já que as mudas não são retiradas dos mesmos, sendo plantadas diretamente no solo. IATAURO (2004), adquiriu resultados satisfatórios utilizando tubetes biodegradáveis na produção de mudas de aroeira. O uso de tubetes biodegradáveis poderia modificar toda a cadeia de produção de mudas de flores, já que os tubetes biodegradáveis em comparação aos sacos plásticos tradicionais ocupam menos espaço nos caminhões de transporte.

Atualmente as empresas que operam neste ramo utilizam os tubetes fabricados com plástico. Os tubetes biodegradáveis da empresa TOCO, por terem uma proposta de serem fabricados com matéria orgânica, podem ser enterrados diretamente com as mudas no solo não causando a agressividade na retirada das mudas para plantio no solo após o período de germinação. Além da possibilidade dos tubetes biodegradáveis poderem ser enriquecidos em sua formulação com a adição de nutrientes, defensivos, suplementos e

bactérias auxiliando na qualidade da muda. A proposta dos tubetes da TOCO, quando comparados aos tubetes de plástico oferecem a possibilidade de um aumento da produtividade e efetividade na atividade agrícola.

A tecnologia tem a proposta de ser utilizada nos agronegócios, especificamente no plantio de mudas de plantas pelas empresas dos setores: (i) Papel e celulose; (ii) reflorestamento; (iii) viveiros de plantadores de mudas.

Neste contexto, o projeto objetivou realizar o estudo da Avaliação do Ciclo de Vida utilizando o software SimaPro do tubete biodegradável com matéria-prima fibra de coco e realizar o comparativo do tubete plástico para a produção de mudas de eucalipto.

3. ATIVIDADES REALIZADAS

- a) Revisão bibliométrica com artigos, documentos e patentes sobre a temática do projeto desde a produção de mudas de eucalipto, busca por matérias-primas (cama de frango, cama de suíno e fibra de coco), desenvolvimento de camas de vegetação, estudo de materiais para composição dos tubetes, caracterizações físico-química dos tubetes, análise econômica, software SimaPro, avaliação de ciclo de vida;
- b) Pesquisa sobre a escolha da matéria-prima sob a supervisão de membros da empresa TOCO, dentre as quais se destacaram: cama de frango, fibra de coco e cama de suíno. Sendo escolhida por meio de testes de validação a fibra de coco para as etapas de produção de tubetes para a empresa;
- c) Elaboração de fluxogramas de processo produção de tubetes para mudas desde a matéria prima original até a aplicação final, participação no texto descritivo da elaboração da patente e elaboração de apresentações mensais;
- d) Estudo por meio de um curso quinzenais sobre o software SimaPro oferecido pelo Grupo Engepol;
- e) Participação em cursos e palestras sobre avaliação de ciclo de vida;
- f) Execução da escolha de bases de referência no software comparando a produção de tubetes plásticos e tubetes de fibra de coco.

4. METODOLOGIA

A metodologia primária se baseou na busca de artigos, teses e patentes sobre a temática. Destacando que o número de patentes depositadas no país nos últimos 10 anos é bem pequeno restringindo bastante uma metodologia para ter por base, como mostram as Figura I.0-1 e Figura I.0-2, com base em PATENTSCOPE (2020).

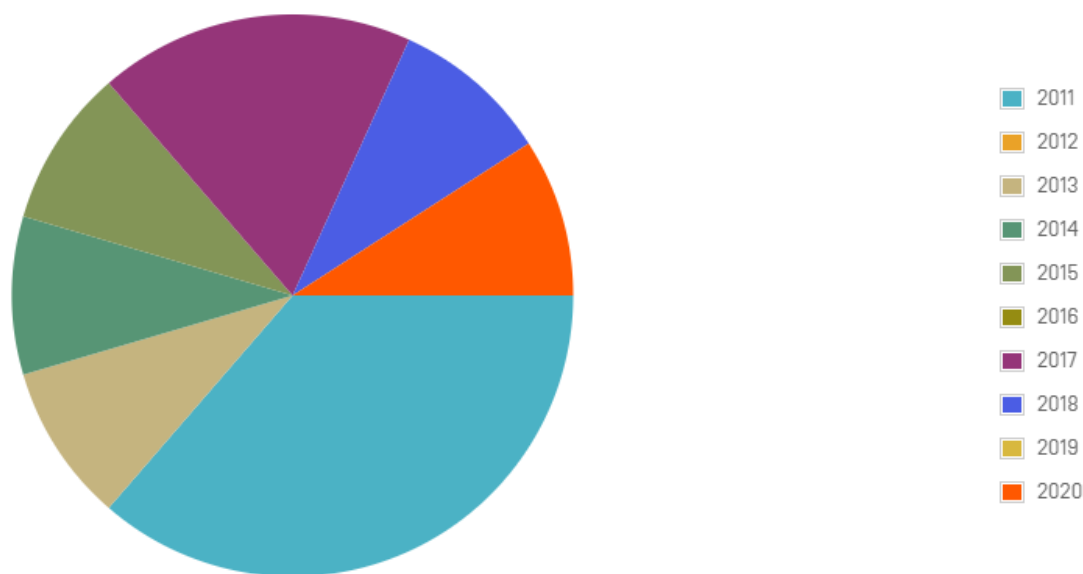


Figura I.0-1. Gráfico com os depósitos de patentes na última década (Fonte: PATENTSCOPE, 2020).

Países	Requerentes	Inventores	Código CIP	Datas de publicação
Brasil 37	MEC PREC MECANICA DE PRECISAO 2	CARVALHO SEBASTIAO JULIO DE 2	A01G 15	2011 4
PCT 2	VOITH SULZER PAPIERMASCH GMBH 2	PEREIRA CASSIANO SPAZIANI 2	A01C 4	2012 0
	ANTONIO AUGUSTO DE CARVALHO CE 1	ANTONIO JORGE FAVORETO 1	B65H 2	2013 1
	BENEDITO ANTONIO TURSSI 1	ANTÔNIO JEDSON CALDEIRA BRANT 1	C08L 2	2014 1
	BIO & GREEN INDÚSTRIA DE PRODUTOS BIODEGRADÁVEIS LIMITADA - ME 1	BAR A 1	A01H 1	2015 1
	CARLOS EDUARDO RIBEIRO 1	CARLOS EDUARDO RIBEIRO 1	A61M 1	2016 0
	CARLOS PEREIRA TISSOT 1	CERTAIN ANTONIO AUGUSTO DE CAR 1	B27F 1	2017 2
	CARVALHO SEBASTIAO JULIO DE 1	DAVIES DAVID LESLIE 1	B27K 1	2018 1
	DAVID LESLIE DAVIES 1	ELIAS SAHADE JÚNIOR 1	B27N 1	2019 0
	ELIAS SAHADE JÚNIOR 1		B41K 1	2020 1

Figura I.0-2. Quadro informativo com os depósitos de patentes na última década (Fonte: PATENTSCOPE, 2020).

Além do estudo bibliométrico, ao longo do desenvolvimento do projeto a bolsista esteve presente uma vez por semana na empresa TOCO para reuniões semanais, acompanhamento dos testes de fabricação de tubetes juntamente com a pesquisadora Ana Carolina Marota (Bolsista da TOCO), e as análises basearam-se da utilização de fatores de produção separadas em quatro grupos:

- a) Operações agrícolas: definição da cultura, definição do número de mudas, para cada operação é definido o número de horas de trabalho gasto por categoria de mão-de-obra, equipamentos, auxílios da Embrapa.
- b) Operações agrícolas efetuadas através de empreita: envolvendo operações de manutenção, cultivo, colheita, transporte e etc.
- c) Materiais de consumo: constituiu os materiais que seriam utilizados no processo de produção, podendo ser próprios e/ou adquiridos pelo produtor.
- d) Por último foram considerados os componentes de todo o processo de produção de tubetes, assim como otimização, composição e análise econômica.

Com as etapas de desenvolvimento definidos, foram elaborados os fluxogramas de processo a cada fase de estudo e para cada matéria-prima em questão até a decisão final.

A busca das informações pertinentes ao projeto se baseou no esquemático de sequência de etapas para alimentação no software SimaPro, como mostra a Figura I.0-3.

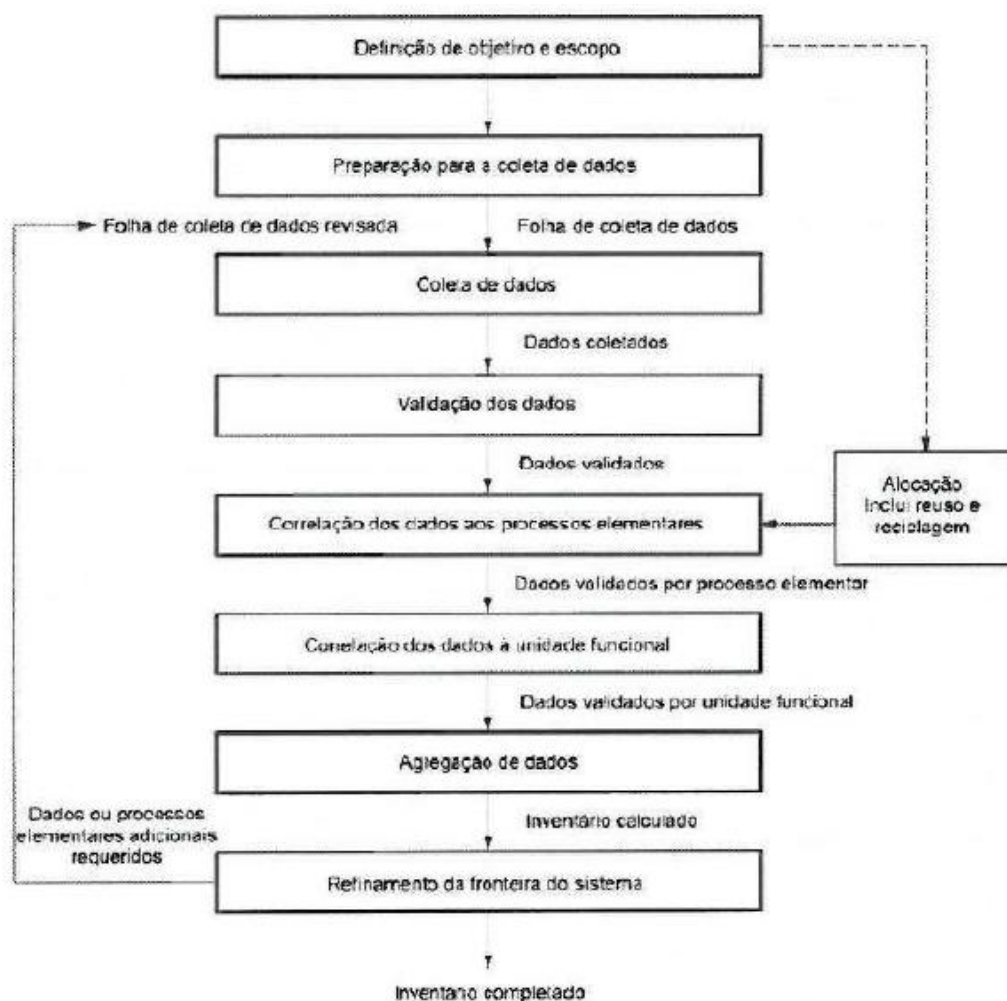


Figura I.0-3. Procedimento simplificado para análise de inventário (Fonte: Braskem, 2015).

5. RESULTADOS OBTIDOS

Ao longo do estudo e da vivência na empresa TOCO foi possível definir algumas informações do processo para serem alimentadas e analisadas no software SimaPro, como:

ESCOPO: Sistema de Produto – Tubete plástico e tubete biodegradável para mudas.

FUNÇÃO: Recipientes para produção de mudas florestais nativas de eucalipto.

UNIDADE FUNCIONAL: Produção de tubetes = 100000 unidades

Depositar as mudas em quantos $m^2 = 60$ ha

Tempo de Vida = 90 dias

FLUXO DE REFERÊNCIA: 100000 unidades

DESCRIÇÃO DOS PRODUTOS:

Tubete de Plástico = massa: 10,18 g / volume: 53,19 cm³

Tubete Biodegradável = massa: 10,2 g / volume: 53cm³

OBS: Considerando a taxa de mortalidade das mudas = 5%

Inicialmente, a matéria-prima definida havia sido por alguns meses de estudo a cama de frango, pelo fato de a liberação de nutrientes pela cama de aves se processar de forma mais lenta do que os fertilizantes minerais, visto ser necessário tempo bem maior de ação dos microrganismos para realizar a mineralização, a qual dependeria de fatores como temperatura e umidade do solo, relação C/N, tipo de solo, pH, entre outros. A liberação mais lenta dos nutrientes pela cama seria um aspecto positivo, pois a liberação dos nutrientes poderia coincidir com a maior demanda nutricional da cultura, principalmente as anuais.

Durante a fase de estudo da cama de frango, alguns trabalhos se destacaram para avaliação desta matéria-prima.

Como o estudo de LIMA et al.(2019), que avaliou o impacto ambiental do processo de produção de frangos de corte brasileiro: Avaliação usando avaliação do ciclo de vida, que avaliou as categorias: Potencial de Aquecimento Global em cem anos (GWP), depleção de recursos abióticos (elementos minerais e combustíveis fósseis), depleção da camada de ozônio, eutrofização, acidificação, ecotoxicidade aquática de água doce, ecotoxicidade aquática marinha, ecotoxicidade terrestre, toxicidade humana, oxidação fotoquímica e uso da terra. Na Figura I.0-4 é possível ver o fluxograma descritivo das etapas do sistema de produção de frangos de corte do estudo.

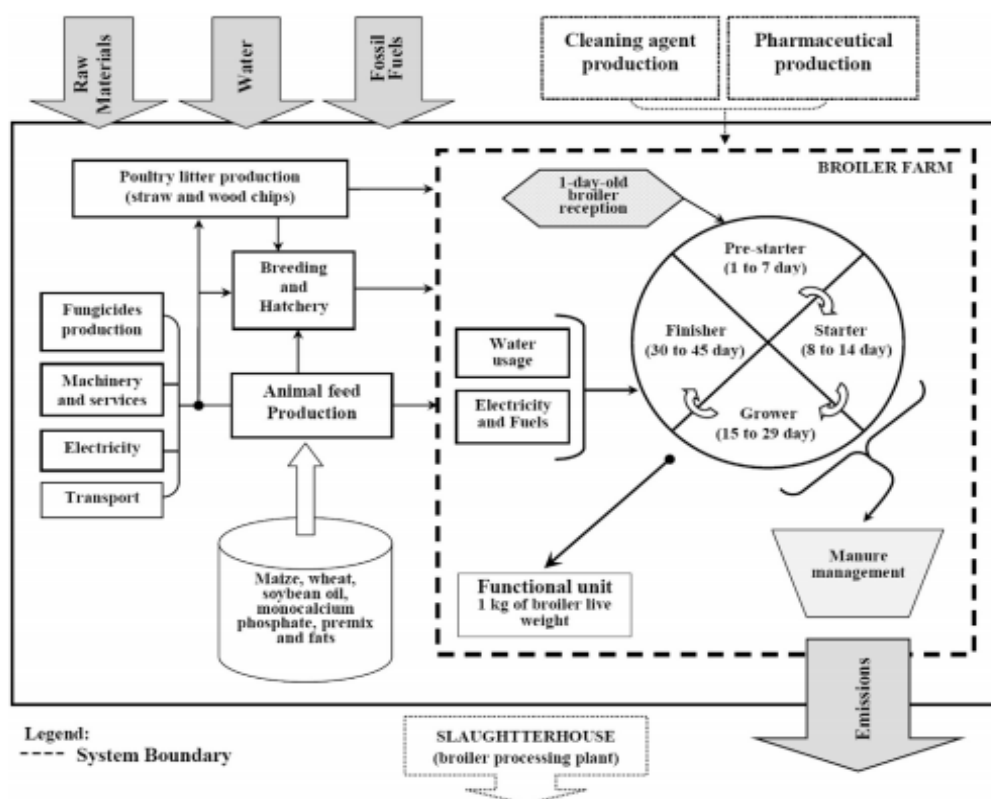


Figura I.0-4. Limites do sistema e diagrama de fluxo do sistema de produção de frangos de corte.

O processo foi dividido em duas fases principais e cada fase inclui subprocessos diferentes: a) produção de ração (alimentação de frangos); e b) operação de criação de frangos. Produção de ração e crescimento de frangos de corte: a principal alimentação ingredientes como milho, farelo de soja, farelo de milho, soja suplementos minerais, vitaminas e aminoácidos foram utilizado na produção de ração para frangos de corte durante o crescimento.

As bases de dados Ecoinvent 2.2 e O Ecoinvent 3.3 foi aplicado para os seguintes insumos alimentam ingredientes, eletricidade, transporte, água, utilizando o software OpenLCA v1.6. Na Figura I.0-5 tem-se as entradas e saídas do processo usando o software OpenLCA.

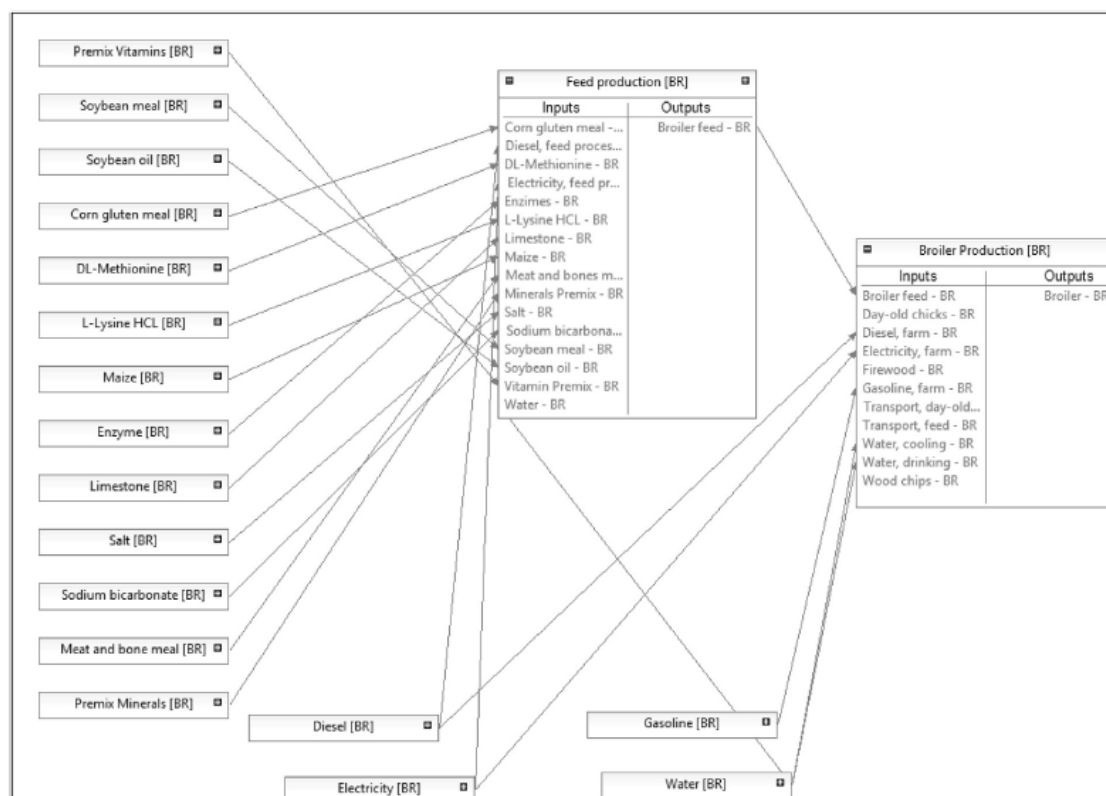


Figura I.0-5. Esquema de entradas e saídas do LCA usando o software OpenLCA.

Os resultados deste estudo mostraram que o alojamento/criação de frangos é o mais subsistema impactado dentro dos limites estabelecidos. As características regionais em que os frangos são produzidos e o sistema de produção deve ser levado em consideração durante a ACV avaliação. Entre os insumos das análises/recursos, foi sugerido a inclusão do nível de tecnologia nas instalações e disponibilidade de contribuições agrícolas locais, como redução de uso de energia e transporte no processamento de alimentos. É possível usar os resultados deste estudo para elaborar estratégias de melhorias no uso dos recursos tecnológicos para alcançar um melhor frango desempenho ambiental da fazenda. A emissão indireta de N₂O proveniente do manejo de esterco é a principal contribuinte para o potencial de aquecimento global na produção de frangos de corte processo no Brasil.

Com base neste estudo, foi possível estabelecer a bases Ecoinvent a serem utilizadas posteriormente e a entender a influência das camas de frango serem obtidas como matérias-primas por diferentes regiões do país, por apresentarem características e impactos ambientais divergentes nos resultados finais dos tubetes biodegradáveis.

No entanto, surgiram algumas outras opções de matérias-primas como a cama de suíno e fibra de coco em virtude de algumas características da cama de frango que poderiam gerar problemas como a possível presença de salmonela, além da falta de uniformidade do material por ter que ser obtida por diferentes fornecedores em várias regiões do Brasil.

Após estudos sobre a cama de suínos e a dificuldade de homogeneidade do material na obtenção, foi decidido seguir com a fibra de coco como matéria-prima devido a abundância no Brasil, assim como baixo custo e facilidade na uniformidade do material para a produção dos tubetes.

Com estudo da fibra de coco alguns dos trabalhos estudados se destacaram como de CONTI *et al.* (2012), que realizou a análise do desenvolvimento e da viabilidade econômica do plantio de mudas de árvores em tubetes biodegradáveis, o desenvolvimento de mudas das espécies *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus citriodora* e *Tabebuia chryptricha*, em dois tipos de tubetes, um confeccionado com fibras de coco e bagaço de cana e o convencional de plástico (polietileno), com o objetivo de obter qual tubete proporcionaria o melhor desenvolvimento das mudas. Além disso, foi feito o levantamento do custo para todo o processo de desenvolvimento das mudas nos dois tipos de tubetes.

Neste trabalho o crescimento das espécies plantadas e ou transplantadas foram acompanhados durante o período de sete semanas, todas as mudas receberam proporções iguais de substrato, luz solar e água.

E os tubetes de polietileno tinham dimensões de 3,00 cm de diâmetro e 12,05 cm de comprimento. Os tubetes biodegradáveis de fibra de coco e bagaço de cana tinham 4,00 cm de diâmetro e 13,00 cm de comprimento.

Nas Figura I.0-6 e Figura I.0-7 é possível ver os resultados obtidos neste estudo sobre o crescimento das mudas das espécies de Eucalipto comparando no uso de tubetes de plásticos e biodegradáveis, plantio este que é objetivo da empresa TOCO.

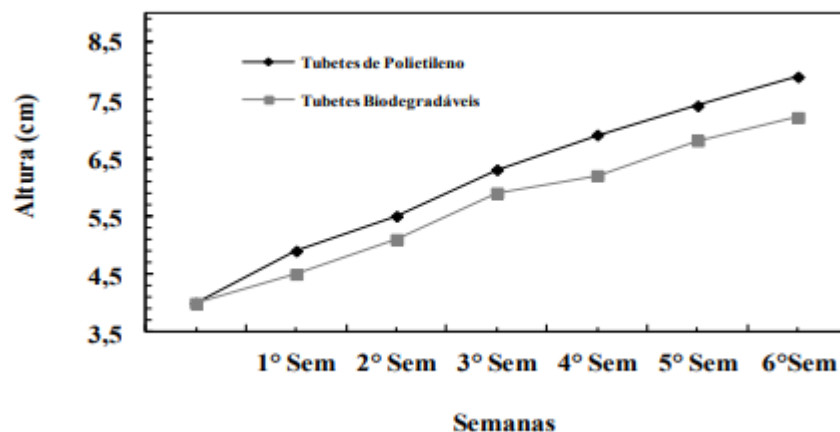


Figura I.0-6. Resultado da altura de crescimento de mudas de *Eucalyptus citriodora* em função do tempo em semanas utilizando tubetes de polietileno e tubetes biodegradáveis.

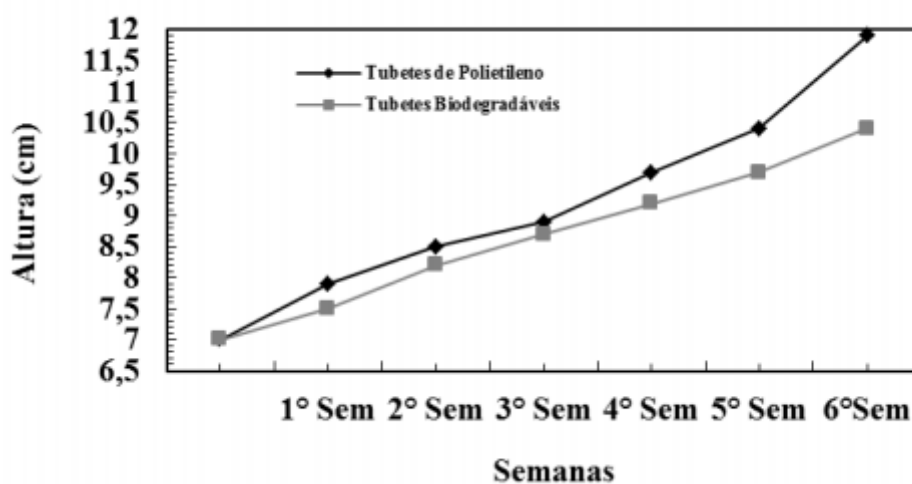


Figura I.0-7. Resultado da altura de crescimento de mudas de *Eucalyptus urophylla* em função do tempo em semanas utilizando tubetes de polietileno e tubetes biodegradáveis.

Os autores concluíram que após a irrigação, os tubetes biodegradáveis secavam rapidamente, pois a água evaporava através de suas paredes, e assim este tipo de tubete permanecia seco ao longo do dia, fazendo com que as mudas sofressem um estresse hídrico em função da ausência de água.

Outra causa do crescimento diferenciado das mudas que se desenvolveram nos tubetes biodegradáveis está relacionado à passagem de luz solar. Dessa forma, para

diminuir este efeito nos tubetes biodegradáveis, os autores optaram a partir da terceira semana envolvê-los com folhas de papel alumínio.

Foi aplicada a análise vertical (AV%) que se baseiou em valores percentuais para indicar a importância de cada conta (custo) em relação ao gasto total (ver na Figura I.0-8).

Item	Gastos-Custos	Experimento A (R\$)*	A.V (%)	Experimento B (R\$)**	A.V (%)	Total (R\$)** *	A.V (%)
1	18 Tubetes Biodegradáveis (A)	13,32	8,01			13,32	4,4
2	18 Tubetes de polietileno (B)			7,2	5,3	7,2	2,38
3	Garrafa de spray	1	0,6	1	0,73	2	0,66
4	Papel alumínio (A)	4,1	2,46			4,1	1,36
5	Grades de aço	1	0,6	1	0,73	2	0,66
6	Água	11	6,61	11	8,08	22	7,27
7	Mão de obra	132,5	79,64	112,5	82,63	245	80,99
8	Mudas	1,2	0,72	1,2	0,88	2,4	0,79
9	Sementes	0,25	0,15	0,25	0,18	0,5	0,17
10	Substrato	2	1,21	2	1,47	4	1,32
	Total	166,37	100,00	136,15	100,00	302,52	100,0

Fonte: Elaborada pelos autores

* tubetes biodegradáveis (A) e sua respectiva análise vertical

** tubetes de polietileno (B) e sua respectiva análise vertical

*** valores totais e análise vertical dos experimentos A e B

Figura I.0-8. Quadro dos custos de plantio e desenvolvimento das mudas nos tubetes.

Pela comparação dos valores totais dos custos apresentados sobre os experimentos A e B, os custos dos tubetes biodegradáveis foram 22% maiores comparados aos custos dos tubetes de polietileno, segundo os autores.

E por fim, após 45 dias, os tubetes biodegradáveis começaram a se desfazer, demonstrando que sua resistência mecânica após esse período diminuiu. Além disso, as mudas nos tubetes biodegradáveis tiveram um menor desenvolvimento em crescimento. O custo das mudas que se desenvolveram no tubete biodegradável apresentou-se 18% mais elevado que o custo no tubete de polietileno. Estes resultados foram imprescindíveis para avaliação da empresa TOCO para as etapas de desenvolvimento dos seus produtos,

assim como os parâmetros a serem avaliados durante o período experimental no cultivo de mudas.

Fazendo-se uma busca por diversos trabalhos algumas observações foram acumuladas sobre a fibra de coco, como:

- Pedra *et al.* (2006) ressaltam que a casca de coco é um resíduo que apresenta elevada concentração de tanino, composto tóxico responsável pela possível redução do crescimento de algumas plantas.
- Para evitar inconvenientes com salinidade, Matias *et al.* (2007), sugerem a retirada de sais antes de iniciar o experimento. Os pesquisadores comentam que o uso da fibra não lavada pode, além de retardar a germinação, proporcionar um crescimento menor de mudas, principalmente naquelas mais sensíveis ao sódio.
- Segundo SILVA (2014), a utilização da fibra na horticultura dependerá dos tratamentos dispensados ao material, quais sejam: tempo de estabilização do produto, número de lavagens realizadas, conteúdo de sais solúveis indesejáveis, enriquecimento com fertilizantes, adição de outros componentes para aumentar ou diminuir a aeração e retenção de água, dentre outros.
- A casca de coco verde pode proporcionar níveis tóxicos de taninos, de cloreto de potássio e de sódio, cujos teores podem reduzidos com a lavagem em água corrente (BITENCOURT, 2008).
- Para as fibras serem utilizadas como substrato agrícola, o material deve estar isento de microrganismos fito patogênicos, devendo ser submetido há um tratamento térmico, 80°C por 20 minutos, num forno rotativo (BITENCOURT, 2008).
- De acordo com LUZ *et al.* (2008), o tratamento com água quente remove parte dos resíduos da fibra de coco, sem retirar os componentes internos da fibra, evitando, assim, alterações nas propriedades da fibra.

- Após o tratamento com NaOH 2% (p / v), a lignina e a hemicelulose foram parcialmente removidas da fibra, promovendo melhor empacotamento das cadeias de celulose. Isso leva a um aumento da cristalinidade da fibra (LEAO et al., 2015).
- De acordo com IOZZI *et al.* (2010), a acetona e a água removem as impurezas excessivas que podem estar presentes na superfície da fibra.

Com base em todas as informações coletadas ao longo da extensa revisão bibliográfica, foi possível estabelecer os fluxogramas de processo a serem estudados quanto ao tubete plástico na sua fabricação com base na literatura (Figura I.0-9), assim como a confecção do fluxograma de processo do tubete de fibra de coco.



Figura I.0-9. Esquemático do processo de fabricação do tubetes de plásticos desde o berço ao uso.

Os tubetes de plástico apresentam a vantagem de poderem ser lavados e reutilizados, porém a uma taxa de perda de tubetes na retirada brusca de mudas do solo e a desvantagem do uso de recurso hídrico para lavagem que o tubete biodegradável não precisaria.

Para os tubetes de fibra de coco, foi estabelecido pela TOCO que a matéria-prima seria obtida já recebida na forma de fibra curta porém considerando a etapa inicial do beneficiamento do coco no estudo do ciclo de vida, como mostra a Figura abaixo.

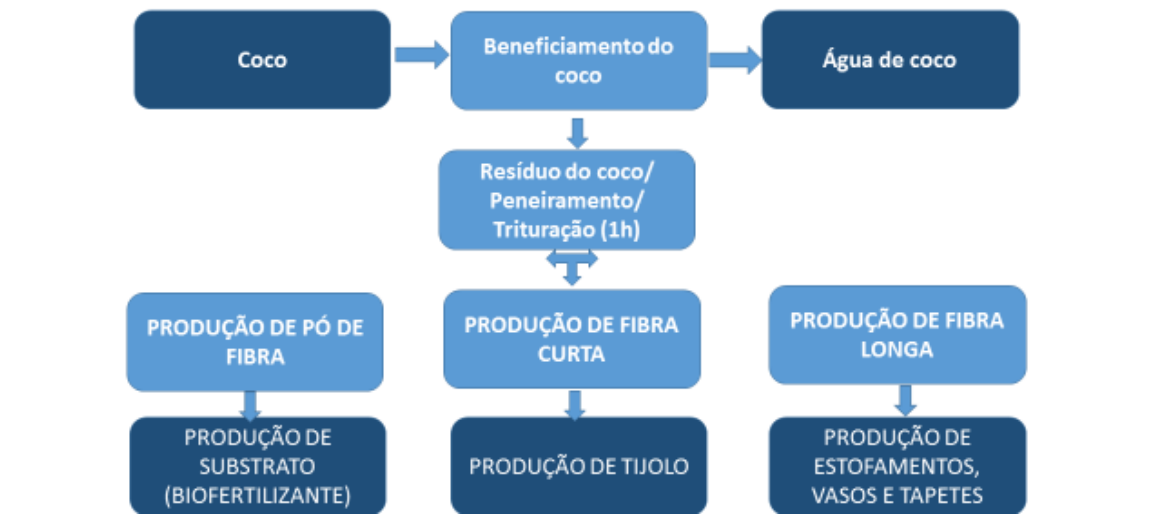


Figura I.0-10. Esquemático do processo do beneficiamento do coco para obtenção de diferentes fibras.

Na Figura a seguir, tem-se o fluxograma elaborado juntamente com a TOCO sobre as etapas de processo de fabricação dos seus tubetes considerando os testes realizados em bancada para otimização da formulação adequada.

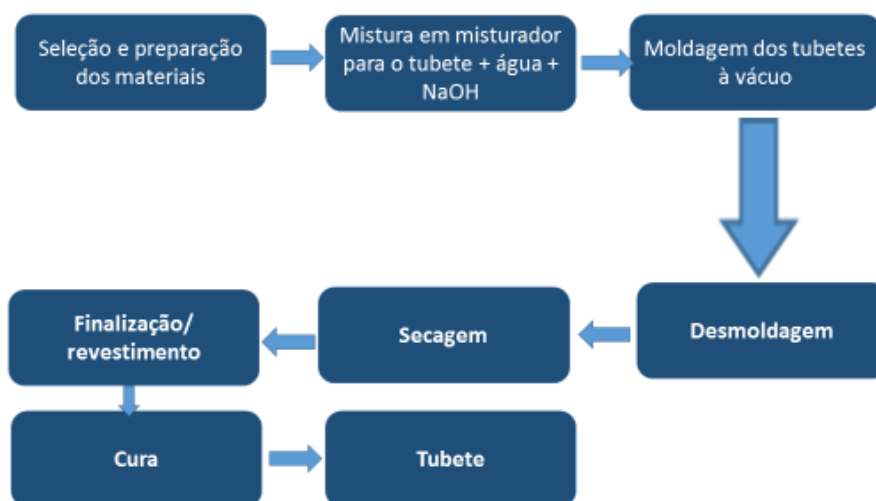


Figura I.0-11. Esquemático do processo para fabricação dos tubetes de fibra de coco.

O tubete de fibra de coco apresenta uma vantagem gritante quanto ao tubete de plástico que seria a inserção de matéria orgânica no solo após o plantio, não precisando de um gasto de água para lavagem. Contudo, os tubetes não seriam reutilizáveis, sendo necessário a cada plantio ter um número referente a mudas.

Alguns problemas como a indefinição dos equipamentos para melhor esclarecimento das etapas de processo tornaram a elaboração do fluxograma bastante tardio. No momento atual, a TOCO está em fase de definição final da composição do tubete biodegradável a ser fabricado, porém as dúvidas quantos aos equipamentos tornou as simulações no software um pouco distante da realidade no comparativo com os tubetes de plástico, pois informações técnicas de operação de cada equipamento são necessárias para a realidade dos resultados e dos possíveis impactos ambientais.

A empresa já realiza testes em campos com os tubetes fabricados em bancada como mostra a Figura abaixo, no qual é possível avaliar a integridade dos tubetes ao longo dos plantios, validando assim as composições definidas.



Figura I.0-12. Esquemático do processo para fabricação dos tubetes de fibra de coco.

Na fase do estudo atual, os resultados até o momento obtidos agregam as vantagens e desvantagens de cada matéria-prima levantada pela empresa, assim como as diretrizes e bases recomendadas para a sequência do estudo de ACV pelo software SimaPro.

6. CONCLUSÕES

O uso de tubetes biodegradáveis para produção de mudas possui diversas vantagens quando comparado aos tubetes convencionais de plástico, dentre estas destacam-se: podem ser construídos com resíduos biodegradáveis descartáveis, por causa de sua constituição porosa eles podem reter água; as raízes das mudas não ficam impedidas de atravessarem suas paredes e se fixarem à terra na ocasião do plantio, eles são facilmente assimilados pelo meio ambiente, não havendo necessidade de separar a muda do recipiente para o plantio. Este estudo e produto desenvolvido pela empresa TOCO é de grande importância pelo lado ambiental e econômico, assim como de grande

aprendizado para áreas como química, engenharia química, engenharia ambiental, engenharia mecânica e agrícola.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BITENCOURT, D. V. Potencialidades e estratégias sustentáveis para o aproveitamento de rejeitos de coco (*cocus nucifera l.*). Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Sergipe, Brasil. 2008.

BRASKEM, Estudo comparativo entre copos descartáveis e copos reutilizáveis, 2015.

CONTI, A. C. de; REIS, R. C. S. dos; CONTI, C. de; NETO, R. F. D.; ARANTES, A. K. Análise do desenvolvimento e da viabilidade econômica do plantio de mudas de árvores em tubetes biodegradáveis. Retec – Revista de Tecnologias, vol. 5, numero 1. 2012.

HENRIQUE, C. M. Caracterização de filmes de féculas modificadas de mandioca como subsídio para aplicação em pós-colheita de hortícolas. 142p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2002.

IATAURO, A. R. Avaliação energética da substituição de tubetes de plástico por tubetes biodegradáveis na produção de mudas de aroeira- *Schinus terebinthifolius* Raddi. 2004. 59p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2004.

IOZZI, M. A. et al. Estudo da influência de tratamentos químicos da fibra de sisal nas propriedades de compósitos com borracha nitrílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 20: 25–32. 2010.

LEÃO, R.M; LUZ, S. M.; ARAUJO, J. A.; NOVACK, K. Surface Treatment of Coconut Fiber and its Application in Composite Materials for Reinforcement of Polypropylene, *Journal of Natural Fibers*, 12:6, 574-586. 2015.

LEMOES, M. F. Funcionalização de polibutadieno hidroxilado e líquido (pblh) com azido-octano. Tese de doutorado. IMA – UFRJ. 2018.

LIMA, N. D. da S.; NÃÃS, I. de A.; GARCIA, R. G. O.; MOURA, D. J.de. Environmental impact of Brazilian broiler production process: Evaluation using life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production* 237 (117752). 2019.

Luz, S. M. et al. Composites from Brazilian natural fibers with polypropylene: Mechanical and thermal properties. *Composite Interfaces* 0: 1–10. 2008.

MATIAS, G. C. S.; COMETTI, N. N.; GÓMEZ, G. P.; ROCHA, J. D. S. Avaliação de substratos comerciais para a produção de mudas de alface. *FertBio*. Santa Maria, 2007.

PATENTSCOPE, acessado em novembro de 2020.

https://patentscope.wipo.int/search/pt/result.jsf?_vid=P20-KHMGZN-93727

PEDRA, W. N.; MARINO, R. H. Cultivo axênico de *Pleurotus* spp. em serragem da casca de coco (*Cocos nucifera* Linn.) suplementada com farelo de arroz e/ou de trigo. *Arq. Inst. Biol*, v. 73, n. 2, p. 219-225, 2006.

SILVA, A. C. da. Reaproveitamento da casca de coco verde. *Revista Monografias Ambientais - REMOA* v.13, n.5, p.4077-4086. 2014.

WANG, G.; GUO, B.; LI, R. Synthesis, characterization, and properties of long-chain branched poly(butylene succinate). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 124, n. 2, p. 1271–1280, 15 Apr. 2012.