

PRODUÇÃO E COMBUSTÃO DE PROPELENTES À BASE DE POLÍMEROS SUSTENTÁVEIS

Danillo Fernando Vianna Cantini

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva
Pinto
Maurício Ferrapontoff Lemos

Rio de Janeiro
Março de 2020

PRODUÇÃO E COMBUSTÃO DE PROPELENTES À BASE DE POLÍMEROS
SUSTENTÁVEIS

Danillo Fernando Vianna Cantini

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

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Maurício Ferrapontoff Lemos

Aprovada por: Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto
Dr. Maurício Ferrapontoff Lemos
Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior
Prof. Antonio Luís dos Santos Lima

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2020

Cantini, Danilo Fernando Vianna

Produção e combustão de propelentes à base de polímeros sustentáveis/Danilo Fernando Vianna Cantini. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XX, 166 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Maurício Ferrapontoff Lemos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 101 – 109.

1. Fontes Renováveis. 2. Ácido Succínico. 3. Polióis. 4. Binder. 5. Elastômeros. 6. PBLH. 7. Análise Reométrica. 8. TGA. 9. DSC. 10. FTIR. 11. RMN. 12. MALDI-TOF. 13. GPC. 14. Calorimetria. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Agradecimentos

Primeiramente e acima de tudo, agradeço a minha família por todo apoio e amor durante toda a minha vida e principalmente no período de mestrado. Jacira, Leonardo e Camillo, obrigado por tudo!

A minha namorada Raquel, pelo amor, carinho e companheirismo durante este período. Obrigado pelo apoio durante os bons e os maus momentos.

Ao professor e orientador José Carlos Pinto, gostaria de agradecer pela oportunidade de realizar pesquisas em seus laboratórios e ter seu apoio profissional ao longo de minha tese, direcionando os estudos para o melhor caminho possível.

Ao pesquisador e orientador Maurício Ferrapontoff, que aceitou o desafio de ingressar junto a minha dissertação, contribuindo com conhecimento e facilitando o acesso à pesquisa.

Agradeço também ao Exército Brasileiro pela oportunidade de realizar o curso de mestrado.

A todos os meus amigos, que me apoiaram nos momentos de dificuldade e que estavam presentes também nos tempos felizes. Em especial, agradeço aos amigos do PEQ que dividiram a trajetória comigo. Pedro Delou, Lucas Bernardino, Júlia Pinto, Sâmia Vasconcelos e Tetsuo Miyakawa, obrigado!

Aos professores do PEQ que contribuíram nesse passo a mais de minha formação acadêmica. Em especial, ao Professor Príamo, que lecionou para mim em todos os períodos de disciplina com muito empenho e me deu a oportunidade de ser monitor em uma de suas disciplinas.

Aos monitores dos períodos de disciplina que, voluntariamente, se dispuseram a ajudar e foram imprescindíveis nessa caminhada. Obrigado Sérgio, Daniel, Otávio, Christian e Cliff.

Aos companheiros do Engepol que dividiram o dia a dia comigo. Em especial a Nicolis, que me deu muito suporte na área em que eu estava trabalhando e me orientou e direcionou para caminhos certos durante todo o trajeto.

Por fim, agradeço a todos os laboratórios e departamentos de pesquisas parceiros que contribuíram com materiais, análises e espaço. IPqM, IQ/UFRJ, IDQ-BRN/CTEx, LADEQ, IMA e demais laboratórios parceiros, obrigado.

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

PRODUÇÃO E COMBUSTÃO DE PROPELENTES À BASE DE POLÍMEROS SUSTENTÁVEIS

Danillo Fernando Vianna Cantini

Março/2020

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Maurício Ferrapontoff Lemos

Programa: Engenharia Química

Um material promissor oriundo de fontes renováveis é o ácido succínico. O ácido succínico reage com o etilenoglicol e o 1,4-butanodiol levando a uma reação de copolimerização e formando poliésteres. Essas reações foram estudadas neste trabalho para produzir *binders* para propelentes sólidos, utilizados em motores de foguete. Foram realizadas reações para estudar o processo de obtenção de materiais com propriedades adequadas para a síntese do propelente final. Os materiais obtidos foram comparados a produtos obtidos a partir de um ligante polimérico de uso comercial, o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH), que é atualmente o principal ligante nos propelentes de uso militar e aeroespacial. Os resultados obtidos encorajam o uso de produtos de origem natural nesta área de pesquisa. A análise reométrica do copolímero sintetizado mostrou processabilidade semelhante à do PBLH na temperatura de processo. Análises de TGA mostram boa estabilidade térmica, praticamente sem decomposição abaixo 200°C e análises de DSC apresentam T_g na faixa de -40 a -50°C, adequadas para o uso pretendido. Análises de FTIR, RMN e MALDI-TOF indicaram formação de produtos poliméricos e análises de GPC comprovaram o crescimento de cadeia. Os propelentes formados apresentaram capacidade de carregamento de sólidos acima de 70%, calores de combustão acima de 2.712 cal/g e calores de explosão acima de 1.195 cal/g, valores compatíveis com os esperados para uso como propelente. Além disso, foi observada a possibilidade de redução da quantidade de oxidante.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PRODUCTION AND COMBUSTION OF PROPELLANTS BASED ON SUSTAINABLE POLYMERS

Danillo Fernando Vianna Cantini

March/2020

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Maurício Ferrapontoff Lemos

Department: Chemical Engineering

A promising material from renewable sources is succinic acid. Succinic acid reacts with ethyleneglycol and 1,4-buthanediol leading to a copolymerization reaction and forming polyesters. These reactions were investigated to produce binders for solid propellants, used in rocket motors. Reactions were carried out to study the process of obtaining materials with suitable properties for manufacture of the final propellant. The obtained materials were compared to products obtained with a commercial polymeric binder, the hidroxy-terminated polybutadien (HTPB), which is the binder used most often in military and aerospace propellants. The obtained results encourage the use of natural products in this area of research. Rheometric analyses of synthesized copolymers showed similar processability of HTPB at process temperature. TGA analyses indicate good thermal stability, with almost no decomposition under 200°C and DSC analyses present T_g in the range of -40 to -50°C, suitable for the intended use. FTIR, NMR and MALDI-TOF analyses indicated formation of polymeric products and GPC analyses showed adequate chain growth. The prepared propellants pointed solid loading capability over 70%, combustion heats over 2.712 cal/g and explosion heats over 1.195 cal/g, compatible values with those expected for use as a propellant. In addition, the possibility of reducing the amount of oxidant was observed.

Sumário

Agradecimentos	iv
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xviii
Lista de Abreviações	xix
1 Introdução	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos e Originalidade	3
1.3 Organização do Texto	4
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Ácido Succínico	6
2.2 Polimerização	8
2.2.1 Policondensação	9
2.2.2 Polioliol	9
2.2.3 Esterificação	11
2.2.4 Transesterificação	11
2.3 Copolímeros	12
2.4 Poliuretanos	13
2.4.1 Poliésteres polióis para poliuretanos elásticos	15
2.4.2 Técnica de One Shot	15
2.4.3 Técnica de Prepolímero	16
2.4.4 Técnica de Quaseprepolímero	16
2.5 Propelentes	17
2.5.1 Propelentes Sólidos	18
2.5.2 Propelentes Sólidos à Base de Compósitos	18
2.5.3 Propelentes Sustentáveis	22
2.6 Aplicações Balísticas e Aeroespaciais	24
2.7 Combustão	25

2.7.1	Combustão de Propelentes Sólidos	26
2.7.2	Combustão de Propelentes Sólidos à Base de Compósitos . .	27
2.7.3	Balanco de Oxigênio	27
2.8	Estudo de Viabilidade para o AS	28
2.9	Comentários Finais	30
3	Metodologia	31
3.1	Procedimentos Experimentais	31
3.1.1	Fase 1	31
3.1.2	Fase 2	33
3.1.3	Fase 3	34
3.2	Materiais	36
3.3	Unidade Experimental	37
3.3.1	Fase 1	37
3.3.2	Fase 2	39
3.3.3	Fase 3	40
3.4	Condições Operacionais	41
3.4.1	Fase 1	41
3.4.2	Fase 2	41
3.4.3	Fase 3	42
3.5	Caracterizações	42
3.5.1	Análises Titulométricas de Karl Fischer	42
3.5.2	Análise por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	42
3.5.3	Análises por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	43
3.5.4	Análises de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) . .	43
3.5.5	Espectrometria de Massa com Fonte de Ionização e Dessorção a Laser Assistida por Matriz - Tempo de Vôo (MALDI-TOF MS)	44
3.5.6	Análise do Número de Hidroxila (NOH)	45
3.5.7	Análise Reométrica	45
3.5.8	Análise Termogravimétrica (TGA)	46
3.5.9	Análise Térmica Diferencial (DTA)	46
3.5.10	Análise de Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC) . .	46
3.5.11	Calorimetria Energética	47
3.5.12	Ponto de Amolecimento	47

4	Sínteses e Resultados da Fase 1	49
4.1	Sínteses	49
4.1.1	Esterificação	50
4.1.2	Transesterificação	52
4.2	Resultados	52
4.2.1	Aspectos Visuais	52
4.2.2	Recolhimento de condensado	54
4.2.3	Análise de Karl Fischer	55
4.2.4	Resultados de MALDI-TOF MS	56
4.2.5	Resultados de FTIR	57
4.2.6	Resultados de RMN	59
4.2.7	Resultados de Reologia, GPC e DSC	61
4.2.8	Resultados de Número de Hidroxila	66
4.3	Discussões sobre os resultados da Fase 1	67
5	Sínteses e Resultados da Fase 2	68
5.1	Sínteses	68
5.2	Resultados	72
5.2.1	Aspectos Visuais	72
5.2.2	Resultados de FTIR	77
5.2.3	Resultados de RMN	81
5.2.4	Resultados de GPC e DSC	83
5.2.5	Resultados de TGA e DTA	85
5.3	Discussões sobre os resultados da Fase 2	86
6	Sínteses e Resultados da Fase 3	87
6.1	Teste de Carga Sólida	87
6.1.1	Análise Reométrica das Amostras	88
6.1.2	Calor de Explosão e de Combustão das Amostras	88
6.1.3	Análises de TGA das Amostras	90
6.1.4	Discussões Preliminares	90
6.2	Sínteses dos Propelentes	90
6.2.1	Formulação das Sínteses dos Propelentes	91
6.2.2	Balanço de Oxigênio	92
6.2.3	Etapas de Síntese	92
6.3	Resultados das Sínteses dos Propelentes	94
6.3.1	Análise Reométrica dos Propelentes	94
6.3.2	Resultados de DSC dos Propelentes	95
6.3.3	Calor de Combustão e Calor de Explosão dos Propelentes	95
6.4	Discussões sobre os resultados da Fase 3	96

7	Conclusões	97
7.1	Conclusão	97
7.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	98
	Referências Bibliográficas	101
A	Aspectos Visuais dos Polímeros da Fase 1	110
B	Recolhimento de Condensado na Fase 1	113
C	MALDI-TOF dos Polímeros da Fase 1	122
D	FTIR e RMN dos Polímeros da Fase 1	126
E	GPC dos Polímeros da Fase 1	131
F	DSC dos Polímeros da fase 1	134
G	FTIR dos Produtos da Fase 2	138
H	RMN dos Polímeros obtidos da Fase 2	146
I	GPC dos Polímeros da Fase 2	151
J	DSC dos produtos da Fase 2	154
K	DSC e GPC dos Polímeros da fase 3	163

Lista de Figuras

2.1	Estrutura molecular do ácido succínico.	6
2.2	Duas das rotas possíveis para a produção do AS.	7
2.3	Ciclo sustentável do CO ₂ na produção de AS.	8
2.4	Esquema ilustrativo de uma reação de policondensação do tipo AB.	9
2.5	Esquema ilustrativo de um poliéster diol.	10
2.6	Esquema ilustrativo da formação de um poliéster diol.	10
2.7	Estruturas moleculares do PBS e do PES.	10
2.8	Esquema ilustrativo da reação de esterificação na presença de excesso de hidroxila.	11
2.9	Esquema ilustrativo da reação de transesterificação.	11
2.10	T _m e T _g de copolímeros à base de EG e BD.	12
2.11	Estrutura molecular do ácido carbâmico.	13
2.12	Esquema ilustrativo da estrutura molecular dos uretanos.	13
2.13	Uretano resultante de uma reação isocianato com um álcool.	14
2.14	Esquema ilustrativo da estrutura molecular dos poliuretanos.	14
2.15	Esquema ilustrativo da reação de prepolímero.	16
2.16	Esquema ilustrativo da reação de extensão de cadeia linear.	16
2.17	Esquema ilustrativo da reação de extensão de cadeia com ramificação.	17
2.18	Classificação usual dos propelentes.	17
2.19	Agentes de cura mais utilizados para formular propelentes. a) Estrutura molecular do 4,4'-MDI. b) Estrutura molecular do 2,4-TDI.	20
2.20	Esquema ilustrativo de montagem de um propelente sólido à base de compósitos.	21
3.1	Fluxograma esquemático das etapas de reação do projeto.	31
3.2	Fluxograma esquemática de reação da etapa de esterificação da Fase 1 do trabalho.	32
3.3	Fluxograma esquemático do sistema de reação da etapa de transesterificação da Fase 1 do trabalho.	33
3.4	Fluxograma esquemático do sistema de reação da Fase 2 do trabalho.	34
3.5	Fluxograma da etapa de adição de carga sólida.	35

3.6	Fluxograma da etapa de adição de agente de cura da Fase 3.	36
3.7	Unidade experimental usada na Fase 1 - (A) reator; (B) alimentação de nitrogênio; (C) condensador; (D) mangueira do banho; (E) agitador mecânico; (F) banho termostático; (G) variac; (H) bomba de vácuo; (I) Dean Stark; (J) pressostato; (K) trap.	38
3.8	Unidade experimental usada para a Fase 2 - (A) reator; (B) vácuo; (C) dosagem do isocianato; (D) mangueira do banho; (E) agitador mecânico; (F) banho termostático; (G) elevador; (H) bomba de vácuo.	39
3.9	Unidade experimental para a Fase 3 - (A) farinógrafo; (B) tampa; (C) mangueira do banho; (D) eixo de agitação; (E) banho termostático.	40
3.10	Unidade experimental para a Fase 3 - (A) reator; (B) banho maria; (C) agitador de vidro; (D) placa de aquecimento.	40
4.1	Materiais pesados em um balão de 250 mL.	50
4.2	Homogeneização completa dos reagentes a 135 °C e sob agitação.	50
4.3	Reator de polimerização usado na Fase 1 do trabalho.	51
4.4	(A) Saída de Nitrogênio/Conexão do Vácuo; (B) Borboleta para controle da saída de condensado; (C) Condensador.	51
4.5	a) Mostrador de vácuo e b) agitação do catalisador.	52
4.6	Poliol 6 (à esquerda) e o éster (à direita).	54
4.7	T_m como função do teor de EG para os produtos da Fase 1.	54
4.8	Diagrama MALDI-TOF MS do polioliol 3 de 400 a 1000 m/z.	56
4.9	Espectros de FTIR dos polióis 1 a 5 de 4000 a 500 cm^{-1}	57
4.10	Espectros de FTIR do polioliol 6 (a) e dos polímeros PES e PBS (b) fornecidos por ARAÚJO (2016), na faixa de 4000 a 500 cm^{-1}	58
4.11	Molécula base usada para representar o polioliol 6 e espectro de ^1H -RMN do polioliol 6, com as nomeações dos hidrogênios.	60
4.12	Espectro de ^{13}C -RMN do polioliol 6.	61
4.13	T_g como função da composição para os produtos da Fase 1.	63
4.14	Gráfico de T_g como função da composição para os polióis 2, 4 e 6 e para o PBS sob a aplicação de uma linha de tendência.	64
4.15	T_g como função de M_w para os produtos da Fase 1.	64
4.16	T_m como função de M_w para os produtos da Fase 1.	65
4.17	Análise reológica da amostra do polioliol 6 a 60°C.	65
4.18	Compatibilidade dos plastificantes.	66
5.1	Reator utilizado na fase 2 do trabalho.	68
5.2	Produtos obtidos nas reações 1, 2 e 3 da Fase 2.	72
5.3	Produtos obtidos nas reações 4, 5 e 6 da Fase 2.	73
5.4	Produtos obtidos nas reações 7, 8 e 9 da Fase 2.	73

5.5	Reações paralelas de formação de biuretos e alofanatos.	74
5.6	Aspecto visual de espuma formada na reação 9.	74
5.7	Produto a) antes e b) depois de extensão de cadeia na reação 6 da Fase 2.	75
5.8	Polímero obtido na reação 12 da Fase 2 com 0,5% de glicerol.	75
5.9	Produtos à base de PBLH obtidos nas reações 15, 16 e 17 da Fase 2.	76
5.10	Aspectos dos produtos finais da reação 4 (à esquerda) e da reação 17 (à direita).	76
5.11	Espectros de FTIR comparativos do polioliol 6 e dos produtos das reações com TDI de proporção molar 1:1 e 2:1 e de extensão de cadeia da Fase 2 na faixa de 4000 a 2000 cm^{-1}	78
5.12	Espectros de FTIR comparativos do polioliol 6 e dos produtos das reações com TDI de proporção molar 1:1 e 2:1 e de extensão de cadeia da Fase 2 na faixa de 2000 a 400 cm^{-1}	78
5.13	Espectros de correlação entre o polioliol 6 e o produto de reação com o TDI na reação 3 da Fase 2.	79
5.14	Espectros de correlação entre o polioliol 6 e o produto de reação com o TDI na reação 6 da Fase 2.	80
5.15	Espectros de correlação entre o polioliol 6 e o produto de reação de extensão de cadeia na reação 11 da Fase 2.	80
5.16	Espectros de ^1H -RMN do polioliol 6 e do produto esperado da reação 5 da Fase 2.	81
5.17	RMN C^{13} comparativo para a reação 5 e o polioliol 6 na faixa de 220 a 0 ppm.	82
5.18	Relação entre valores de M_w e T_g para os polímeros obtidos nas reações 1 a 11 da Fase 2.	84
5.19	Termogramas de TGA do éster da Fase 1, do polioliol 6, da Fase 1 e dos produtos das reações 3 e 6 da Fase 2.	85
5.20	Termogramas de DTA do éster da Fase 1, do polioliol 6, da Fase 1 e dos produtos das reações 3 e 6 da Fase 2.	86
6.1	Ilustração do preparo das amostras nos testes de carga sólida.	88
6.2	Viscosidades aparentes a 80 °C do polioliol 3 e de amostras carregadas na Fase 3.	89
6.3	Preparação do teste de queima e produto final queimado na amostra 6 da Fase 3.	90
6.4	TGA das amostras 4, 5 e 6.	91
6.5	Ilustração esquemática da Etapa 2 da fase 3.	93

6.6	Propelentes à base de PBES ₇ da Fase 3 acondicionados nos moldes antes da cura.	94
6.7	Propelentes à base de PBES ₇ da Fase 3 após 7 dias de cura nos moldes.	94
6.8	Viscosidade aparente dos propelentes misturados.	95
A.1	Aparência do polioliol 1.	110
A.2	Aparência do polioliol 2.	110
A.3	Aparência do polioliol 3.	111
A.4	Aparência do polioliol 4.	111
A.5	Aparência do polioliol 5.	111
A.6	Aparência do polioliol 6.	112
B.1	Recolhimento de condensado na reação do polioliol 1 na esterificação.	113
B.2	Total de condensado recolhido na reação do polioliol 1 na esterificação.	114
B.3	Recolhimento de condensado na reação do polioliol 1 na transesterificação.	114
B.4	Total de condensado recolhido na reação do polioliol 1 na transesterificação.	115
B.5	Recolhimento de condensado na reação do polioliol 2 na esterificação.	115
B.6	Total de condensado recolhido na reação do polioliol 2 na esterificação.	115
B.7	Recolhimento de condensado na reação do polioliol 2 na transesterificação.	116
B.8	Total de condensado recolhido na reação do polioliol 2 na transesterificação.	116
B.9	Recolhimento de condensado na reação do polioliol 3 na esterificação.	116
B.10	Total de condensado recolhido na reação do polioliol 3 na esterificação.	117
B.11	Recolhimento de condensado na reação do polioliol 3 na transesterificação.	117
B.12	Total de condensado recolhido na reação do polioliol 3 na transesterificação.	117
B.13	Recolhimento de condensado na reação do polioliol 4 na esterificação.	118
B.14	Total de condensado recolhido na reação do polioliol 4 na esterificação.	118
B.15	Recolhimento de condensado na reação do polioliol 4 na transesterificação.	118
B.16	Total de condensado recolhido na reação do polioliol 4 na transesterificação.	119
B.17	Recolhimento de condensado na reação do polioliol 5 na esterificação.	119
B.18	Total de condensado recolhido na reação do polioliol 5 na esterificação.	119
B.19	Recolhimento de condensado na reação do polioliol 5 na transesterificação.	120

B.20	Total de condensado recolhido na reação do poliol 5 na transesterificação.	120
B.21	Recolhimento de condensado na reação do poliol 6 na esterificação.	120
B.22	Total de condensado recolhido na reação do poliol 6 na esterificação.	121
B.23	Recolhimento de condensado na reação do poliol 6 na transesterificação.	121
B.24	Total de condensado recolhido na reação do poliol 6 na transesterificação.	121
C.1	Diagrama MALDI-TOF do poliol 1 de 400 a 1200 m/z.	122
C.2	Diagrama MALDI-TOF do poliol 2 de 400 a 1200 m/z.	123
C.3	Diagrama MALDI-TOF do poliol 3 de 400 a 1200 m/z.	123
C.4	Diagrama MALDI-TOF do poliol 3 de 400 a 1200 m/z.	124
C.5	Diagrama MALDI-TOF do poliol 5 de 400 a 1200 m/z.	124
C.6	Diagrama MALDI-TOF do poliol 6 de 400 a 1200 m/z.	125
C.7	Diagrama MALDI-TOF do éster 6 de 400 a 1200 m/z.	125
D.1	Espectro de FTIR do poliol 1.	126
D.2	Espectro de FTIR do poliol 2.	127
D.3	Espectro de FTIR do poliol 3.	127
D.4	Espectro de FTIR do poliol 4.	128
D.5	Espectro de FTIR do poliol 5.	128
D.6	Espectro de ¹ H-RMN do éster 6.	129
D.7	Espectro de ¹³ C-RMN do éster 6.	129
D.8	Espectro de ¹ H-RMN do poliol 6.	130
D.9	Espectro de ¹³ C-RMN do poliol 6.	130
E.1	Análise de GPC do poliol 1.	131
E.2	Análise de GPC do poliol 2.	131
E.3	Análise de GPC do poliol 3.	132
E.4	Análise de GPC do poliol 4.	132
E.5	Análise de GPC do poliol 5.	132
E.6	Análise de GPC do poliol 6.	133
E.7	Análise de GPC do éster 6.	133
F.1	Termograma de DSC do poliol 1.	134
F.2	Termograma de DSC do poliol 2.	135
F.3	Termograma de DSC do poliol 3.	135
F.4	Termograma de DSC do poliol 4.	136
F.5	Termograma de DSC do poliol 6.	136
F.6	Termograma de DSC do éster 6.	137

G.1	Espectro de FTIR do TDI.	138
G.2	Espectro de FTIR do produto da reação 1 da Fase 2.	139
G.3	Espectro de FTIR do produto da reação 2 da Fase 2.	139
G.4	Espectro de FTIR do produto da reação 3 da Fase 2.	140
G.5	Espectro de FTIR do produto da reação 4 da Fase 2.	140
G.6	Espectro de FTIR do produto da reação 5 da Fase 2.	141
G.7	Espectro de FTIR do produto da reação 6 da Fase 2.	141
G.8	Espectro de FTIR do produto da reação 7 da Fase 2.	142
G.9	Espectro de FTIR do produto da reação 8 da Fase 2.	142
G.10	Espectro de FTIR do produto da reação 9 da Fase 2.	143
G.11	Espectro de FTIR do produto da reação 10 da Fase 2.	143
G.12	Espectro de FTIR do produto da reação 11 da Fase 2.	144
G.13	Espectro de FTIR do produto da reação 15 da Fase 2.	144
G.14	Espectro de FTIR do produto da reação 16 da Fase 2.	145
G.15	Espectro de FTIR do produto da reação 17 da Fase 2.	145
H.1	Espectro de ¹ H-RMN do produto da reação 1 da Fase 2.	146
H.2	Espectro de ¹³ C-RMN do produto da reação 1 da Fase 2.	147
H.3	Espectro de ¹ H-RMN do produto da reação 2 da Fase 2.	147
H.4	Espectro de ¹³ C-RMN do produto da reação 2 da Fase 2.	148
H.5	Espectro de ¹ H-RMN do produto da reação 3 da Fase 2.	148
H.6	Espectro de ¹³ C-RMN do produto da reação 3 da Fase 2.	149
H.7	Espectro de ¹ H-RMN do produto da reação 6 da Fase 2.	149
H.8	Espectro de ¹³ C-RMN do produto da reação 6 da Fase 2.	150
I.1	Análise de GPC do produto da reação 1 da Fase 2.	151
I.2	Análise de GPC do produto da reação 2 da Fase 2.	151
I.3	Análise de GPC do produto da reação 3 da Fase 2.	152
I.4	Análise de GPC do produto da reação 4 da Fase 2.	152
I.5	Análise de GPC do produto da reação 5 da Fase 2.	152
I.6	Análise de GPC do produto da reação 6 da Fase 2.	153
I.7	Análise de GPC do produto da reação 10 da Fase 2.	153
I.8	Análise de GPC do produto da reação 11 da Fase 2.	153
J.1	Termograma de DSC do produto da reação 1 da Fase 2.	154
J.2	Termograma de DSC do produto da reação 2 da Fase 2.	155
J.3	Termograma de DSC do produto da reação 3 da Fase 2.	155
J.4	Termograma de DSC do produto da reação 4 da Fase 2.	156
J.5	Termograma de DSC do produto da reação 5 da Fase 2.	156
J.6	Termograma de DSC do produto da reação 6 da Fase 2.	157

J.7	Termograma de DSC do produto da reação 7 da Fase 2.	157
J.8	Termograma de DSC do produto da reação 8 da Fase 2.	158
J.9	Termograma de DSC do produto da reação 9 da Fase 2.	158
J.10	Termograma de DSC do produto da reação 10 da Fase 2.	159
J.11	Termograma de DSC do produto da reação 11 da Fase 2.	159
J.12	Termograma de DSC do produto da reação 12 da Fase 2.	160
J.13	Termograma de DSC do produto da reação 13 da Fase 2.	160
J.14	Termograma de DSC do produto da reação 14 da Fase 2.	161
J.15	Termograma de DSC do produto da reação 15 da Fase 2.	161
J.16	Termograma de DSC do produto da reação 16 da Fase 2.	162
J.17	Termograma de DSC do produto da reação 17 da Fase 2.	162
K.1	Termograma de DSC do poliol 7 da Fase 3.	163
K.2	Termograma de DSC do éster 7 da Fase 3.	164
K.3	Termograma de DSC do propelente final 1 da Fase 3.	164
K.4	Termograma de DSC do propelente final 2 da Fase 3.	165
K.5	Termograma de DSC do propelente final 3 da Fase 3.	165
K.6	Análise de GPC do éster 7.	166
K.7	Análise de GPC do poliol 7.	166

Lista de Tabelas

3.1	Condições operacionais usadas para conduzir a Fase 1 do trabalho.	41
3.2	Condições operacionais usadas para conduzir a Fase 2 do trabalho.	41
3.3	Condições operacionais usadas na Fase 3 do trabalho.	42
4.1	Experimentos realizados na Fase 1	49
4.2	Recolhimento total de condensado.	55
4.3	Propriedades dos polióis da Fase 1.	62
5.1	Reações conduzidas com os isocianatos na Fase 2.	69
5.2	Reações de extensão de cadeia conduzidas na Fase 2.	69
5.3	Reações de reticulação conduzidas com a adição de glicerol.	70
5.4	Reações conduzidas com PBLH como poliól	70
5.5	Valores de massa molar média e T_g para os produtos obtidos das reações 1 a 11 da Fase 2.	83
5.6	Valores de massa molar média e T_g para os produtos das reações com glicerol na Fase 2.	85
5.7	Valores de massa molar média e T_g para os produtos das reações de PBLH na Fase 2.	85
6.1	Amostras ensaiadas para teste de carga sólida.	87
6.2	Calores de combustão e de explosão de amostras carregadas na Fase 3.	89
6.3	Propriedades dos polímeros sintetizados para a Fase 3.	91
6.4	Formulação dos propelentes sintetizados na Fase 3.	92
6.5	Resultados de DSC para as amostras dos propelentes sintetizados.	95
6.6	Resultados de calorimetria para os propelentes finais.	96

Lista de Abreviações

ADN	Dinitramida de Amônio, p. 24
AS	Ácido Succínico, p. 2
ATR	Reflexão Total Atenuada, p. 43
BD	1,4-Butanodiol, p. 2
BO	Balanço de Oxigênio, p. 27
CSPB	Propelentes Sólidos à Base de Compósitos, p. 18
DOA	Adipato de Dioctila, p. 19
DOP	Ftalato de Dioctila, p. 19
DSC	Análise de Calorimetria Diferencial por Varredura, p. 5
DTA	Análise Térmica Diferencial, p. 5
EG	Etilenoglicol, p. 2
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, p. 5
GAP	Poli(Azida de Glicidila), p. 19
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel, p. 44
HDMI	Diciclohexilmetano Diisocianato, p. 19
HFIP	Hexafluoroisopropanol, p. 37
HNF	Nitroformato de Hidrazina, p. 24
IP	Índice de Polidispersão, p. 62
MALDI-TOF MS	Espectrometria de Massa com Fonte de Ionização e Des-sorção a Laser Assistida por Matriz - Tempo de Vôo, p. 5

MDI _l	MDI Líquido, p. 36
MDI _p	MDI Puro, p. 36
MDI	Difenil Metano Diisocianato, p. 19
M _n	Massa Molar Média Numérica, p. 10
M _w	Massa Molar Média Ponderal, p. 14
NOH	Número de Hidroxila, p. 5
PA	Peclorato de Amônio, p. 3
PBCT	Polibutadienos Terminados por Carboxila, p. 20
PBES	Poli(Succinato de Butileno-co-Etileno), p. 3
PBLH	Polibutadieno Líquido Hidroxilado, p. 19
PBS	Poli(Succinato de Butileno), p. 2
PES	Poli(Succinato de Etileno), p. 2
PETH	Poliésteres Terminados com Hidroxila, p. 20
RMN	Ressonância Magnética Nuclear, p. 5
SEC	Cromatografia por Exclusão de Tamanho, p. 44
TDI	Tolueno Diisocianato, p. 19
TFA	Ácido Trifluoroacético, p. 45
TGA	Análise Termogravimétrica, p. 5
TMS	Tetrametilsilano, p. 60
T _g	Temperatura de Transição Vítreia, p. 3
T _m	Temperatura de Fusão, p. 3

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução

Os polímeros são materiais de altas massas molares resultantes da reação entre moléculas menores denominadas monômeros e estão amplamente presentes em virtualmente todos os aspectos da vida do ser humano, como em ambientes domésticos, industriais e hospitalares (RODRIGUEZ *et al.*, 2015).

Polímeros podem ser sintéticos ou naturais. Os polímeros naturais incluem, por exemplo, os carboidratos e as proteínas e já existem prontos na natureza ou são produzidos por rotas bioquímicas. Os polímeros sintéticos são produzidos pelo homem a partir de moléculas mais simples, obtidas de processos químicos (CANEVAROLO, 2006). Como exemplo, podem ser citadas as poliamidas, os polietilenos e os poliésteres. Diversos polímeros sintéticos são fabricados a partir de derivados do petróleo, como o polietileno, o polipropileno e o polibutadieno, e isto pode causar um impacto ambiental relevante em algumas aplicações (MITTAL, 2011). Estima-se que a produção mundial de polímeros tenha ultrapassado a marca de 350 milhões de toneladas no ano de 2018 (PLASTICSEUROPE, 2019).

Atualmente, o termo “Indústria 4.0” tem sido muito difundido e uma palavra que surge constantemente no meio que propõe a criação de soluções inteligentes para os novos segmentos do mercado é o de “sustentabilidade” (SHARMA e IYER, 2012). Neste contexto, com o crescimento da indústria eco-eficiente e de química verde, uma proposta que permite produzir polímeros sustentáveis é o uso de materiais à base de matérias-primas renováveis. Este esforço visa à redução do impacto ambiental das indústrias modernas que manufacturam materiais plásticos (MOCHIZUKI *et al.*, 1997).

Uma área em que polímeros são muito aplicados é a área militar e aeroespacial, relacionada a propelentes. Propelentes são materiais energéticos projetados para queimar estavelmente sem, necessariamente, a presença de ar ambiente e

sem causar explosões. Esses materiais devem queimar lenta e controladamente, gerando gases e energia, com o objetivo de promover movimento (MEYER *et al.*, 2007). Os propelentes sólidos à base de compósitos, chamados de propelentes heterogêneos, são aqueles em que se misturam partículas sólidas com polímeros, denominados de *binder*, ou ligantes, com o objetivo de aprimorar as propriedades mecânicas do produto final (CLEMENTE *et al.*, 2014). Esses propelentes são muito usados em motores de foguetes. Em formulações usuais básicas, adiciona-se ao menos um tipo de oxidante e partículas sólidas metálicas a esse *binder*, para aumentar a eficiência de queima do produto (ARAÚJO *et al.*, 2019; SCIAMARELI *et al.*, 2002).

Um dos materiais mais empregados comercialmente como *binder* é o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH), um polímero oriundo do 1,3-butadieno (ROCHA *et al.*, 2013). Diversos estudos têm sido realizados para encontrar alternativas ao uso do PBLH, uma vez que esse polímero não é produzido no mercado nacional e requer uma quantidade grande de oxidante para gerar uma queima eficiente. Neste contexto, um poliéster com propriedades adequadas poderia se encaixar como um *binder* promissor por conta do elevado número de átomos de oxigênio ligados à cadeia. Esse fato é interessante para reduzir a quantidade de oxidante necessário para a queima, diminuindo a quantidade de fumaça e a liberação de vapores tóxicos. Outra propriedade interessante é a maior polaridade dos poliésteres em relação ao PBLH, que poderiam aumentar a compatibilidade do ligante com outros ingredientes energéticos que não contenham substâncias tóxicas, como por exemplo o cloro (LEMOS e BOHN, 2016)

O presente trabalho toma como ponto de partida a dissertação de mestrado de Nicolis de Araújo (ARAÚJO, 2016), em que foram discutidas as reações de formação do poli(succinato de butileno) (PBS) e do poli(succinato de etileno) (PES) e seus possíveis usos como *binder*. Estes materiais são sustentáveis e oriundos da reação do ácido succínico (AS) com o 1,4-butanodiol (BD) e o etilenoglicol (EG), monômeros que podem ser obtidos a partir de fontes renováveis, como biomassa (BECHTHOLD *et al.*, 2008; PANG *et al.*, 2015). No entanto, os produtos formados apresentaram temperaturas de fusão (T_m) e temperaturas de transição vítrea (T_g) relativamente altas para os fins desejados.

Com base no exposto, no presente trabalho são estudadas as reações de copolimerização dos monômeros ácido succínico, 1,4-butanodiol e etilenoglicol para formar o copolímero poli(succinato de butileno-co-etileno) (PBES), já que a copolimerização pode provocar alterações estruturais nas cadeias e melhorar parâmetros de interesse como T_m e T_g (RODRIGUEZ *et al.*, 2015). São também estudadas as reações de cura entre o copolímero formado e os isocianatos metil difenil isocianato (MDI) e tolueno diisocianato (TDI) para simular a preparação final do pro-

pelente (ROCHA *et al.*, 2013). Por fim, são sintetizados os propelentes por meio da adição do perclorato de amônio (PA) e demais aditivos à mistura, para conduzir testes de combustão.

1.2 Objetivos e Originalidade

O objetivo geral do trabalho é obter um copolímero PBES de origem natural e renovável, com características para uso como propelente em foguetes e mísseis. Para isso, diversos objetivos específicos foram traçados:

- Obter poliésteres hidroxilados por meio de reações com monômeros renováveis. Por isso, foram realizadas copolimerizações de BD e EG, em diferentes proporções mássicas desses alcoóis, com uma quantidade fixa de AS, para obter um poliéster para uso como plastificante e nas etapas posteriores a extensão de cadeia e reticulação.
- Adicionar agente de cura ao poliéster hidroxilado para aumentar a massa molar. Foi estudada a cura do poliéster escolhido com diferentes agentes de cura e sob diferentes parâmetros, para avaliar a melhor condição de cura para o produto obtido.
- Produzir propelentes por meio da adição de carga sólida usando o material polimérico obtido, um oxidante e demais aditivos, para avaliação de desempenho na combustão e no uso como propelente.

Foram realizadas análises químicas para avaliar as reações e as composições dos produtos, bem como análises térmicas e reológicas, para identificação das propriedades térmicas e físicas dos produtos formados. Testes de calorimetria também foram realizados, para conduzir a análise energética dos produtos finais. Os resultados foram analisados com o objetivo de identificar se algum dos produtos formados encorajava o desenvolvimento de aplicações futuras. Objetiva-se obter os produtos finais com altos calores de combustão e explosão, temperaturas de transição vítrea baixas, propriedades reológicas satisfatórias para moldagem, boa processabilidade e boas estabilidades química e térmica.

É importante ressaltar que o estudo também pretende permitir a nacionalização de um propelente renovável, uma vez que o polímero mais utilizado na indústria de propelentes, o PBLH, não é manufaturado em território nacional. Além disto, as referências relacionadas ao processo produtivo do PBLH e o fornecimento de matérias-primas no Brasil são muito restritos.

As referências sobre polímeros usados para aplicações militares ou na indústria aeroespacial são bastante limitadas. Por exemplo, não se encontrou qualquer

estudo relativo às propriedades de propelentes à base de produtos renováveis, como o ácido succínico copolimerizado com 1,4-butanodiol e etilenoglicol, reagidos com o difenil metano diisocianato ou o tolueno diisocianato. Além disso, a ideia de posteriormente utilizar o próprio éster, também renovável, obtido de uma etapa preliminar do processo que permite a obtenção do *binder*, como plastificante não foi mencionada em nenhum artigo revisado.

1.3 Organização do Texto

Este texto está organizado da forma apresentada a seguir. Foram incluídos sete capítulos, incluindo esta introdução, que expõe também os objetivos e a originalidade do trabalho. No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica, com o objetivo de revisar os principais trabalhos relacionados às áreas de polímeros de origens naturais, principalmente aqueles envolvendo processos de polimerização para a formação de poliésteres. O texto também descreve trabalhos que tratam de processos de produção de propelentes sustentáveis. No Capítulo 3 é exposta a metodologia experimental utilizada para a realização de cada fase do trabalho. No Capítulo 4 são apresentadas as condições das copolimerizações e os resultados de caracterização obtidos nesta primeira fase, que levaram à escolha de um polímero para a sequência de reações. No Capítulo 5 são apresentadas as condições de reação e os resultados de caracterização da segunda fase experimental, que estudou as reações de cura e levou à escolha dos materiais e parâmetros de desempenho adequados para a fase seguinte. No Capítulo 6 são apresentadas as operações de preparo e os resultados de caracterização da terceira fase de estudos experimentais, em que se formaram os propelentes finais. Finalmente, no Capítulo 7 são apresentadas as principais conclusões obtidas do trabalho.

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia de Polímeros (EngePol), do Programa de Engenharia Química (PEQ), do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O grupo possui uma linha de pesquisa de produtos renováveis com foco no ácido succínico. PALMA (2015), ARAÚJO *et al.* (2019) e DUTRA (2019) estudaram o desenvolvimento de novos processos de fabricação envolvendo o AS, que dão suporte ao presente trabalho. Agradecemos ao Laboratório do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LADEQ), onde foram realizadas as análises de Karl Fischer e de reologia do fundido, ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ-UFRJ), onde foram realizadas as análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), ao Instituto de Defesa Química, Biológica, Radiológica

e Nuclear (IDQBRN), onde foram realizadas as análises de ionização e dessorção de matriz assistida por laser - tempo de voo (MALDI-TOF MS), ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA-UFRJ), onde foram realizadas as análises de calorimetria diferencial por varredura (DSC) e ao Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM), onde foram realizadas as análises termogravimétrica (TGA), térmica diferencial (DTA), análise de calores de combustão e explosão e análise de número de hidroxila (NOH).

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Ácido Succínico

Uma linha de pesquisa que pode ser muito importante no futuro é aquela relacionada às reações de polimerização baseadas em ácido succínico. Como esse monômero possui dois grupos terminais carboxila, o material pode participar de reações de policondensação. Por exemplo, reações do AS com diaminas ou dialcoóis, geram poliamidas, poliésteres ou poliesteramidas como produto (MITTAL, 2011). A estrutura molecular do AS é apresentada na Figura 2.1.

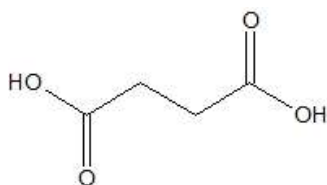


Figura 2.1: Estrutura molecular do ácido succínico.

O AS pode ser usado como reagente inicial para produção de várias *commodities* amplamente utilizadas na indústria, incluindo polímeros, fibras, alimentos, surfactantes, detergentes, fragrâncias e essências (CHENG *et al.*, 2012; PALMA, 2015). Além disto, o AS pode ser convertido em outros produtos químicos, como o 1,4-butanodiol, o gamabutirolactona, o tetrahydrofurano, o ácido adípico, a *n*-metil-pirrolidona e vários ésteres alifáticos (CHENG *et al.*, 2012). O AS apresenta boa solubilidade em solventes de policondensação nas temperaturas adequadas de processo e substitui diversos produtos químicos derivados do benzeno (carcinogênico) em aplicações industriais (ARAÚJO, 2016).

O uso do AS está sendo muito estudado porque o produto pode ser originado tanto da indústria petroquímica quanto de processos biotecnológicos (LYND *et al.*, 2005). Atualmente, ele é principalmente produzido a partir do petróleo, por um processo químico que envolve a oxidação de *n*-butano e butadieno a ani-

drido maleico, utilizando frações C4 de nafta, como apresentado na Figura 2.2 (BECHTHOLD *et al.*, 2008). No entanto, o AS pode ser produzido por processos biotecnológicos, em que succinatos são obtidos como produtos de fermentação de carboidratos como o açúcar. Nesse processo, a produção do AS apresenta a vantagem adicional de capturar CO₂ da atmosfera, melhorando muito o balanço ambiental do processo (BECHTHOLD *et al.*, 2008).

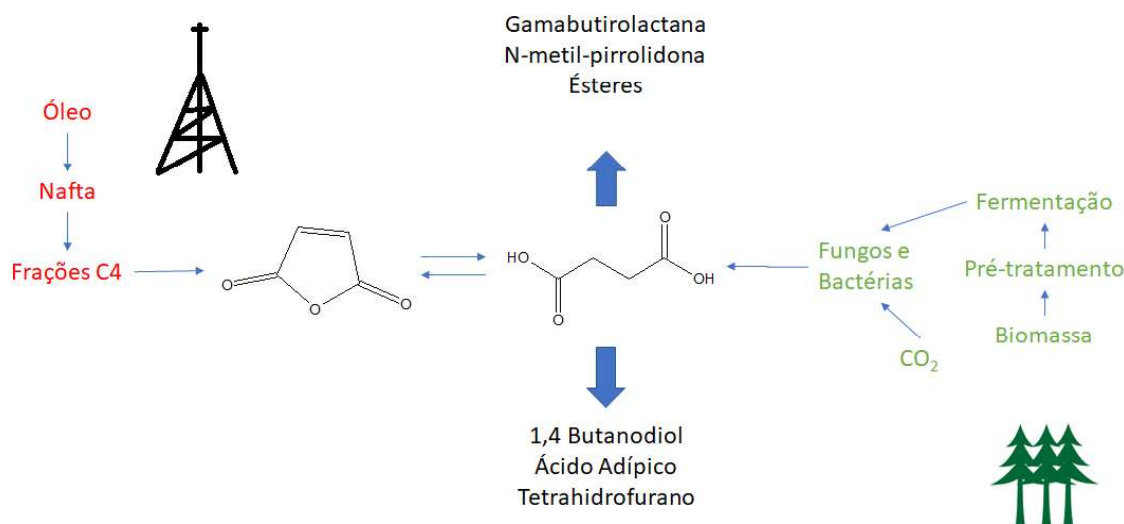


Figura 2.2: Duas das rotas possíveis para a produção do AS.
[Adaptado: BECHTHOLD *et al.* (2008)]

O uso de materiais de origem natural contribui para o meio ambiente, contribuindo para o estabelecimento de um ciclo sustentável para a emissão de CO₂, como representado na Figura 2.3. Nesse caso, o CO₂ que é emitido pela aplicação é capturado na produção do AS, tornando o balanço de CO₂ muito mais vantajoso que no caso do produto de origem fóssil (ZHANG *et al.*, 2017).

Em termos de produção biotecnológica, as quantidades produzidas ainda não são muito expressivas, mas é esperado um progresso expressivo em relação ao volume de AS produzido utilizando biomassa como matéria-prima (CHENG *et al.*, 2012). Por exemplo, o ácido succínico pode ser produzido pela fermentação de fungos, leveduras e bactérias (BECHTHOLD *et al.*, 2008). Os atuais produtores mais relevantes de AS são a bactéria *Escherichia coli* e a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Ambas possuem o potencial de produzir o AS tanto de forma aeróbica quanto anaeróbica. A levedura *Saccharomyces cerevisiae* é um importante microorganismo que produz a fermentação para produção de etanol com coprodução de AS (NGHIEM *et al.*, 2017). Os maiores contratempos relatados para o rápido avanço produtivo são o alto custo de matéria-prima para a produção, a baixa concentração na massa de fermentação, a coprodução com coprodutos de baixo valor agregado, a dificuldade de recuperação de produto e a escassez de recursos tec-

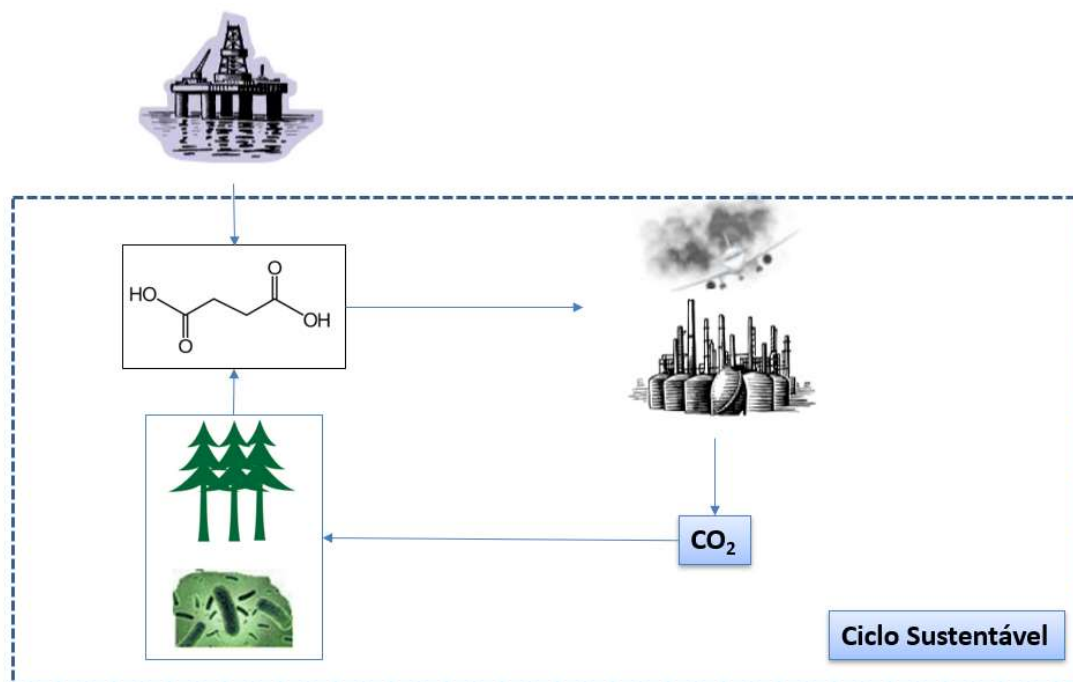


Figura 2.3: Ciclo sustentável do CO₂ na produção de AS.

nológicos para combater essas dificuldades. Uma tecnologia muito promissora é o uso de biomassa lignocelulósica para conversão em succinato, pois lignocelulose é o recurso renovável mais abundante na terra (BECHTHOLD *et al.*, 2008; CHENG *et al.*, 2012). O AS de origem biotecnológica é na atualidade comercializado basicamente por quatro empresas: BioAmber, Myriant, Reverdia e Succinity. A estimativa de valores envolvendo o comércio de AS para o ano de 2025 é de 1,8 bilhões de dólares americanos (\$) (NGHIEM *et al.*, 2017).

2.2 Polimerização

Polimerização é um processo de reação entre monômeros, que formam ligações covalentes para produzir polímeros de altas massas molares. Carothers e Flory definiram uma classificação para os processos de formação de polímeros: Polimerizações por adição e polimerizações em etapas (BILLMEYER, 1984; RODRIGUEZ *et al.*, 2015).

O processo de polimerização por adição envolve reações em que um elemento reativo, que pode ser um íon, um complexo metálico ou um radical, promove o crescimento da cadeia pela reação com uma molécula de monômero. Este processo ocorre normalmente em três etapas: Iniciação, propagação e terminação (BILLMEYER, 1984). Em geral, em curtos períodos de tempo (escala de segundos ou menos) cadeias longas são formadas, atingindo massas molares na ordem de 10⁶ Da (ODIAN, 2004).

No processo de polimerização em etapas, o crescimento das cadeias poliméricas ocorre por meio de reações funcionais entre as moléculas dos monômeros envolvendo usualmente a formação de um produto principal e um subproduto de baixa massa molar (RODRIGUEZ *et al.*, 2015). Este processo é comumente denominado polimerização por condensação, ou policondensação, e leva um tempo normalmente longo de reação (algumas horas) para formar cadeias longas, que atingem massas molares geralmente na ordem de 10^4 Da (ODIAN, 2004).

2.2.1 Policondensação

O esquema da Figura 2.4 ilustra a ocorrência de uma policondensação.

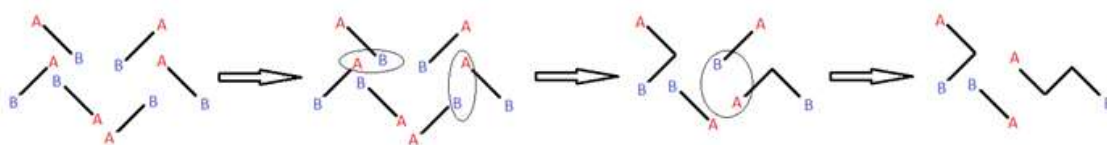


Figura 2.4: Esquema ilustrativo de uma reação de policondensação do tipo AB.

Um exemplo clássico de polímeros gerados por meio de policondensações são os poliésteres. Segundo SCHUMANN e THIELE (1998), poliésteres podem ser produzidos por meio de uma etapa de esterificação ou direta em meio fundido seguida de uma policondensação em estado sólido a temperaturas que variam de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uma rota conhecida como transesterificação pode ser empregada para promover crescimento da cadeia polimérica. De acordo com BILLMEYER (1984), os poliésteres podem ser também formados em dois estágios de reação, de esterificação e transesterificação em estado fundido. A velocidade do processo de policondensação dependem fortemente dos catalisadores utilizados. Como a reação é reversível, a formação de produto requer a retirada constante de subprodutos de baixa massa molar. Sistemas de vácuo ou purga por meio de fluxo de gás inerte podem facilitar essa retirada (ARAÚJO, 2016; ODIAN, 2004).

Segundo IONESCU (2007), a síntese de um poliéster hidroxilado, envolve a reação de um ácido orgânico com um excesso de álcool, levando à formação de moléculas do poliéster hidroxilado e água. A indução de um fluxo de nitrogênio ou outro gás facilita o arraste do vapor da água, deslocando o equilíbrio no sentido de formação de produto.

2.2.2 Poliol

Poliésteres com estrutura linear podem ser oriundos das reações de policondensação envolvendo dióis e ácidos dicarboxílicos. Ao utilizar excesso de álcool na

reação, forma-se um poliéster diol, que pode ser chamado de polioli, como apresentado na Figura 2.5.

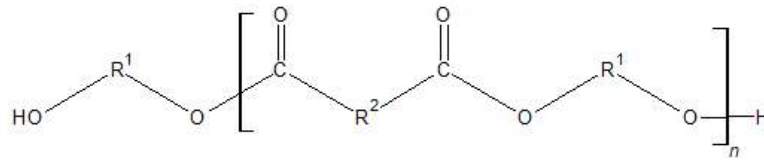


Figura 2.5: Esquema ilustrativo de um poliéster diol.

Segundo CLEMENTE *et al.* (2014), um polioli é um composto que contém mais de um grupo hidroxila terminal e que pode reagir com grupos isocianatos. Se este material tiver massa molar média numérica (M_n) relativamente alta, fruto de uma reação de polimerização, pode ser chamado de oligo-polioli. A reação que envolve a formação deste material pode ocorrer como mostrado na Figura 2.6.

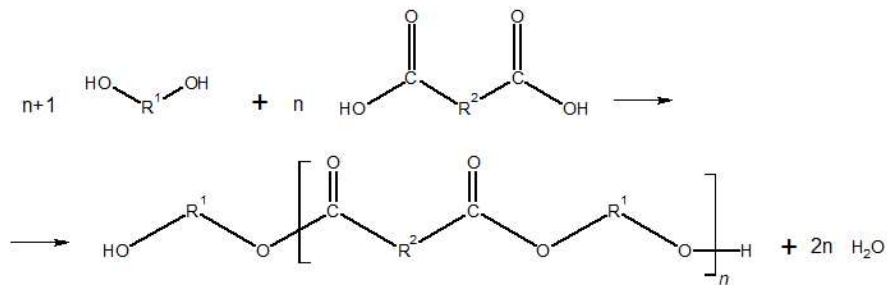


Figura 2.6: Esquema ilustrativo da formação de um poliéster diol.

O PBS e o PES são exemplos de poliésteres lineares e alternados. O PBS é obtido da reação do ácido succínico com o BD, enquanto o PES é obtido através da reação do AS com o EG. Quando alimentado excesso de BD ou EG na reação, o PBS e o PES formados são polióis. As estruturas moleculares do PBS e do PES estão apresentadas na Figura 2.7.

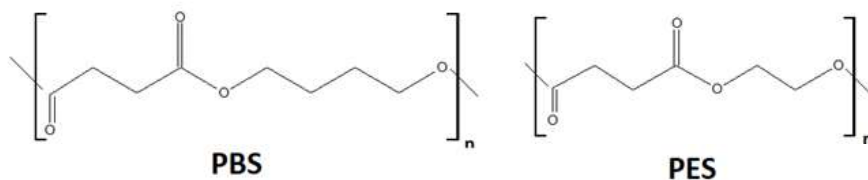


Figura 2.7: Estruturas moleculares do PBS e do PES.

De acordo com RUDNIK (2019), o PBS tem propriedades muito interessantes comercialmente, como biodegradabilidade, excelente processabilidade por fusão e boas resistências química e térmica. Um produto de uma linha comercial do PBS chamado de Bionolle PBSU1000 (empresa Showa Denko) tem temperatura

de fusão de 114 °C e temperatura de transição vítrea na faixa de -32 °C, além de densidade de 1,26 g/cm³ e alongamento de 560%. Um PES comercial da mesma empresa, nomeado PESU6000, apresenta T_m de 104 °C, T_g de - 10 °C, densidade de 1,32 g/cm³ e alongamento de 200%.

2.2.3 Esterificação

A reação de esterificação é a etapa em que se formam ésteres ou oligômeros do poliéster pela reação entre dióis e diácidos. O álcool é usualmente colocado em excesso para que se formem grupos hidroxilas terminais nas pontas das cadeias. A Figura 2.8 ilustra o processo de esterificação envolvendo um diácido "A" e um excesso de diol "B", resultando em ésteres com baixas massas molares e grupos hidroxilas nas pontas.

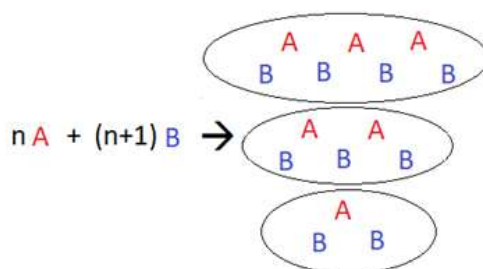


Figura 2.8: Esquema ilustrativo da reação de esterificação na presença de excesso de hidroxila.

2.2.4 Transesterificação

A Figura 2.9, ilustra a reação catalisada e envolvendo pequenos ésteres "BAB", resultando em crescimento da cadeia e formação de poliéster com cadeia alongada.

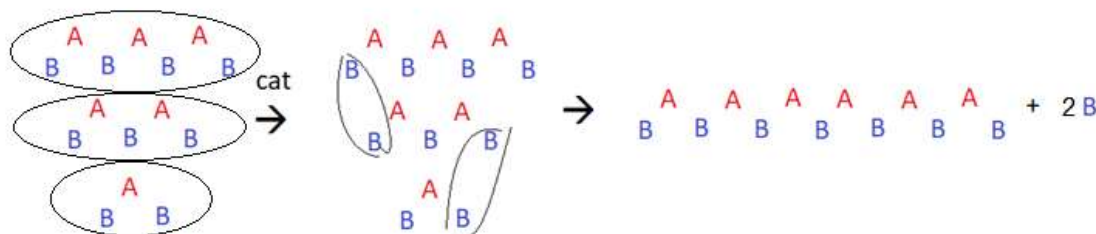


Figura 2.9: Esquema ilustrativo da reação de transesterificação.

A reação de transesterificação é aquela em que ésteres oligoméricos terminados com hidroxilas, na presença de um catalisador específico, como o ácido p-tolueno sulfônico, compostos de estanho, antimônio, titânio, zinco, manganês ou

chumbo, além de alguns catalisadores enzimáticos, se combinam para formar cadeias maiores (IONESCU, 2007). Para o caso de ésteres hidroxilados, o catalisador promove uma cinética de reação muito mais rápida, com liberação de álcool e crescimento da cadeia polimérica.

2.3 Copolímeros

Copolímeros são polímeros formados pela reação entre dois ou mais tipos de monômeros, gerando segmentos moleculares distintos. Dependendo da estrutura molecular resultante, um copolímero pode ser classificado como copolímero aleatório, copolímero em bloco, copolímero alternado ou copolímero enxertado (ODIAN, 2004). Segundo CAO *et al.* (2002), como mostrado na 2.10, é possível que dois monômeros distintos que formam polímeros semi-cristalinos, quando copolimerizados, formem um polímero com cadeias amorfas. Assim, as propriedades térmicas, bem como a capacidade de cristalização do material final, são fortemente dependentes das proporções de monômeros presentes na alimentação. A Figura 2.10 mostra que em um copolímero à base de EG e BD, a T_m e a T_g variam de formas distintas com os teores de álcool alimentado.

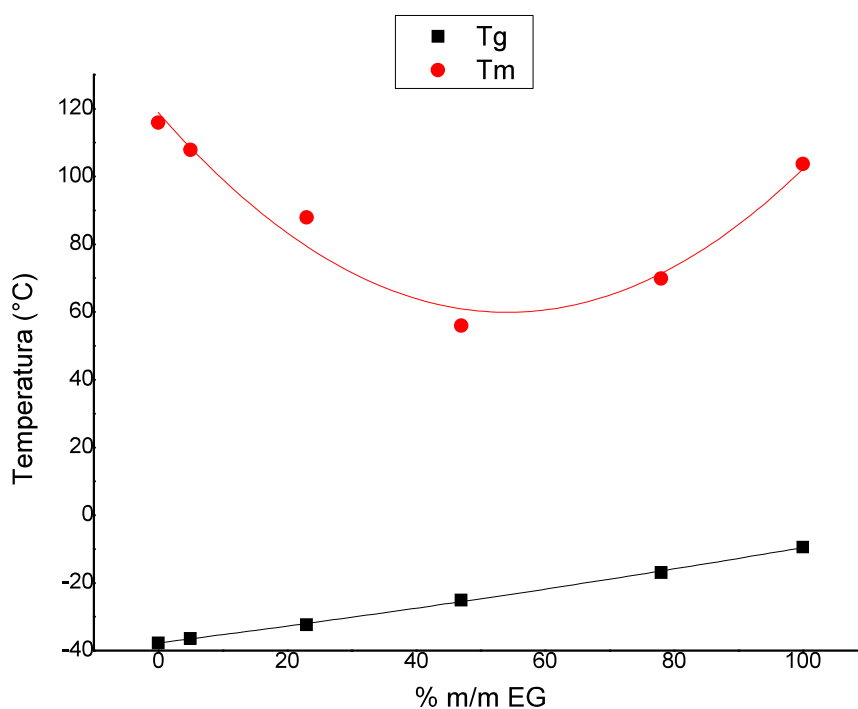


Figura 2.10: T_m e T_g de copolímeros à base de EG e BD.
[Adaptado: CAO *et al.* (2002)]

Se estiverem presentes simultaneamente no meio reacional, o AS, o BD e o

EG, um copolímero será obtido, o poli(succinato de butileno-co-etileno) (PBES). As proporções de alimentação dos componentes determinam as características do material e a estrutura do copolímero formado (PUCHALSKI *et al.*, 2018). O PBS é um polímero biodegradável que possui excelentes propriedades térmicas e mecânicas e ótima processabilidade termoplástica (CHENG *et al.*, 2012). O PES também apresenta boas propriedades mecânicas e uma resistência térmica maior que o PBS. É reportado que o PES tende a possuir maior rigidez (RUDNIK, 2019). A cristalinidade do PBS puro reportada por BAI *et al.* (2018) é de 48,2% enquanto a do PES é de 64%.

2.4 Poliuretanos

A reação de formação de ésteres do ácido carbâmico, um composto instável que possui a estrutura apresentada na Figura 2.11, origina os uretanos, também chamados de carbamatos, como mostrado na Figura 2.12 (IONESCU, 2007).

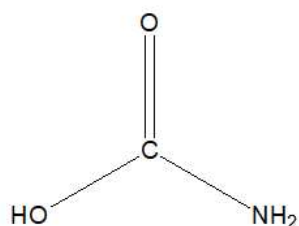


Figura 2.11: Estrutura molecular do ácido carbâmico.

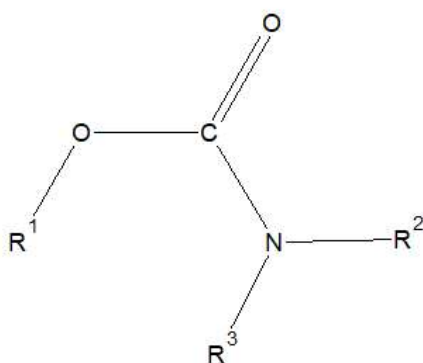


Figura 2.12: Esquema ilustrativo da estrutura molecular dos uretanos.

Uretanos podem ser obtidos de diversas formas. No entanto, a principal rota utilizada é a de reação de um isocianato ($R^2-N=C=O$) com um álcool (R^1-OH), conforme esquematizado na Figura 2.13. Poliuretanos são polímeros compostos por muitas unidades uretânicas e podem ser formados na reação de policonden-

sação, extremamente exotérmica, entre isocianatos e álcoois multifuncionais (IONESCU, 2007).

CLEMENTE *et al.* (2014) descreveu um processo de formação de poliuretano a partir um polioli e na presença de grupos diisocianato em excesso, ocorrendo a formação de um prepolímero com grupos [NCO] livres. O termo prepolímero é utilizado para representar o produto de uma reação de policondensação que pode ser usado em etapas subsequentes de reação. Para extensão de cadeia, foi feito uso de um diol de baixa massa molar que, reage com os grupos [NCO] livres para reticular o material, formando o poliuretano de alta massa molar. É importante ressaltar que, para que ocorra a reticulação, é necessário que pelo menos um dos materiais utilizados (polioli, isocianato ou extensor de cadeia) possua uma funcionalidade maior que 2, permitindo o crescimento não linear da rede (IONESCU, 2007). Os poliuretanos obtidos dessa forma possuem segmentos flexíveis na cadeia, graças à presença de segmentos distintos entre os segmentos da ligação uretânica, que são rígidos. Tal fato garante flexibilidade da cadeia e boa resistência mecânica (CLEMENTE *et al.*, 2014). A estrutura geral de um poliuretano é apresentada na Figura 2.14.

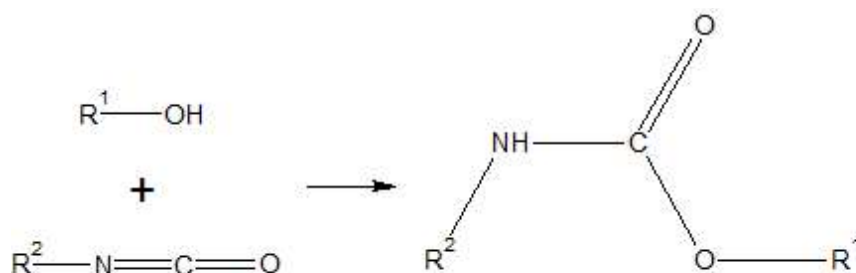


Figura 2.13: Uretano resultante de uma reação isocianato com um álcool.

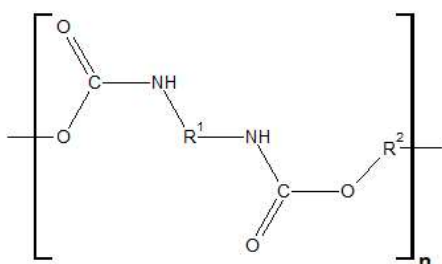


Figura 2.14: Esquema ilustrativo da estrutura molecular dos poliuretanos.

Em uma reação usada para síntese de poliuretanos, um fator importante é a razão entre os grupos [NCO] e [OH], que determina a massa molar média ponderal (M_w) do produto formado. A massa molar máxima é obtida na razão estequiométrica [NCO]/[OH] igual a 1 (IONESCU, 2007).

2.4.1 Poliésteres polióis para poliuretanos elásticos

Elastômeros possuem como características principais a estabilidade espacial, a memória conformacional e a T_g baixa (FAKIROV, 2005; ROCHA *et al.*, 2013). Segundo SHAW e MACKNIGHT (2005), elastômeros são polímeros que em geral têm estrutura molecular aleatória ou são reticulados por conta do desenvolvimento de pontos de entrelaçamento que podem ser gerados de duas formas:

i) Por nós físicos, resultantes do emaranhamento de cadeias com alta massa molar; e

ii) Por nós químicos, resultantes de formação de reticulação por ligações covalentes de estruturas tridimensionais.

Um caso particular de poliuretanos diz respeito aos poliuretanos elásticos produzidos a partir de poliésteres hidroxilados. Para gerar um poliuretano elástico dessa forma, é necessário que o polioliol possua uma M_n relativamente alta, normalmente na faixa de 1000 a 4000 Da, e uma baixa funcionalidade. Segundo IONESCU (2007), se isto não ocorrer e o material tiver M_n muito baixa, na faixa de 300 a 1000 Da e alta funcionalidade, o poliuretano resultante é rígido, por conta da alta densidade de ligações cruzadas e reticulações.

A alta elasticidade dos elastômeros é devida à mobilidade e à facilidade de rotação das ligações presentes nas cadeias poliméricas, chamadas de "segmentos flexíveis" e que garantem baixa T_g . Como acima da T_g , os materiais mantêm o regime elástico, elastômeros usualmente apresentam alta faixa de temperaturas de uso, em que os materiais conservam suas características. Em contrapartida, os "segmentos rígidos", protagonizados pelas ligações uretânicas, no caso dos poliuretanos, podem permitir associações por ligações de hidrogênio e tendem a reduzir a mobilidade e aumentar a T_g (LEMOS e BOHN, 2016).

2.4.2 Técnica de One Shot

Segundo IONESCU (2007), a técnica de *One-Shot* é uma técnica de reação em batelada baseada na mistura rápida e eficiente de todas as matérias-primas envolvidas na reação: Polióis, isocianatos, extensores de cadeia, agentes de reticulação, emulsificantes, catalisadores e outros. A proporção final de [NCO:OH] deve ser 1:1 e o sucesso desta técnica é altamente dependente da agitação eficiente. De forma geral, é preparada inicialmente uma mistura à parte com todos os materiais que não reagem entre si, como os polióis, extensores de cadeia, água e agentes de ligação. Então, mistura-se o isocianato a esta mistura e a reação de formação de poliuretano tem início. A qualidade do produto formado depende das condições operacionais, da razão molar entre as hidroxilas e grupos isocianatos e do contato entre os componentes da mistura (CLEMENTE *et al.*, 2014).

2.4.3 Técnica de Prepolímero

Na técnica de *prepolímero*, coloca-se inicialmente uma proporção de grupos isocianatos suficiente para consumir estequiometricamente as hidroxilas do polioli e formar um prepolímero, que apresenta apenas grupos NCO ligados às extremidades das cadeias (ROCHA *et al.*, 2013). A Figura 2.15 ilustra a técnica de *prepolímero* descrita.

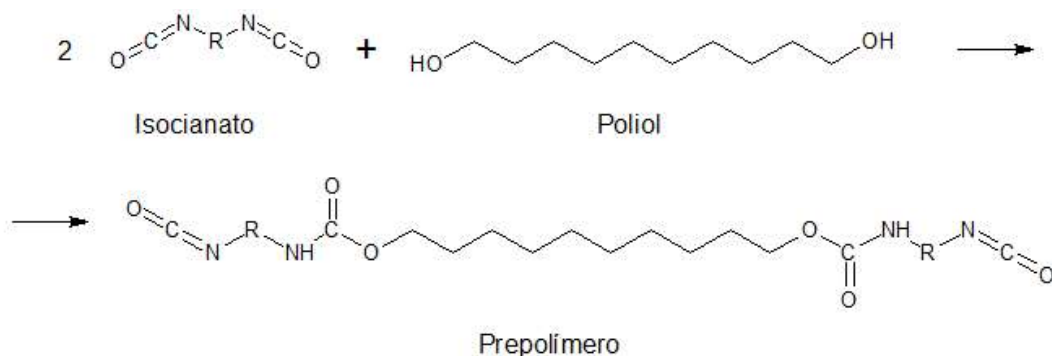


Figura 2.15: Esquema ilustrativo da reação de prepolímero.

Este prepolímero é então reagido com um extensor de cadeia ou agente de reticulação para formar o poliuretano final. Se, por exemplo, for utilizado um polioli com funcionalidade maior que 2, um poliuretano reticulado pode ser obtido, mesmo com um isocianato com funcionalidade igual a 2. Da mesma forma, caso o isocianato tenha funcionalidade maior que 2, um poliuretano reticulado também pode ser obtido sem a necessidade de um agente de reticulação (IONESCU, 2007). A Figura 2.16 ilustra um processo de extensão de cadeia com crescimento linear e a Figura 2.17 ilustra um processo com ramificação.

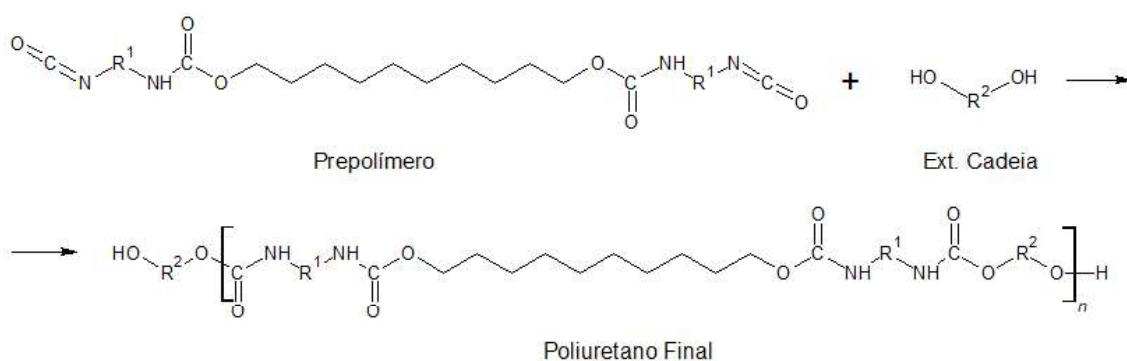


Figura 2.16: Esquema ilustrativo da reação de extensão de cadeia linear.

2.4.4 Técnica de Quaseprepolímero

Segundo IONESCU (2007) a técnica de *quaseprepolímero* se assemelha muito com a técnica de *prepolímero*, com a diferença de que durante a reação é colocado um

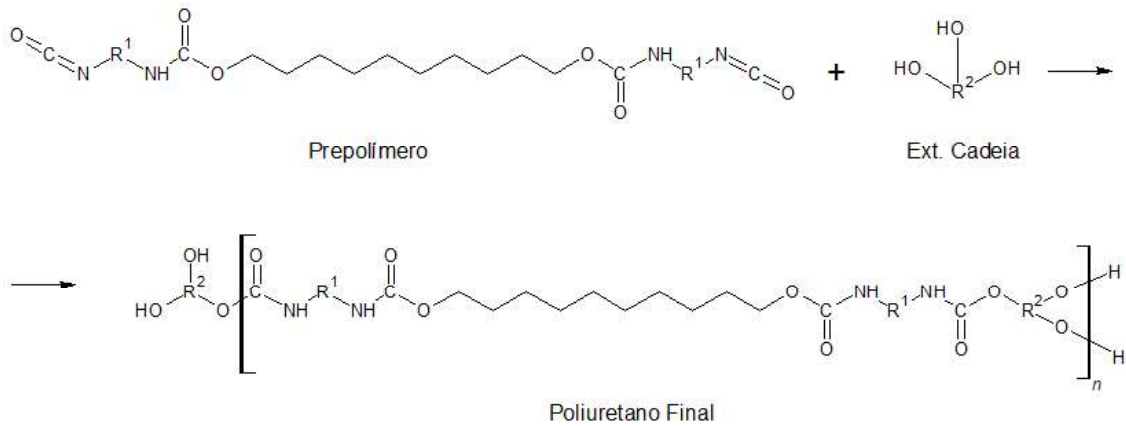


Figura 2.17: Esquema ilustrativo da reação de extensão de cadeia com ramificação.

excesso de isocianato em relação à quantidade estequiométrica para reagir com o polioli, de forma que se obtenham grupos NCO livres no meio reacional. O excesso normalmente processado varia de 16 a 32% de isocianato livre. É necessário que se tome cuidado com as técnicas de prepolímero e quaseprepolímero, porque diversos isocianatos participam de reações paralelas, que muitas vezes não são desejadas. Dimerizações e trimerizações do próprio isocianato e reações com umidade ambiente ou materiais úmidos são comuns e podem comprometer a rota sintética e a qualidade do produto formado (CLEMENTE *et al.*, 2014).

2.5 Propelentes

A classificação dos propelentes pode ser feita na forma apresentada na Figura 2.18 (ARAÚJO, 2016; MEYER *et al.*, 2007).

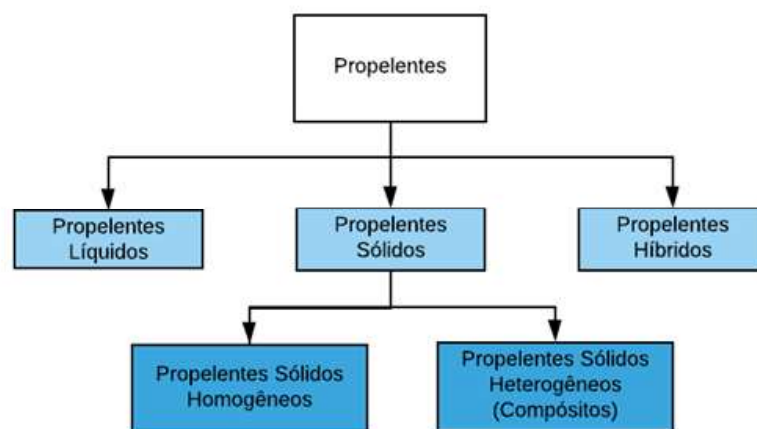


Figura 2.18: Classificação usual dos propelentes.

Propelentes são materiais energéticos que queimam sem, necessariamente, a presença de oxigênio atmosférico. Propelentes são projetados para deflagrar sem detonação e apresentam velocidade de queima controlada, com o objetivo de realizar trabalho mecânico e propulsão (ARAÚJO *et al.*, 2019).

2.5.1 Propelentes Sólidos

Os propelentes sólidos são usualmente separados em duas classes: homogêneos e heterogêneos (ou à base de compósitos). Segundo KUO e SUMMERFIELD (1984), os propelentes homogêneos são aqueles em que os materiais combustíveis e oxidantes estão ligados quimicamente. Já nos propelentes heterogêneos, há apenas a mistura física entre os componentes. Propelentes sólidos homogêneos são normalmente compostos por nitrocelulose, nitroglicerina e nitroguanidina (ARAÚJO, 2016; MEYER *et al.*, 2007), sendo agrupados da seguinte forma:

- i) propelentes de base simples: nitrocelulose;
- ii) propelentes de base dupla: misturas de nitrocelulose e nitroglicerina; e
- iii) propelentes de base tripla: misturas de nitrocelulose, nitroglicerina e nitroguanidina.

Segundo ROCHA *et al.* (2013), os propelentes heterogêneos tipo compósitos são normalmente compostos por um oxidante, um combustível metálico, uma matriz polimérica (*binder*), agentes de cura e plastificantes, além de outros aditivos, como descritos a seguir.

2.5.2 Propelentes Sólidos à Base de Compósitos

Polímeros elastômeros, carregados com partículas sólidas e aditivos e com potencial energético são denominados de propelentes sólidos à base de compósitos (CSPB). Segundo MASON e ROLAND (2019), simplicidade e baixo custo, estabilidade de armazenamento, com resistência a ignições não intencionais, e confiabilidade de desempenho, com altas taxas de transferência de massa e um grande impulso mecânico para a fase inicial do lançamento de mísseis, configuram importantes vantagens do uso de CSPB. Como desvantagens, pode-se citar o difícil controle da taxa de queima, que impossibilita o controle de impulso sob demanda e um baixo impulso específico, em comparação a propelentes líquidos.

De acordo com LIBARDI (2009), a montagem de um propelente compósito em um motor de foguete requer uma camada do propelente energético e duas camadas de materiais complementares, chamados respectivamente de *liner* e borracha isolante, responsáveis por unir o propelente ao envelope do motor, além de prover isolamento térmico e assegurar a homogeneidade da queima.

CHATURVEDI e DAVE (2015) reportaram que o oxidante é o responsável por fornecer o oxigênio utilizado durante a combustão, constituindo a maior porcentagem da massa do propelente. Um dos oxidantes mais utilizados é o perclorato de amônio (PA), devido ao bom desempenho e a ampla disponibilidade do material. Em materiais com baixos teores de oxigênio, os oxidantes representam cerca de 70 a 90% da massa total do propelente.

O *binder* tem a função de formar a matriz plástica, que compõe a massa que acomoda os demais elementos que constituem o propelente, representando de 5 a 15% da massa do propelente, de acordo com SCIAMARELI *et al.* (2002). O *binder* promove estabilidade estrutural e modifica as propriedades químicas e mecânicas, além das propriedades de processamento e envelhecimento do propelente. Além disso, muitos *binder* são utilizados também para fornecer energia para a queima, atuando como combustíveis, com o fornecimento de átomos de carbono e hidrogênio para o meio reacional. Exemplos de materiais utilizados como ligantes são o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) e a poli(azida de glicidila) (GAP) (RIBEIRO, 2010).

O combustível metálico é responsável principalmente por aumentar o calor de combustão e a temperatura da reação, conseqüentemente melhorando o impulso específico, um dos parâmetros balísticos mais importantes nas aplicações de propelentes. O combustível metálico mais comumente utilizado é o pó de alumínio na forma de pequenas partículas esféricas (CHATURVEDI e DAVE, 2015).

Segundo CHATURVEDI e DAVE (2015), os agentes de cura promovem a extensão de cadeia e entrelaçamentos nas cadeias do pré-polímero. Esses compostos são utilizados quando há o interesse em aumentar a massa molar do polímero, aumentando a viscosidade e eventualmente endurecendo o material, por meio da reação de reticulação. Após a cura, o processo de envelhecimento do polímero é fortemente modificado. Materiais comumente empregados nessa etapa são o diciclohexilmetano diisocianato (HDMI), o difenil metano diisocianato (MDI) e o tolueno diisocianato (TDI). As estruturas moleculares do MDI e do TDI estão apresentadas na Figura 2.19.

Os plastificantes são líquidos orgânicos com viscosidades relativamente baixas e têm a função de reduzir a viscosidade e melhorar as propriedades de processamento dos materiais (LEMOS e BOHN, 2016). Plastificantes se difundem entre as camadas do propelente compósito e flexibilizam a adesão entre essas camadas, aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas e reduzindo a resistência à tração, a dureza e a temperatura de transição vítrea. Exemplos de plastificantes são adipato de dioctila (DOA), o ftalato de dioctila (DOP) e demais ésteres de cadeia curta e com massas molares relativamente baixas (LIBARDI, 2009).

Os demais aditivos usualmente utilizados são os agentes de ligação, os cata-

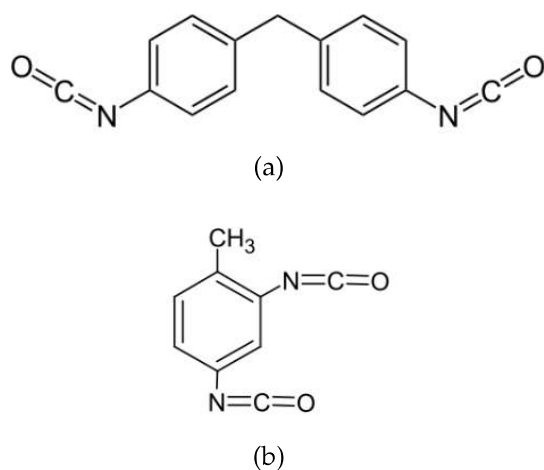


Figura 2.19: Agentes de cura mais utilizados para formular propelentes. a) Estrutura molecular do 4,4'-MDI. b) Estrutura molecular do 2,4-TDI.

lisadores de queima, os retardadores de queima, os agentes de processamento, os catalisadores de cura e antioxidantes (ARAÚJO, 2016; ARAÚJO *et al.*, 2019). A Figura 2.20 apresenta um esquema ilustrativo de montagem de um CSPB.

Como já relatado, a principal função do *binder* é formar a matriz polimérica que contém os demais componentes de um propelente compósito. No entanto, com o objetivo de unir a necessidade de disponibilidade energética com a compatibilidade dos produtos, alguns materiais foram estudados e percebeu-se que é possível fazer com que atuem tanto como um formador da estrutura mecânica tridimensional do grão propelente como um fornecedor de matéria útil para a combustão. Os polímeros propelentes podem ser classificados como inertes e energéticos (PROVATAS, 2000).

Existem diversas formulações baseadas em polímeros inertes. Historicamente, um dos primeiros polímeros utilizados foram os polibutadienos terminados por carboxila (PBCT), sendo posteriormente usados os poliésteres terminados com hidroxila (PETH) (AHAD, 2013). No entanto, os polibutadienos líquidos terminados com hidroxila, também conhecidos como polibutadienos líquidos hidroxilados, vieram a assumir uma importância comercial e tecnológica maior, pelo fato de possuírem hidroxilas funcionais mais disponíveis para reações de formação de poliuretanos e oferecerem maior resistência à hidrólise (SCIAMARELI *et al.*, 2002).

Dentre os polímeros energéticos, o mais famoso é o polímero GAP. Em relação ao PBLH, a densidade e o calor de formação são maiores, o que podem ser considerado como uma vantagem, já que geram mais energia em um menor volume. No entanto, a T_g do GAP é relativamente alta para propelentes, ao redor de $-43\text{ }^\circ\text{C}$, contra $-80\text{ }^\circ\text{C}$ do PBLH. O GAP possui um grupo azida, extremamente instável e energético, que é responsável pelo maior calor de explosão reportado na literatura

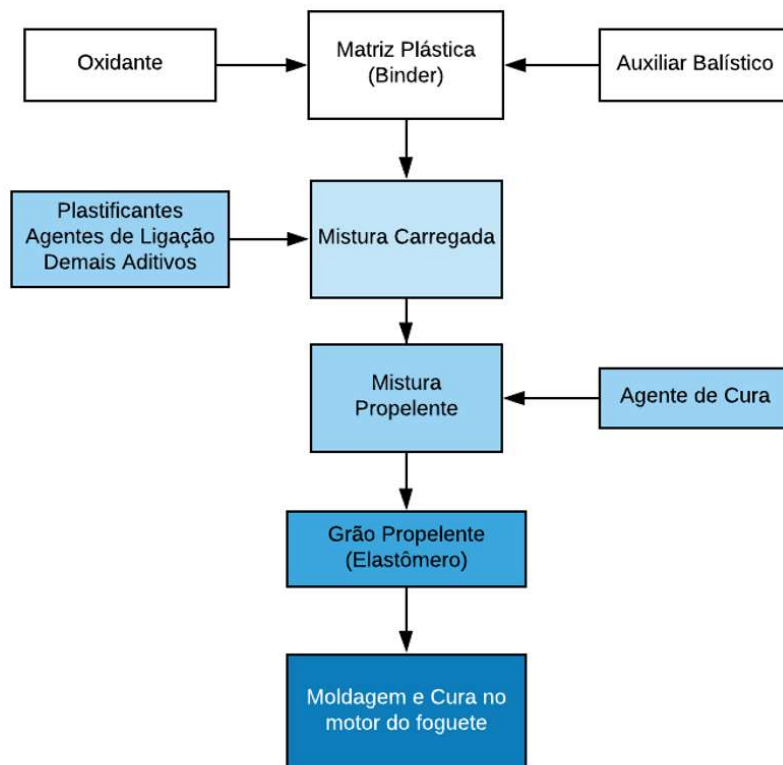


Figura 2.20: Esquema ilustrativo de montagem de um propelente sólido à base de compósitos.

(NAZARE *et al.*, 1992).

É importante saber destacar a necessidade de cada um dos componentes e das fases da produção de um propelente. Para o polímero, ou *binder*, MORAIS (2002) apontou que é necessária uma viscosidade inicial baixa (até 15 Pa.s), uma massa molar elevada o suficiente para suportar o vácuo durante o processamento e uma T_g baixa (para não fragilizar na alta atmosfera). SCIAMARELI *et al.* (2002) e SMITH (1960) concordam que a viscosidade do material não deve ser muito alta e que a estabilidade química e a compatibilidade com o oxidante são fundamentais. CLEMENTE *et al.* (2014), CHATURVEDI e DAVE (2015) e MORAIS (2002) relatam ainda a importância do *binder* apresentar uma boa capacidade para absorver carga sólida. ROCHA *et al.* (2013) enfatizaram a importância do *binder* apresentar uma boa afinidade com as demais partes constituintes do motor-foguete, tais como os elementos de proteção térmica e os componentes metálicos. CLEMENTE *et al.* (2014) citaram também a compatibilidade com os isocianatos, que deve ser boa, para garantir uma boa reação de cura. Isto significa que os grupamentos hidroxilas para reação devem estar disponíveis. Também destacou a importância da baixa funcionalidade e da alta massa molar (2000 a 10000 Da), para que se obtenha um

poliuretano elástico. Para a mistura final, já carregada, e durante a reação de cura do material, uma boa interação entre os ingredientes é requerida (CHATURVEDI e DAVE, 2015; MORAIS, 2002). O tempo de cura deve ser controlado, devendo ser elevado o suficiente para permitir a mistura e moldagem, além de permitir a formação das propriedades mecânicas adequadas, porém não tão alto a ponto de atrapalhar o processo produtivo ou requerer altas temperaturas (FOX, 1961; KEICHER *et al.*, 2009). STACER e HUSBAND (1991) informaram que é desejada boa processabilidade da mistura final, com viscosidade preferivelmente abaixo de 1,5 kPA.s. ARAÚJO *et al.* (2019) relataram que a mistura deve ser energética, para que se tenha um bom desempenho do propelente. Segundo SMITH (1960), SCIAMARELI *et al.* (2002), PROVATAS (2000), NAZARE *et al.* (1992) e ANDRADE *et al.* (2007), as principais características desejadas nos propelentes finais são a alta energia, a T_g baixa e a resistência à tração elevada. CHATURVEDI e DAVE (2015) e SUTTON (2014) apontaram diversas características adicionais necessárias: alta densidade; alto impulso específico; taxa de queima e ignitabilidade bem controladas e reprodutíveis; manufatura segura, de simples reprodutibilidade e com baixo custo; relativa insensibilidade a certos estímulos externos indesejados; produção de gases de exaustão não tóxicos; e propriedades mecânicas adequadas. ROCHA *et al.* (2013) reportaram a necessidade de manter a T_g baixa e a resistência à fratura elevada (para suportar as solicitações térmicas e mecânicas durante as fases de vôo, transporte, manuseio e combustão). SCIAMARELI *et al.* (2002) também falaram sobre a importância de obter uma queima homogênea contínua e controlada, altas temperaturas de queima e formação de moléculas gasosas de baixa massa molar.

2.5.3 Propelentes Sustentáveis

Os propelentes sustentáveis são aqueles que buscam atingir padrões de sustentabilidade em todos os seus componentes, minimizando os impactos causados pelo uso, sejam eles a liberação de CO_2 , exaustão de vapores nitrosos, desprendimento de moléculas de cloro ou demais malefícios (AZIZ *et al.*, 2015). Os propelentes sustentáveis surgem no mercado em virtude da necessidade de desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e que atendam a alguns requisitos específicos, como baixa toxicidade, baixo impacto de poluição ambiental, ampla faixa de compatibilidade dos materiais e bom desempenho (HAESELER *et al.*, 2004). As tecnologias sustentáveis visam a tornar viável o emprego de materiais verdes na indústria, de forma a minimizar problemas futuros tanto para o ser humano quanto para o meio ambiente. Por este motivo, propelentes sustentáveis são também chamados de propelentes verdes (ARAÚJO *et al.*, 2019; AZIZ *et al.*, 2015).

A hidrazina, um dos monopropelentes líquidos mais utilizados, possui bom desempenho e tem um histórico favorável de mais de seis décadas sendo utilizada com relativa segurança. No entanto, a hidrazina possui várias desvantagens, como a alta toxicidade, a alta volatilidade, propriedades carcinogênicas e sensibilidade a compressões adiabáticas (DA SILVA *et al.*, 2013; HUANG *et al.*, 2015). Em particular, a produção de hidrazina apresenta sérios riscos ao ser humano e ao meio ambiente. Por ser um material muito tóxico, qualquer contato com o líquido ou o vapor pode ser fatal e os custos de tratamento e de prevenção devido a isto acabam sendo muito altos (GERMAN *et al.*, 2000). O perclorato de amônio por sua vez, apresenta a grande desvantagem de que sua queima libera gases muito tóxicos (LEMOS e BOHN, 2016). Por esses motivos, estudos para a sua substituição ganharam força.

Segundo SACKHEIM e MASSE (2014), a busca por propelentes verdes datam do início dos anos 1930, embora resultados práticos somente tenham começado a aparecer por volta dos anos 1970. DA SILVA *et al.* (2013) e AZIZ *et al.* (2015) relataram a importância do uso da dinitramida de amônio (ADN) como um possível substituto da hidrazina para formulações de propelentes líquidos e do PA para formulações de propelentes sólidos. Algumas vantagens da ADN são a densidade e o impulso específico superiores aos de produtos que contêm hidrazina, inflamabilidade elevada, baixa sensibilidade ao impacto e bom armazenamento a baixas temperaturas. Além do ADN, outros produtos oxidantes, como o nitroformato de hidrazina (HNF) e o peróxido de hidrogênio, também têm sido amplamente estudados (HUANG *et al.*, 2015).

HUANG *et al.* (2015) e AZIZ *et al.* (2015) relataram avanços nas pesquisas de combustíveis iônicos como propelentes de uso aeroespacial. Esses materiais, chamados de "líquidos iônicos hipergólicos", apresentam vantagens como baixa volatilidade, baixo ponto de fusão, baixa corrosividade, baixo risco de incêndio, baixa toxicidade, tempo de retardo de ignição curto, alto impulso específico, bom controle de impulso e fácil manuseio e estocagem. ROCHA *et al.* (2013) relataram a possibilidade da fabricação de ligantes para CSPB para uso em combustíveis de mísseis e foguetes a partir do óleo de mamona. CLEMENTE *et al.* (2014) utilizou óleos vegetais para produzir matrizes poliméricas e relatou resultados promissores para motores de foguete híbridos. ARAÚJO *et al.* (2019) apontou bons resultados energéticos para propelentes compostos por ligantes fabricados a partir do ácido succínico, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, etilenoglicol, dietilenoglicol e 1,4-butanodiol, todos produtos sustentáveis.

A utilização de propelentes sustentáveis também promete benefícios em termos de redução de custos, contribuindo para a diminuição dos custos de acesso ao espaço, bem como a redução do impacto ambiental. Além disto, a simplifica-

ção de operações de manuseio e estocagem prometem trazer mais segurança ao uso (HAESLER *et al.*, 2004).

2.6 Aplicações Balísticas e Aeroespaciais

Existem diversos tipos de aplicações para as quais os propelentes compósitos são requeridos. Mísseis e foguetes de uso militar para aplicações em combate e apoio consomem grande parte dos propelentes sólidos à base de compósitos. Todos os mísseis táticos da modernidade utilizam propelentes sólidos em sua composição (MASON e ROLAND, 2019). Na indústria aeroespacial, os propelentes compõem papel primordial, uma vez que são os responsáveis pela energia que garante o funcionamento dos vários estágios necessários ao lançamento de foguetes (SUTTON, 2014). Para cada conjunto de aplicações, estabelece-se uma categoria de ação e são determinadas as características necessárias ao foguete e ao propelente que o compõe. Dentre essas características, podem ser citados o formato e o ângulo da tubeira, a razão entre o comprimento e o diâmetro do motor, a geometria do motor e do grão propelente, o tempo de queima e as propriedades químicas do propelente, dentre outras (SUTTON, 2014).

Para mísseis táticos, por exemplo, usados em bombardeios de curto alcance e em mísseis anti-tanques, é necessário que se tenha alta aceleração. Já em aplicações ar-superfície, superfície-ar, superfície-superfície de curto alcance e ar-ar, as acelerações não precisam ser tão elevadas (MASON e ROLAND, 2019; SUTTON, 2014).

De acordo com CLEMENTE *et al.* (2014), uma característica interessante para o propelente é a de que a sua T_g seja baixa (mais elastomérico), pois o combustível sólido está sujeito a baixas temperaturas em altas altitudes durante o vôo do míssil ou foguete. Assim, nessas temperaturas baixas, fraturas e falhas catastróficas do grão podem acontecer, resultante de esforços mecânicos sofridos pelo material, caso a T_g não seja satisfatoriamente baixa. Além disso, como o grão pode sofrer esforços cíclicos durante a vida do material, essa propriedade contribui para o bom desempenho do propelente. Segundo STACER e HUSBAND (1991), três fatores podem ser prejudiciais para obter uma T_g baixa: (I) presença de grupos altamente polares, (II) presença de cadeias laterais volumosas e (III) baixa mobilidade da cadeia principal.

Propelentes também são utilizados em motores de foguete que voam em grandes altitudes, sendo empregados em estágios superiores de mísseis balísticos multiestágios, e em lançamentos e manobras espaciais. Reforçadores e motores de segundo estágio podem ser usados também para lançamento de veículos espaciais ou para estágios inferiores de mísseis balísticos de longo alcance. Por fim, prope-

lentes podem ser usados como geradores de gases, usados em sistemas de ejeção de aeronaves e airbags, em mísseis submarinos, em atuadores e em válvulas de liberação de energia de curta duração (SALGADO *et al.*, 2018; SUTTON, 2014).

2.7 Combustão

É difícil descrever de uma única forma o processo de combustão, uma vez que existem diversas definições para esse fenômeno, que pode ser explicado sob diversas óticas. A termoquímica da combustão prevê que a geração de energia do processo está atrelada às energias das ligações químicas. A formação e quebra de ligações é responsável pela geração e consumo de energia, que validam modelos que representam o processo de queima de um material (BECKSTEAD *et al.*, 2007).

Muitos mecanismos que envolvem a combustão não são completamente entendidos e várias observações têm sido elaboradas para tentar descrever esses processos. Hipóteses, simplificações, teorias empíricas e diversas metodologias têm sido discutidas para chegar a uma definição mais conclusiva sobre o processo de combustão (KUO e SUMMERFIELD, 1984). De forma simplificada, a combustão é uma reação química envolvendo um combustível e um oxidante, iniciada por um processo de ignição. Essa reação gera moléculas mais estáveis, normalmente na forma de gases e tipicamente na forma de água (H₂O), monóxido ou dióxido de carbono (CO e CO₂) e gases como nitrogênio (N₂). Em sua grande maioria, os processos de combustão são exotérmicos e liberam calor (JAIN, 1987).

Para o processo de ignição em materiais gasosos, quando um gás reativo é aquecido por uma fonte externa, reações exotérmicas ocorrem e produtos de altas temperaturas são obtidos. Esta zona ignitada e com reações é chamada de "região queimada" e propaga o calor para as camadas inferiores ainda não ignitadas, denominadas de "região não queimada". A região entre essas duas camadas é chamada de onda de combustão, responsável por propagar o processo de combustão. Em materiais energéticos sólidos, quando a fonte de calor atinge a superfície do material, a temperatura é aumentada até atingir o processo de decomposição ou gaseificação, promovendo as reações na região queimada, que propaga o processo de forma a promover a combustão de todo o material. A qualquer momento, se as reações exotérmicas que propagam a combustão forem terminadas, a combustão não será estabelecida (KUBOTA, 2002).

Em uma reação em que ocorra a queima completa, com todo o material sendo reagido com oxigênio (no caso de uma queima em ambiente aberto), este calor liberado é chamado de calor de combustão. Quando a queima ocorre sem a presença externa de oxigênio (como em um material cujo oxidante é intrínseco à formulação), o calor liberado é chamado de calor de explosão (ARAÚJO, 2016). Este

segundo caso é típico de propelentes que queimam dentro de motores de foguetes ou satélites em órbita, onde não há oxigênio atmosférico.

2.7.1 Combustão de Propelentes Sólidos

Segundo KUBOTA (2002), as ondas de combustão podem ser divididas em ondas de detonação e ondas de deflagração. As primeiras possuem como característica principal o aumento de pressão, de densidade e de temperatura, com redução da velocidade de queima de gases. As segundas apresentam redução de pressão e de densidade, com aumento na temperatura e na velocidade de queima de gases.

KUBOTA (2002) e KUO e SUMMERFIELD (1984) descreveram que uma reação de combustão pode ser separada em zonas. No caso de propelentes sólidos, por exemplo, sujeitos a uma onda de combustão para um processo de deflagração sob fluxo unidimensional, podem ser determinadas três zonas:

i) zona de fase condensada (ou sólida), onde não ocorre reação e a temperatura inicial do material energético não queimado é elevada até a temperatura de decomposição pela condução de calor das partes reagidas;

ii) zona de reação da fase condensada, onde a temperatura é elevada até a temperatura de superfície de queima e ocorrem as mudanças de fase do sólido para líquido ou gás, formando as espécies reativas e permitindo as reações, que geram o calor das reações transmitido para a zona de material não reagido; e

iii) zona de reação da fase gasosa, onde os gases de fato queimam e as reações exotérmicas acontecem.

Um outro parâmetro importante da combustão são as chamas formadas, que podem ser classificadas de duas formas básicas (KUBOTA, 2002; KUO e SUMMERFIELD, 1984):

i) As chamas podem ser pré-misturadas ou difusionais. No primeiro caso, se os reagentes estiverem bem misturados, o processo de combustão ocorre de forma mais homogênea. Já as chamas difusionais ocorrem se a queima de materiais fisicamente separados ocorrer. Esta chama é menos uniforme e está sujeita às taxas de difusão dos reagentes e produtos da reação de combustão.

ii) As chamas também podem ser laminares ou turbulentas. De acordo com o fluxo dos gases formados para as reações de combustão, as propriedades da chama variam, podendo gerar um fluxo unidimensional e laminar ou um fluxo tridimensional e turbulento. Por exemplo, se o fluxo gasoso for turbulento, a zona de combustão tende a ser também turbulenta. Nesse caso, a queima depende de parâmetros como número de Reynolds, viscosidade, densidade e condutividade térmica.

Como verificado, diversas são as condições que podem ser consideradas para

modelar a combustão de um material energético. Por este motivo, é muito difícil calcular precisamente uma taxa de reação, por exemplo, para a fase gasosa do material (BECKSTEAD *et al.*, 2007).

2.7.2 Combustão de Propelentes Sólidos à Base de Compósitos

Como estudado por LENGELLÉ *et al.* (2002), o entendimento sobre os parâmetros que influenciam o comportamento de CSPBs é fundamental para formular um material e obter as características desejadas. Formulações atuais de um CSPB composto por um *binder* polimérico e perclorato de amônio podem conter ou não alumínio em pó. Na presença de alumínio, mais fumaça é gerada e isso é considerado indesejado para aplicações de lançamento de foguetes espaciais e para mísseis táticos. Materiais com alto teor de PA liberam vapores de HCl e, por isso, interessa reduzir a quantidade do mesmo nas formulações. Em queima, a decomposição do material se inicia com a combustão das partículas do oxidante e das camadas do *binder*. No caso, a taxa de queima é a média das taxas de queima dos dois produtos considerados.

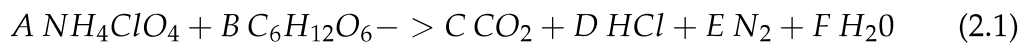
Contudo, a taxa de combustão do PA é acelerada pela chama resultante do contato do oxigênio (O₂) liberado pelo PA e pelos hidrocarbonetos fornecidos do *binder*, fomentando a pirólise do *binder*. Por outro lado, a taxa de queima do propelente pode ser controlada pela alteração do tamanho de partícula do PA e também pela adição de compostos metálicos. O alumínio, por exemplo, pode aumentar a temperatura final de chama em até 1000 °C sem reduzir a taxa de queima (BECKSTEAD *et al.*, 2007; LENGELLÉ *et al.*, 2002).

2.7.3 Balanço de Oxigênio

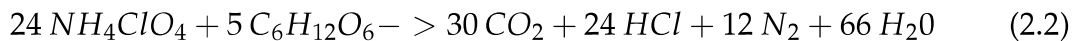
O balanço de oxigênio (BO) é uma característica do material que descreve a capacidade de realizar a combustão completa e estequiometricamente balanceada e que está associada ao desempenho de um explosivo (YANG *et al.*, 2000). Por exemplo, um material que possui um BO nulo oferece uma queima completa, com liberação de H₂O e CO₂ com fumaça de tom esbranquiçado a acinzentado claro. Para balanços muito positivos, as reações também são completas, mas a maior parte dos elementos é altamente oxidada, apresentando uma fumaça com um tom mais alaranjado, muitas vezes decorrente da produção de gases nitrosos (NO ou NO₂) ou outros gases tóxicos. Já um material com BO negativo apresenta uma queima incompleta, com possível liberação de CO e uma fumaça mais escura (SUTTON, 2014).

Segundo JAIN (1987), para sistemas em que os componentes são apenas combustível e oxidante, o cálculo do BO é simples e bem registrado na literatura. Já

para misturas combustível e oxidante condensadas, como no caso de propelentes sólidos, os cálculos ficam mais complicados, sendo fortemente dependentes dos balanços das equações químicas. Uma outra situação que complica ainda mais o balanço é o caso em que o combustível que apresenta uma fração de oxidante e em que o oxidante apresenta uma fração de combustível. A abordagem de JAIN (1987) para a pior das hipóteses citada é utilizar um balanço pela valência dos elementos oxidantes, neutros e redutores na reação de balanço químico. Tal método se aplica a qualquer sistema de oxidantes e combustíveis envolvendo átomos de C, H, O, N e Cl. Considere, por exemplo, a combustão da mistura de glicose com PA, dada pela reação:



Para o cálculo das valências, observa-se que: C=-4, H=-1, O=2, N=0 e Cl=1. Para o PA, a valência é igual a 5 ($0+(-4)*1+1*1+2*4$). Para a glicose, a valência é igual a -24 ($(-4)*6+(-1)*12+2*6$). Assim, a razão molar para o balanço completo é 24:5 de PA:glicose. Balanceando a equação, observa-se que:



Verifica-se, assim, que é possível projetar um critério para determinar a composição do propelente a ser manufaturado, baseado na premissa de obter uma queima completa.

2.8 Estudo de Viabilidade para o AS

Uma pequena análise quanto à viabilidade do AS foi preparada com base no relatório de LYND *et al.* (2005). É fato que as biorrefinarias estão ganhando importância nas indústrias e que os processos biotecnológicos estão recebendo mais investimentos (CHENG *et al.*, 2012). Diversas motivações têm dado força para o aumento da produção de produtos oriundos da biomassa:

i) motivações econômicas, por conta dos menores custos de matéria-prima, decorrentes da comercialização de bioprodutos em maiores volumes e preços mais baixos, da abertura de novos mercados e de benefícios fiscais e incentivos para investimentos (LYND *et al.*, 2005).

ii) motivações sócio-ambientais: Por conta da redução da emissão de gases prejudiciais às pessoas e ao meio ambiente, da preservação das reservas de produtos não renováveis, da maior segurança energética e do fomento ao do desenvolvi-

mento econômico de áreas rurais (LYND *et al.*, 2005).

Com relação à operação de uma biorrefinaria, para que se atinja a viabilidade econômica, a planta tem que operar de forma a ofertar um produto principal (como por exemplo etanol), permitir cogeração de energia (utilizando, por exemplo, a lignina da biomassa, que reduz os custos de processamento em cerca de 24 a 41%) e ser capaz de produzir coprodutos de alto valor agregado, como o AS, que em 2005, possuía um preço que variava de \$ 5,91 a \$ 8,83 por quilograma (LYND *et al.*, 2005).

Em um projeto de curto prazo, a produção (considerada modesta para uma grande indústria) de 4.535 toneladas de AS por ano como coproduto de uma produção que consome 9.500 toneladas de matéria-prima por dia e produz 1.135 milhões de litros de etanol por ano é capaz de reduzir o custo de produção do etanol de \$ 1,90/kg para \$ 1,72/kg (redução de quase 10% do valor). No entanto, a existência de plantas capazes de produzir essa quantidade de AS inevitavelmente faria o valor de mercado cair. Neste caso, considerando os custos de produção, um novo valor de venda aceitável para o AS mencionado pelo autor é de \$ 1,08/kg em produção dedicada com cogeração de energia (AS sendo o produto principal), reduzindo para \$ 0,46/kg, quando introduzido como coproduto da planta de produção em que etanol é o produto principal. Para um aumento em escala, em que a produção seria de 45.350 toneladas de AS por ano, mesmo sem cogeração de energia, o preço previsto para a venda futura seria de \$ 0,57/kg (LYND *et al.*, 2005).

Um estudo mais recente relatado por NGHIEM *et al.* (2017) aponta que a estimativa de preço do AS produzido por biobase para o ano de 2025 é de \$ 2,30/kg, podendo chegar a \$ 1,17/kg. Para referência, o preço estimado do AS produzido através da petroquímica é de \$ 6,30/kg. Ainda, é relatado que a produção mundial prevista para 2025 é de 768 quilotoneladas de AS, enquanto que a atual é de cerca de 250 quilotoneladas.

Baseado em tudo que foi revisado, considerando uma situação em que projetos de longo prazo serão instalados e que a demanda de mercado para o AS irá aumentar, como previsto por LYND *et al.* (2005) e NGHIEM *et al.* (2017), conclui-se que a produção do ácido succínico em biorrefinarias como produto principal e em larga escala aparenta ser economicamente viável e ocorrerá de forma crescente.

Uma consulta a sítios da internet revela que os preços comerciais do PBS são próximos de \$ 0,89/kg, enquanto que os preços do PBLH oscilam por volta de \$ 1,00/kg (ALIBABA, 2020a,b). Considerando que o PBS pode ser sintetizado a partir do AS e do BD (que também pode ser produzido a partir do AS), o aumento de produção e o conseqüente barateamento do AS implicaria em uma provável redução nos preços do PBS também. Desta forma, conclui-se que o PBS pode

apresentar um preço muito competitivo para o mercado de propelentes.

2.9 Comentários Finais

Com base em tudo que foi exposto, vê-se que o desenvolvimento de propelentes com base em polímeros sustentáveis constitui um tema muito relevante, tanto para a indústria quanto para o meio ambiente. Poucos trabalhos da literatura relatam o uso de polímeros sustentáveis para a síntese de propelentes e nenhum deles envolveu a utilização de um copolímero. Por fim, sabe-se que são diversas as propriedades de interesse para a síntese de um propelente. Assim sendo, existem muitos parâmetros a serem testados e estudados para desenvolver um produto final com as características desejadas. Em particular, vê-se que há vantagens econômicas e de segurança consideráveis para a substituição de polímeros à base de PBLH por polímeros à base de AS para a confecção de propelentes.

Capítulo 3

Metodologia

O presente capítulo descreve a metodologia experimental utilizada para desenvolvimento do trabalho. A Figura 3.1 ilustra o fluxograma usado para conduzir as diferentes fases do projeto.

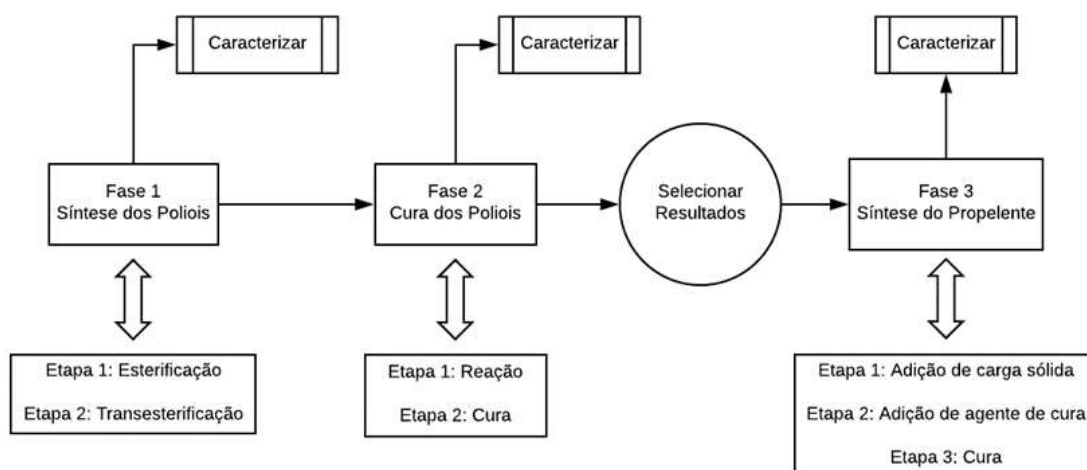


Figura 3.1: Fluxograma esquemático das etapas de reação do projeto.

3.1 Procedimentos Experimentais

3.1.1 Fase 1

A Fase 1 de síntese dos polióis foi realizada com a finalidade de confeccionar os copolímeros de PBES com variadas proporções de EG e BD, utilizando uma quantidade fixa de AS. As sínteses foram realizadas em duas etapas, como recomendado por ARAÚJO (2016). São elas:

- Etapa 1: Esterificação

- Etapa 2: Transesterificação

Para sintetizar um PBES hidroxilado, excesso de álcool na proporção molar 4:3 foi utilizado de forma a garantir que todo o ácido fosse consumido e que houvesse a presença de hidroxilas terminais no produto final. Inicialmente, as frações dos álcoois (líquidos) e do ácido (pó sólido) foram pesadas e misturadas em um balão de vidro sob aquecimento a 135 °C e agitação magnética, até total homogeneização da solução. O conteúdo foi então vertido em um reator de vidro aquecido a 180 °C por uma camisa ligada a um sistema de aquecimento e equipado com um agitador mecânico em formato de hélice, para conduzir a polimerização em massa.

A etapa de esterificação teve como objetivo formar ésteres oligoméricos de baixa massa molar. Foram acopladas ao reator uma entrada de gás nitrogênio inerte, para deslocamento do equilíbrio no sentido de formação de produto, e uma saída para um condensador com circulação água gelada, para recolhimento do condensado. Nestas condições, ocorre a formação das cadeias de ésteres (YU *et al.*, 2011). O fluxograma esquemático do processo está ilustrado na Figura 3.2.

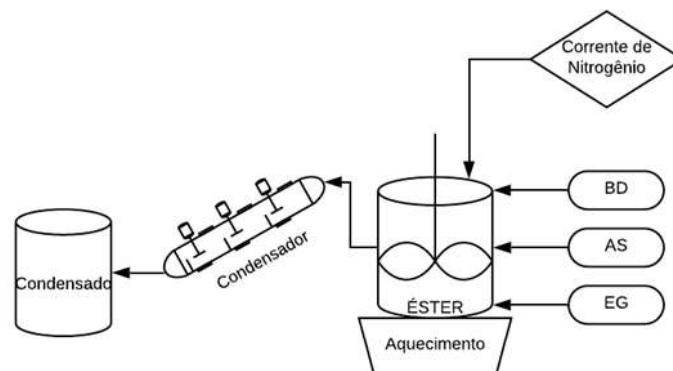


Figura 3.2: Fluxograma esquemática de reação da etapa de esterificação da Fase 1 do trabalho.

A etapa de transesterificação teve o objetivo de promover a reação entre as moléculas de éster para provocar o crescimento da cadeia. Nessa etapa, trocou-se o fluxo de nitrogênio por um sistema de vácuo. Nesta etapa da reação, o conteúdo líquido formado era viscoso e pouco volátil o suficiente para não vaporizar sob vácuo. Como a maior parte de água formada foi retirada na etapa de esterificação, o vácuo promove a remoção do excesso de álcool não reagido e produzido pela reação, que é relativamente volátil na temperatura utilizada. Um catalisador foi adicionado para aumentar a velocidade da reação e acelerar a formação de produto, aumentando o tamanho da cadeia do poliéster formado. Ao término da reação, o produto final foi recolhido como fluido e transferido para um pirex de

vidro, para resfriamento e posterior armazenamento. O fluxograma esquemático de processo está mostrado na Figura 3.3.

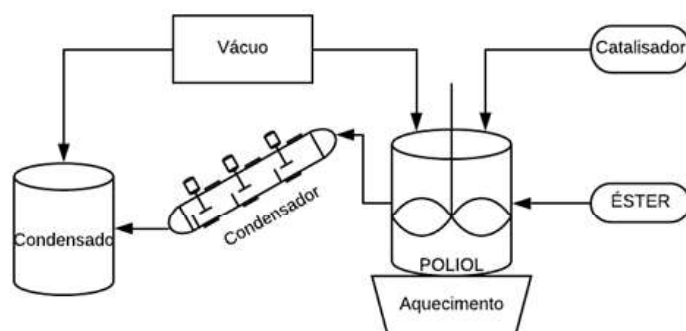


Figura 3.3: Fluxograma esquemático do sistema de reação da etapa de transesterificação da Fase 1 do trabalho.

Os polímeros formados, que são polióis, foram caracterizados por meio de análises reológicas, químicas e térmicas, elegendo-se um candidato promissor para conduzir as transformações da fase seguinte.

3.1.2 Fase 2

O poliol escolhido foi inicialmente seco em estufa à vácuo aquecida a 60 °C por pelo menos duas horas. A fase 2 também foi dividida em duas etapas, como recomendado por CLEMENTE *et al.* (2014) e NOGUEIRA (2003). São elas:

- Etapa 1: Reação
- Etapa 2: Cura

Nas reações, o poliol foi colocado inicialmente em um reator de vidro e aquecido até o seu ponto de amolecimento, que ocorreu completamente em 60 °C. O reator utilizado estava equipado com um agitador mecânico em formato de hélice, para polimerização em massa, como na Fase 1. O sistema de vácuo foi utilizado para manter o ambiente reacional em pressão ambiente negativa, de forma a não permitir a entrada de umidade, que pode promover reações paralelas indesejadas (IONESCU, 2007). Diversos parâmetros foram variados na execução dessas reações, como descrito adiante. O fluxograma esquemático de reação está mostrado na Figura 3.4.

A Etapa 1 da Fase 2 do trabalho consistiu em adicionar os agentes de cura para aumento de massa molar e estudo do processo de obtenção de polímeros com ligações uretânicas. Uma pipeta dosadora com válvula tipo borboleta foi utilizada para dosar a quantidade de isocianato líquido que foi alimentada, enquanto

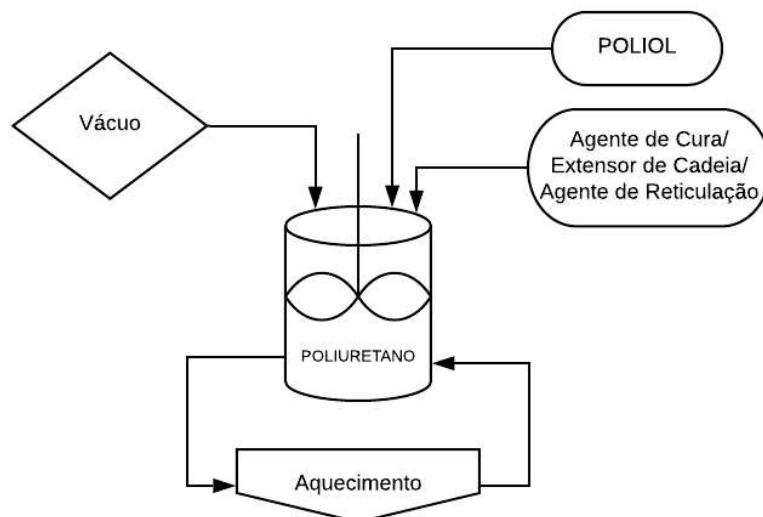


Figura 3.4: Fluxograma esquemático do sistema de reação da Fase 2 do trabalho.

o sólido foi manualmente adicionado por meio de uma espátula. O tempo de dosagem variou de acordo com a quantidade de isocianato utilizada. O tempo de reação foi estabelecido em um limite de 30 minutos, após o início da alimentação do agente de cura. No entanto, caso fosse percebido que a viscosidade do material aumentava muito rapidamente com o tempo, a reação era imediatamente finalizada, para evitar a solidificação completa do meio. Por conveniência, o material formado foi chamado genericamente de poliuretano.

A Etapa 2 da Fase 2 do trabalho foi realizada fora do reator, vertendo a mistura ainda fluida do reator para outro recipiente, onde o produto endurecia. As reações realizadas nesta etapa foram todas conduzidas por um período de um dia em uma estufa à vácuo aquecida a 60 °C. A reação de cura foi terminada por mais seis dias a temperatura ambiente no recipiente tampado e mantido fora da estufa.

Durante a Fase 2 do trabalho foram empregadas as técnicas de *one-shot*, *prepolímero* e *quaseprepolímero* (IONESCU, 2007). Para a extensão de cadeia, foi realizada uma síntese adicional, utilizando como prepolímero o produto de uma reação anterior e adicionando o extensor de cadeia. Para realizar a reticulação forçada de um produto, o agente de reticulação foi adicionado na mesma batelada. Os produtos foram caracterizados por meio de análises químicas e térmicas, para caracterizar o andamento das reações.

3.1.3 Fase 3

Assim como na Fase 2, antes de executar os procedimentos da Fase 3, uma pré- etapa de secagem da mistura de polioliol, agente de reticulação e plastificante foi realizada. A secagem foi feita em balão de vidro agitado e aquecido por um banho

térmico a 80 °C e ligado a um sistema de vácuo. A secagem foi realizada por um período de pelo menos três horas. A terceira fase do trabalho foi dividida em três etapas, como recomendado por BRZIĆ *et al.* (2014). São elas:

- Etapa 1: Adição de carga sólida
- Etapa 2: Adição de agente de cura
- Etapa 3: Cura

Na Etapa 1 da Fase 3 do trabalho, foram adicionados o oxidante e o auxiliar balístico, com o objetivo de compor a mistura do propelente. A adição manual do perclorato de amônio e do alumínio em pó ocorreu por 1 hora e 30 minutos em um farinógrafo encamisado e aquecido na temperatura de 60 °C, para facilitar a misturação. A Figura 3.5 ilustra o fluxograma da etapa de adição de carga sólida.

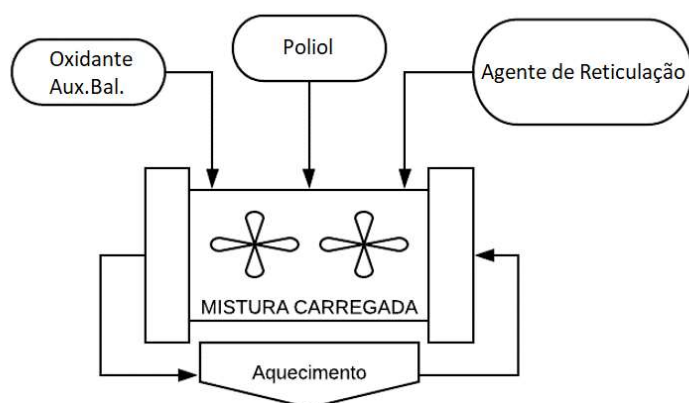


Figura 3.5: Fluxograma da etapa de adição de carga sólida.

A Etapa 2 da Fase 3 do trabalho teve a função de aumentar a massa molar do produto final até o ponto apropriado para a reticulação, tendo sido realizada em um béquer de plástico, mantido sob aquecimento em banho maria, também a 60 °C. A adição de agente de cura foi realizada de forma manual por um período de 2 minutos. A agitação foi feita por meio de um bastão de vidro por um tempo fixado em 5 minutos. Era necessário que ao final o produto ainda estivesse fluido para ser moldado. A Figura 3.5 ilustra o fluxograma da etapa de reação da Fase 3.

A Etapa 3 da Fase 3 do trabalho teve o objetivo de promover as reações que ocorreriam fora do reator, moldando o produto final e tendo sido realizada em uma estufa de recirculação aquecida e ligada continuamente por um período de sete dias, antes de realizar as análises.

Os produtos foram analisados com auxílio de técnicas reológicas, térmicas e calorimétricas.

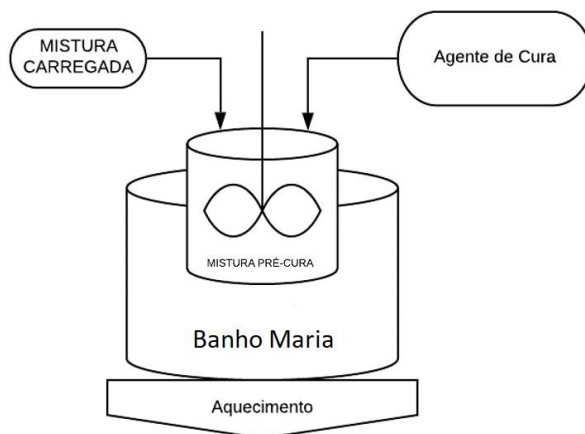


Figura 3.6: Fluxograma da etapa de adição de agente de cura da Fase 3.

3.2 Materiais

Para síntese dos polímeros, foram utilizados os seguintes materiais químicos nas reações ou nas etapas de caracterização das amostras:

- Ácido succínico com pureza mínima 99% (Química Moderna, São Paulo, Brasil), usado como monômero;
- Etilenoglicol com pureza mínima 99,5% (Dinâmica Química, São Paulo, Brasil), usado como monômero;
- 1,4-butanodiol com pureza mínima 99% (Dinâmica Química, São Paulo, Brasil), usado como monômero e extensor de cadeia;
- Poliéster obtido ao fim da Etapa 1 da Fase 1 do trabalho com massa molar igual a 960 Da, usado como polioli e plastificante;
- Glicerol com pureza mínima 99% (Sigma Aldrich/Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), usado como agente de reticulação;
- Mistura de difenil metano 4,4' diisocianato (50-70%), trifetil metano triisocianato (20-40%) e isômeros difenil metano 2,2' diisocianato e difenil metano 2,4' diisocianato (10%) (MDI líquido - MDI_l), com funcionalidade média igual a 2,3 (Merck, Darmstadt, Alemanha), usado como agente de cura;
- Difenil metano 4,4' diisocianato, com pureza 99% (MDI puro - MDI_p), com funcionalidade média igual a 2 (Sigma Aldrich/Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), usado como agente de cura;
- Tolueno diisocianato, com pureza mínima 99%, com funcionalidade média igual a 2 (Sigma Aldrich/Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), usado como agente de cura;
- Perclorato de Amônio trimodal, com diâmetros característicos de 33, 100 e 300 μm , com pureza mínima 99% (AEQ Aeroespacial, Paraná, Brasil), usado como oxidante;

- Alumínio em pó, com diâmetro característico de 20 μm , com pureza mínima 99,7% (ALCOA, Rio de Janeiro, Brasil), usado como auxiliar balístico;
- Adipato de dioctila com pureza mínima 99% (DOA) (Sigma Aldrich/Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), usado como plastificante;
- Polibutadieno líquido hidroxilado de massa molar igual a 3081 Da e funcionalidade média igual a 2,26 (Petroflex, Rio de Janeiro, Brasil), usado como *binder*;
- Hexafluoroisopropanol (HFIP), com pureza mínima 99 % (Apollo Scientific, Tóquio, Japão), usado como solvente para análises de GPC;
- Clorofórmio deuterado com pureza mínima 99,8% (Merck, Rio de Janeiro, Brasil), usado como solvente para análises de RMN;
- Trióxido de Antimônio (Sb_2O_3) com pureza mínima 99,5 % (Sigma Aldrich/Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), usado como catalisador;
- Nitrogênio gasoso com pureza mínima 99% (Air Products, São Paulo, Brasil), usado como gás de purga;
- Água destilada feita no purificador de água (modelo WFI, marca Gehaka, São Paulo, Brasil), feita no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos da Coppe/UFRJ.

3.3 Unidade Experimental

3.3.1 Fase 1

A unidade experimental usada na Fase 1 foi montada com base no diagrama esquemático apresentado na Figura 3.7. A unidade experimental utilizada é constituída pelos seguintes equipamentos:

- Condensador de tubo reto de 30 cm;
- Balão de uma boca com fundo redondo de 250 mL;
- Reator encamisado com circulação de fluido aquecido;
- Aparato Dean Stark;
- Tubo conector de duas juntas;
- Válvula em “T”;
- Trap;
- Barra magnética;
- Agitador mecânico EUROSTAR Power Control Visc (empresa IKA, São Paulo, Brasil);

- Vacuômetro FSA62/01 RET $\frac{1}{4}$ 760 mmHg (empresa Rucken, São Paulo, Brasil);
- Banho de silicone em um recipiente de vidro pirex;
- Rotâmetro Modelo 1900 (empresa AppliTech, São Paulo, Brasil);
- Bomba de vácuo Modelo MSM 12E (empresa MS, Santa Catarina, Brasil);
- Controlador de tensão (Variac) (empresa Itest, São Paulo, Brasil);
- Placa de aquecimento modelo C-MAG HS7 (empresa IKA, São Paulo, Brasil);
- Banho térmico modelo HaakeC35P (empresa ThermoScientific, Massachusetts, Estados Unidos);
- Mangueiras, suportes e garras metálicas, usados como acessórios de apoio da unidade experimental.



Figura 3.7: Unidade experimental usada na Fase 1 - (A) reator; (B) alimentação de nitrogênio; (C) condensador; (D) mangueira do banho; (E) agitador mecânico; (F) banho termostático; (G) variac; (H) bomba de vácuo; (I) Dean Stark; (J) pressostato; (K) trap.

3.3.2 Fase 2

A unidade experimental usada na Fase 2 foi montada com base no diagrama esquemático apresentado na Figura 3.8. A unidade experimental utilizada era constituída pelos seguintes equipamentos:

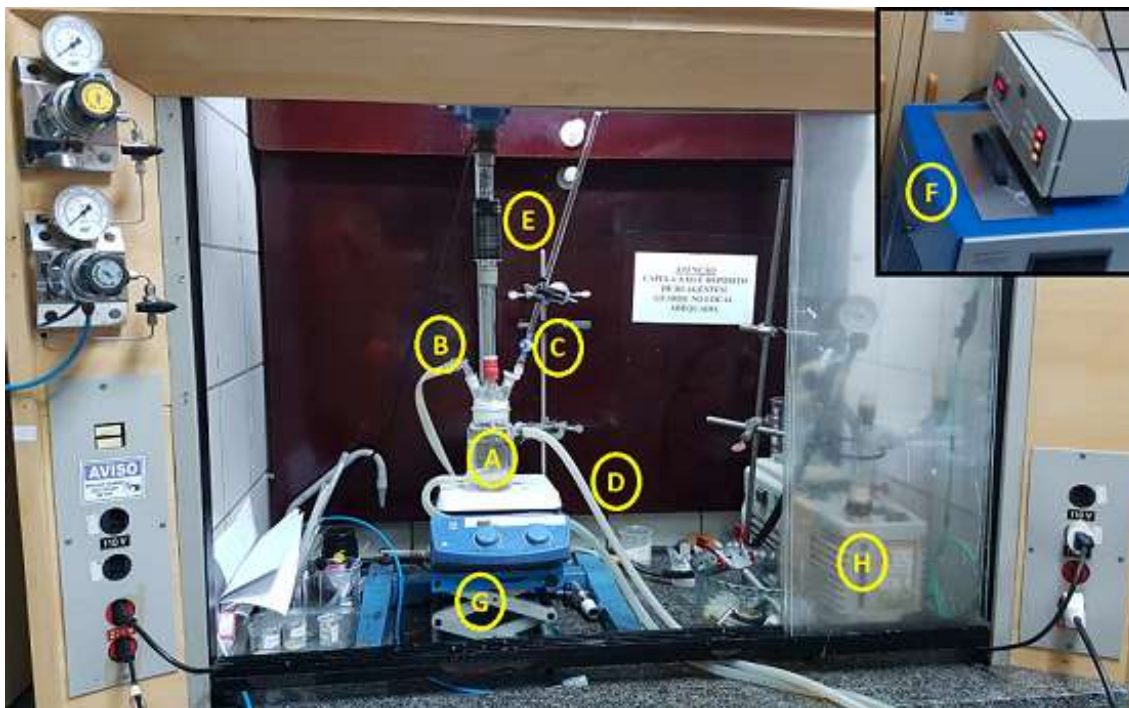


Figura 3.8: Unidade experimental usada para a Fase 2 - (A) reator; (B) vácuo; (C) dosagem do isocianato; (D) mangueira do banho; (E) agitador mecânico; (F) banho termostático; (G) elevador; (H) bomba de vácuo.

- Reator encamisado com circulação de fluido aquecido;
- Tubo conector de duas juntas;
- Válvula de fechamento de vácuo por borboleta;
- Pipeta volumétrica com dosagem por borboleta;
- Trap;
- Agitador mecânico EUROSTAR Power Control Visc (empresa IKA, São Paulo, Brasil);
- Vacuômetro FSA62/01 RET $\frac{1}{4}$ 760 mmHg (empresa Rucken, São Paulo, Brasil);
- Rotâmetro Modelo 1900 (empresa AppliTech, São Paulo, Brasil);
- Bomba de vácuo Modelo MSM 12E (empresa MS, Santa Catarina, Brasil);
- Placa de aquecimento modelo C-MAG HS7 (empresa IKA, São Paulo, Brasil);

- Banho térmico modelo HaakeC35P (empresa ThermoScientific, Massachusetts, Estados Unidos);
- Mangueiras, suportes e garras metálicas, usados como acessórios de apoio da unidade experimental.

3.3.3 Fase 3

A unidade experimental usada na Fase 3 foi montada com base no diagrama esquemático apresentado nas Figuras 3.9 e 3.10. A unidade experimental utilizada era constituída pelos seguintes equipamentos:



Figura 3.9: Unidade experimental para a Fase 3 - (A) farinógrafo; (B) tampa; (C) mangueira do banho; (D) eixo de agitação; (E) banho termostático.

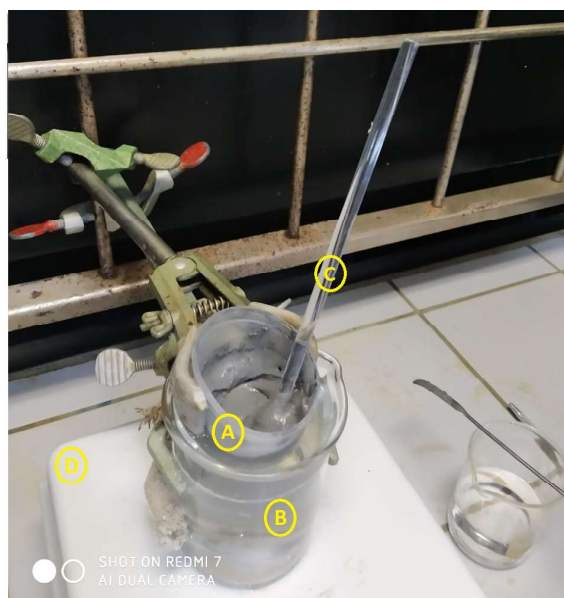


Figura 3.10: Unidade experimental para a Fase 3 - (A) reator; (B) banho maria; (C) agitador de vidro; (D) placa de aquecimento.

- Farinógrafo (empresa Brabender, Duisburg, Alemanha);

- Placa de aquecimento modelo C-MAG HS7 (empresa IKA, São Paulo, Brasil);
- Banho térmico modelo HaakeC35P (empresa ThermoScientific, Massachusetts, Estados Unidos);
- Mangueiras, vidrarias, suportes e garras metálicas, usados como acessórios de apoio da unidade experimental.

3.4 Condições Operacionais

3.4.1 Fase 1

Todas as reações foram conduzidas nas condições operacionais listadas na Tabela 3.1. Estas condições são baseadas nas condições recomendadas por ARAÚJO (2016).

Tabela 3.1: Condições operacionais usadas para conduzir a Fase 1 do trabalho.

Síntese	Esterificação e Transesterificação
Temperatura	180 °C
Catalisador	0,26% m/m Sb ₂ O ₃
Tempo de Reação	6-8 horas por etapa
Alimentação	4:3 molar (álcool: ácido)
Agitação	200 rpm
Vazão de N ₂ na Esterificação	330 mL/min
Pressão na Transesterificação	-760 mmHg

3.4.2 Fase 2

As reações foram conduzidas nas condições operacionais listadas na Tabela 3.2. Estas condições foram recomendadas por CLEMENTE *et al.* (2014), NOGUEIRA (2003) e IONESCU (2007).

Tabela 3.2: Condições operacionais usadas para conduzir a Fase 2 do trabalho.

Síntese	Cura dos Polióis
Temperatura	60 °C
Tempo de Gotejamento	4 a 10 minutos
Tempo de Reação	5 a 30 minutos
Secagem	Pelo menos 2 horas em estufa a vácuo a 60 °C
Extensão de Cadeia	1:2:1 molar [OH:NCO:OH]
Agente de Reticulação	0,5 a 5% m/m (glicerol/poliol)
Agitação	200 rpm
Pressão no Reator	-600 mmHg

3.4.3 Fase 3

As reações foram conduzidas nas condições operacionais listadas na Tabela 3.3. Estas condições foram recomendadas BRZIC *et al.* (2014).

Tabela 3.3: Condições operacionais usadas na Fase 3 do trabalho.

Síntese	Propelentes
Temperatura	60 °C
Tempo de Misturação	1,5 hora
Tempo de Gotejamento	4 a 10 minutos
Tempo de Reação	5 minutos
Secagem	Pelo menos 3 horas em balão de vidro a 80 °C e sob vácuo
Agente de Reticulação	0,5 a 5% m/m (glicerol/poliol)
Agitação	200 rpm
Vácuo	-600 mmHg

3.5 Caracterizações

A seguir serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para obtenção dos resultados a serem apresentados.

3.5.1 Análises Titulométricas de Karl Fischer

O equipamento usado na análise de Karl Fischer foi o titulador automático C20 da Mettler Toledo (São Paulo, Brasil). A análise por Karl Fischer tem a intenção de medir a quantidade de água em uma amostra em um sistema não aquoso contendo excesso de SO₂ (ISO 14897:2000). Segundo a reação de Karl Fischer, a água da amostra reage com o iodo presente na solução de referência em proporção estequiométrica 1:1. O excesso de iodo é utilizado como indicador do fim da titulação e usado para calcular a quantidade de água que a amostra continha. São gerados ácidos nessa reação que são neutralizados por piridina. Metanol é usado como solvente.

3.5.2 Análise por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica usada para obter um espectro infravermelho de absorção de um material (GRIFFITHS e DE HASETH, 2007). No FTIR, um raio de luz, contendo uma série de frequências, é emitido sobre uma amostra. A técnica então avalia

que fração de frequência é absorvida ou transmitida ou refletida pela amostra. O equipamento Nicolet iS10 da ThermoScientific (Massachusetts, Estados Unidos) foi utilizado para realizar as análises por transmitância, utilizando-se pastilhas de KBr. O range de operação foi de 4000 a 500 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} . Algumas amostras foram avaliadas com o procedimento de reflexão total atenuada (ATR), porque não foi possível obter bons espectros de transmitância. Os espectros foram salvos como médias resultantes de 128 varreduras.

3.5.3 Análises por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é baseada no fato de que o núcleo de certos elementos possuem um momento angular tipo spin e um momento magnético associado. Quando o núcleo é colocado sob influência de um campo magnético, ele pode assumir um número de orientações quantizadas, sendo que cada orientação corresponde a um nível energético diferente. A ressonância envolve transições entre esses níveis de energia, que são as trocas de orientações do núcleo, com relação ao campo magnético externo presente. Essas transições podem ser induzidas pela absorção de radiação de rádio-frequência em frequências determinadas, que é mensurável em um gravador na forma de sinal de RMN do núcleo (RAHMAN, 1986). Os espectros gerados no presente trabalho são referentes às transições dos núcleos de hidrogênio 1 e carbono 13. As amostras foram diluídas em clorofórmio deuterado e os espectros foram obtidos nas faixas de 0 a 16 ppm para o ^1H e de 0 a 220 ppm para o ^{13}C . O equipamento Avance III da Bruker (Massachusetts, Estados Unidos) foi utilizado com uma sonda de 4 mm multinuclear de dois canais e operado a 400 MHz para o ^1H e 100 MHz para o ^{13}C .

3.5.4 Análises de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) ou cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) é um método que separa moléculas com base em seus tamanhos, quando atravessam uma coluna de gel. Moléculas menores demoram mais tempo para eluir, pois penetram mais profundamente nos poros do gel. Assim, com base nos tempos de eluição, pode-se determinar a distribuição de massas molares de misturas de moléculas, que permite o cálculo de valores das massas molares médias (YAU e MALONE, 1967). O cromatógrafo utilizado no presente trabalho era composto por uma bomba isocrática fabricada pela YL Instruments (Gyeonggi, Coréia do Sul), modelo YL9112, 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 foram fabricadas pela Shodex (Tóquio, Japão), 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 PMMA, respectivamente. Durante a análise, a vazão da fase móvel foi mantida constante em 1,0 mL/min e sob 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 PMMA fornecidos pela American Polymer Standards (Ohio, Estados Unidos), com pesos moleculares na faixa de 10^2 a $2,2 \times 10^6$ Da.

3.5.5 Espectrometria de Massa com Fonte de Ionização e Dessorção a Laser Assistida por Matriz - Tempo de Vôo (MALDI-TOF MS)

A técnica de análise de MALDI-TOF MS é uma técnica de espectroscopia de massas que consiste em utilizar uma matriz auxiliar para deslocar um analito, ambos dissolvidos em um solvente apropriado. Inicialmente a solução é colocada para secar e uma camada fina de microcristais homogênea é esperada. Em seguida, é irradiado um pulso de laser ultravioleta, que sublima a matriz e dessorve e ioniza o analito. Os íons formados são acelerados simultaneamente por um campo elétrico estático e, dependendo da razão massa por carga, são alcançados com diferentes velocidades em um tubo de saída, onde são detectados e provocam a medição de "tempos de vôo" (*time of flight*, TOF). Assim, é possível obter um gráfico de intensidades para o analito, que representa a quantidade de material ionizado para cada tamanho de cadeia (PASCH e SCHREPP, 2003). Por ser uma técnica absoluta, a técnica de MALDI-TOF MS é muito utilizada de forma complementar e independente para análise e identificação de estruturas químicas. A técnica pode ser utilizada por exemplo para determinar as unidades repetitivas de um composto, por conta da diferença de massas no espectro, ou para se analisar o grupo terminal do material analisado. Pode também indicar a distribuição de massas molares de um polímero (RÄDER e SCLIREPP, 1998). O equipamento usado nas análises de MALDI-TOF MS foi o modelo Microflex da marca Bruker (Massachusetts, Estados Unidos).

Soluções de amostras de 0,001 g de polímeros foram preparadas com 1 mL de metanol como solvente. Foi então preparada uma solução de 1 µL de ácido trifluoroacético (TFA) em 999 µL de água. Esta solução foi utilizada para preparar

uma nova solução chamada TA 30, composta por 300 μL de ácido nítrico (AN) e 700 μL da solução de TFA com água. Por fim, preparou-se a solução que contém a matriz, o ácido 2,5-di-hidroxibenzóico (DHB). Ela foi preparada adicionando 5 mg de DHB em 250 μL da solução de TA 30. Para cada análise, foram então adicionadas em uma placa 1 μL da solução que continha cada amostra e 3 μL da solução que continha a matriz. Foram utilizados 1000 disparos de laser ionizante por análise, com limites de detecção de 0 a 3780 Da sob o modo refletor em vácuo.

3.5.6 Análise do Número de Hidroxila (NOH)

A análise do número de hidroxila tem por objetivo determinar a quantidade de grupos de hidroxila disponíveis para a reação com grupos isocianatos. O NOH é expresso em termos de miligramas de hidróxido de potássio equivalente para uma grama de amostra (mg KOH/g) (IONESCU, 2007). O método para tal análise é baseado na acetilação dos grupos hidroxilas do polioliol com anidrido acético e titulação do excesso de anidrido com solução alcoólica de hidróxido de potássio. Para conduzir a análise, deve ser coletada uma massa inicial de amostra do polioliol em função do teor de hidroxila esperado, calculado com base na funcionalidade e massa molar esperada para o polioliol. É adicionada então uma solução catalítica e o reagente acetilante. A reação ocorre por 30 minutos sob agitação e aquecimento. Adiciona-se então uma pequena quantidade de água desmineralizada para parar a reação e agita-se o sistema mais um pouco. Adicionam-se então gotas da solução indicadora (fenolftaleína) e é realizada a titulação com o hidróxido de potássio, até que a coloração se torne levemente rosada. O número de hidroxila é determinado então com auxílio de uma fórmula que utiliza como parâmetros a diferença entre os volumes de hidróxido de potássio usados nas titulações da amostra e de um branco, a concentração da solução de hidróxido de potássio utilizada e a massa inicial da amostra (DIN 53240-2).

3.5.7 Análise Reométrica

Análises reométricas são técnicas de medição de propriedades reológicas dos materiais. Nestas técnicas, diversos parâmetros podem ser medidos, como tensões, deformações e viscosidades de amostras submetidas a gradientes de tensão (MALKIN e ISAYEV, 2017). O reômetro utilizado foi da marca TA instruments (Delaware, Estados Unidos) e modelo AR-G2. As temperaturas de análise esteve na faixa de 60 °C a 80 °C e a taxa de cisalhamento aplicada variou de 0,1 a 1000 s^{-1} . Usou-se a geometria de duas placas paralelas de 40 mm como ferramenta e o experimento foi feito em escala logarítmica, com coletas de 40 pontos por década.

3.5.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

A técnica de análise termogravimétrica (TGA) monitora a massa de uma amostra ao longo do tempo, conforme a temperatura do meio é aumentada a uma taxa controlada. Esse tipo de medição fornece informações a respeito dos fenômenos físicos, como transição de fases, absorção e dessorção de moléculas ou fenômenos químicos, como quimissorção, decomposição térmica e reações gás-sólido (CO-ATS e REDFERN, 1998). Durante a degradação de um material, ocorre a liberação de compostos voláteis, com a consequente perda de massa do material estudado. As análises de TGA foram realizadas com o objetivo de estudar a degradação térmica dos materiais em atmosfera não-oxidativa e oxidativa, quando as amostras eram aquecidas de forma programada para caracterizar a curva de degradação térmica. As curvas foram obtidas sob atmosfera inerte (N₂) e com atmosfera de ar sintético, sob fluxo de 50 mL/min, de forma a evitar a condensação de vapores no sistema. A massa de amostra foi de aproximadamente 9 mg, sendo acondicionada em cadinhos de platina. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, com temperaturas entre 30 e 700 °C. O equipamento utilizado foi o TGA-60H da Shimadzu (São Paulo, Brasil).

3.5.9 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A técnica de análise térmica diferencial é uma técnica termoanalítica em que se impõem ciclos térmicos idênticos a uma amostra e a um material de referência e monitora-se a diferença de temperatura entre os dois. Os valores de diferença de temperatura são representados como função do tempo ou da temperatura, permitindo identificar eventos exotérmicos ou endotérmicos, como fusão, cristalização ou transição vítrea (VOLD, 1949). As curvas termogravimétricas foram obtidas sob atmosfera inerte (N₂) e com atmosfera de ar sintético, com fluxo de 50 mL/min, de forma a evitar a condensação de vapores no sistema. A massa de amostra foi de aproximadamente 9 mg, sendo acondicionada em cadinhos de platina. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, com temperaturas entre 30 e 700 °C. O equipamento utilizado foi o DTG-60 da Shimadzu (São Paulo, Brasil).

3.5.10 Análise de Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial por varredura é uma técnica termoanalítica em que a quantidade de calor necessário para aumentar a temperatura de uma amostra e um material de referência é medido como função da temperatura. No processo, a amostra e a referência são mantidos em uma mesma temperatura sendo que a referência deve possuir capacidade calorífica conhecida e bem de-

finida na faixa de temperaturas analisadas (WATSON e O'NEILL, 1962). Uma substância, ao sofrer uma transformação física ou química, libera ou absorve uma determinada quantidade de calor e o DSC mede a energia envolvida na transformação analisada, com o auxílio do material de referência. 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) (ARAÚJO *et al.*, 2019). As análises calorimétricas foram obtidas em um calorímetro da marca TA Instruments (Delaware, Estados Unidos), modelo DSC Q1000, sob fluxo de 20 mL/min de nitrogênio e razão de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, na faixa de temperaturas entre -80 a 80 °C. A massa da amostra foi de 2,5 mg, medida previamente em uma balança analítica, sendo acondicionada em cadinhos de alumínio. Os dados foram obtidos com a segunda rampa de aquecimento, para eliminar a história térmica do material.

3.5.11 Calorimetria Energética

As técnicas de calorimetria usadas para calcular o conteúdo energético de materiais são aquelas que inferem o calor de combustão e o calor de explosão. O primeiro é medido quando uma amostra é submetida à queima em excesso de oxigênio. Assim, tem-se sempre uma combustão completa e a quantidade de calor desta reação é calculada. No calor de explosão, é utilizada atmosfera inerte, normalmente na presença de gás nitrogênio ou hélio. Neste caso, a combustão depende dos átomos de oxigênio presentes na estrutura da própria amostra e a combustão pode não ser completa, dependendo do balanço de oxigênio e das reações que ocorram (MEYER *et al.*, 2007). Nas análises realizadas, a amostra foi colocada em um cadinho e imersa em um balde de água. Um filamento de tungstênio que estava em contato com a amostra foi aquecido e incandesceu a amostra. O aumento de temperatura provocou a ignição da amostra, que liberou energia e aqueceu a água. O calor foi então calculado com base na massa de amostra utilizada e na variação na temperatura da água. O equipamento utilizado foi um calorímetro da marca Parr (Ohio, Estados Unidos), modelo 6200, com temperatura programada para água de 25 °C e da camisa de 27 °C. Foi injetado gás a uma pressão fixa de oxigênio para as análises de calor de combustão e gás nitrogênio para calor de explosão.

3.5.12 Ponto de Amolecimento

A técnica de determinação do ponto de amolecimento é utilizada para determinar a temperatura em que um material se torna suficientemente fluido para ser processado. Para realizar a medição, uma amostra de polímero à temperatura am-

biente foi colocada em um béquer de vidro. Um agitador magnético pequeno e um termômetro foram então introduzidos no béquer com a amostra. O béquer foi colocado sob uma placa de aquecimento da marca IKA, modelo C-MAG HS7 (São Paulo, Brasil) a 75°C sob agitação magnética em potência intermediária. Quando se percebeu que o agitador magnético se movimentava sem dificuldades, anotou-se a temperatura que o termômetro mostrava. Por simplicidade, esta temperatura foi admitida como sendo a temperatura de fusão da amostra (T_m).

Capítulo 4

Sínteses e Resultados da Fase 1

4.1 Sínteses

A Tabela 4.1 mostra as quantidades de monômeros utilizadas para a formação dos polímeros:

Tabela 4.1: Experimentos realizados na Fase 1

Poliol	1	2	3	4	5	6
AS	160 g	160 g	160 g	160 g	160 g	160 g
BD	80% 119,4 g	60% 82,7 g	50% 66,4 g	40% 51,2 g	20% 23,9 g	50% 66,4 g
EG	20% 29,9 g	40% 55,2 g	50% 66,4 g	60% 76,8 g	80% 95,7 g	50% 66,4 g

A massa total de AS foi fixa em 160 g. As proporções mássicas de BD e EG variaram conforme mostrado na Tabela 4.1. Em todas as reações, os tempos de reação variaram de 6 a 8 horas. A reação foi finalizada a partir do momento em que a saída de condensado pôde ser considerada nula. O catalisador utilizado na etapa de transesterificação foi preparado com trióxido de antimônio e uma mistura equimolar de BD e EG. A formulação foi preparada com base em 2% da massa de antimônio presente no óxido em 50 mL dos álcoois. A quantidade de catalisador adicionada foi baseada em 0,26% m/m de antimônio em relação à massa de AS colocado, conforme o trabalho de ARAÚJO (2016). A massa utilizada foi de 13% da suspensão de catalisador em relação à massa de AS, correspondendo a 20,8 g dessa suspensão.

O poliol 6 foi sintetizado com a mesma composição do poliol 3, pois possui a composição que mais apresentou benefícios em relação às modificações estruturais. Ambos foram utilizado para as reações de cura (Fase 2). Uma quantidade de éster obtido da etapa intermediária da síntese do poliol 6 foi recolhida para uso como plastificante.

4.1.1 Esterificação

Os materiais foram colocados em um balão de vidro de 250 mL e colocados para aquecer em um banho de silicone a 135 °C e sob agitação magnética até total dissolução, percebendo-se a homogeneização completa, sem qualquer sinal de turbidez da solução inicial, como pode ser visto nas Figuras 4.1 e 4.2.



Figura 4.1: Materiais pesados em um balão de 250 mL.

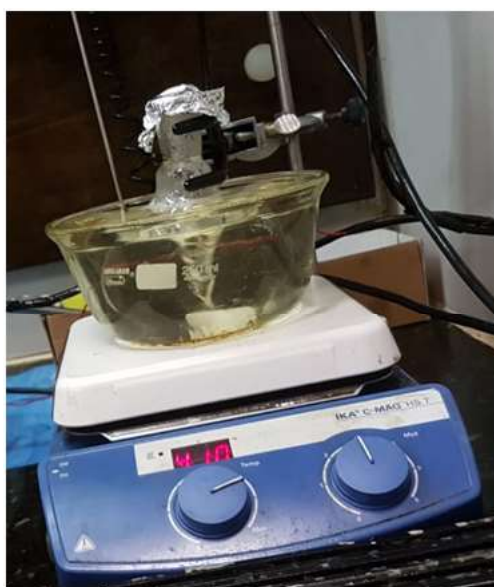


Figura 4.2: Homogeneização completa dos reagentes a 135 °C e sob agitação.

A solução homogênea foi então colocada em um reator a 180°C, como disposto na Figura 4.3. O material foi misturado por uma haste mecânica equipada com uma hélice. Nesta etapa, uma corrente de nitrogênio foi mantida todo o tempo

a uma vazão de 330 mL/min para arraste dos vapores para o condensador. Esta corrente é importante, pois desloca o equilíbrio da reação no sentido da formação de produto. A contagem do tempo de reação foi iniciada ao ligar a hélice, com a corrente de nitrogênio já aberta. Do condensador, mostrado na Figura 4.4, amostras de condensado foram recolhidas para pesagem em tempos determinados. Nesta etapa, espera-se que a maior parte do condensado seja constituído por água, resultante da esterificação.



Figura 4.3: Reator de polimerização usado na Fase 1 do trabalho.

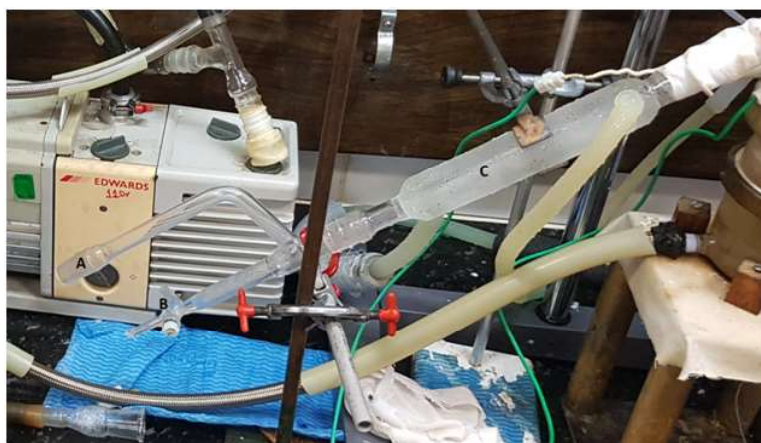


Figura 4.4: (A) Saída de Nitrogênio/Conexão do Vácuo; (B) Borboleta para controle da saída de condensado; (C) Condensador.

4.1.2 Transesterificação

Na transesterificação, adicionou-se um catalisador específico previamente agitado para máxima homogeneização. Essa adição só foi realizada quando o material estava aquecido e a hélice do reator estava rodando sem dificuldades. Após adicionar o catalisador, a contagem do tempo de reação foi iniciada. Nesta etapa, ao invés de uma corrente de nitrogênio, uma linha de vácuo foi conectada ao sistema durante todo o tempo para remover os vapores para o condensador e deslocar o equilíbrio. O vácuo esteve conectado na boca de saída do reator a um Dean Stark, ligado ao condensador. No final, o produto recolhido ainda quente foi transferido para um pirex de vidro, para posterior resfriamento e armazenamento. A Figura 4.5 ilustra o vacuômetro com máxima sucção e o catalisador sendo agitado.

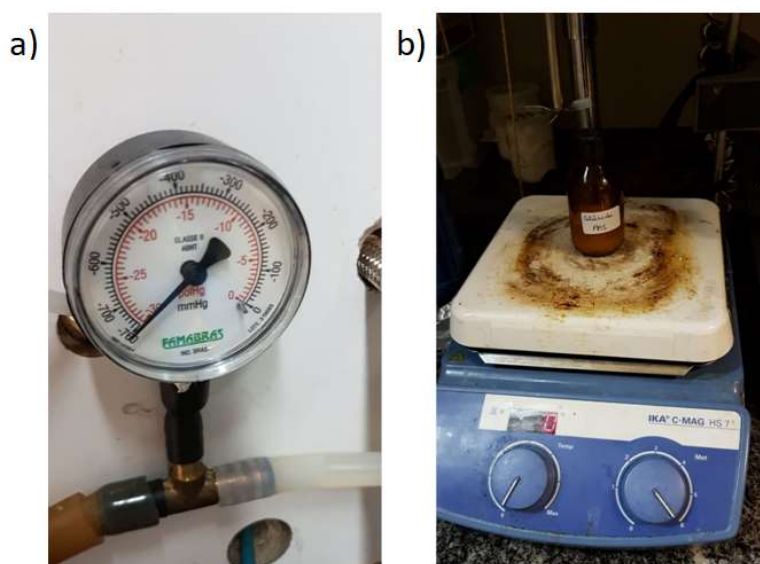


Figura 4.5: a) Mostrador de vácuo e b) agitação do catalisador.

4.2 Resultados

4.2.1 Aspectos Visuais

As imagens das amostras dos polímeros obtidos estão mostradas no Apêndice A.

O polioliol 1 (PBES₁) apresentou consistência sólida parecida com uma cera/parafina. O material podia ser moído com a mão e aglutinava facilmente, aparentando estar levemente úmido e brilhoso. Em um teste de aquecimento, percebeu-se que o amolecimento ocorria por volta de 50 °C. É importante ressaltar que é difícil medir o ponto de amolecimento de forma exata pois, por se tratar de um polímero, formado por uma mistura de cadeias que possuem tamanhos

e propriedades diferentes, o ponto de amolecimento acaba resultando em uma faixa de temperaturas com mudanças contínuas de propriedades.

O polioliol 2 (PBES₂) apresentou consistência pastosa parecida com a de uma manteiga. O material estava muito pegajoso e aparentava estar úmido. Em um teste de aquecimento, percebeu-se que o amolecimento ocorria por volta de 48 °C.

O polioliol 3 (PBES₃) também apresentou consistência sólida parecida com uma cera/parafina, muito semelhante ao polioliol 1. No entanto, o material estava um pouco mais duro e não aglutinava tão facilmente. Em um teste de aquecimento, percebeu-se que o amolecimento ocorria por volta de 58 °C.

O polioliol 4 (PBES₄) apresentou consistência sólida e rígida parecida com uma barra de chocolate. O material trincava e depois cedia sem ser moído, quando submetido a pressão, aparentando estar levemente brilhoso. Em um teste de aquecimento, percebeu-se que o amolecimento ocorria por volta de 68 °C.

O polioliol 5 (PBES₅) também apresentou consistência sólida e rígida, muito parecida com o polioliol 4, porém um pouco menos resistente. O material também trincava e depois cedia sem ser moído, quando submetido a pressão, aparentando estar um pouco mais claro. Em um teste de aquecimento, percebeu-se que o amolecimento ocorria por volta de 65 °C.

O polioliol 6 (PBES₆), mostrado na Figura 4.6, tinha a consistência de uma cera parecida com o polioliol 1 e mais macia que o polioliol 3. O éster apresentava uma transparência maior e era bem mais fluido por ser resultante da etapa de esterificação somente, apresentando menos massa molar. Em um teste de aquecimento, percebeu-se que o amolecimento do polioliol ocorria por volta de 51 °C, enquanto seu éster a 45 °C já era fluido.

Duas amostras de PBS e PES realizadas na dissertação de ARAÚJO (2016) foram recebidas para análise. Ambas eram rígidas e quebradiças, tendo aparências similares às do polioliol 4 e do polioliol 5. Em um teste de aquecimento dessas amostras, observou-se que o PBS amolecia a 65 °C e o PES amolecia a 100 °C.

Com base nos resultados obtidos, percebe-se que a T_m tende a aumentar para altos teores de EG na estrutura. No entanto, altos teores de BD também aumentaram a T_m , porém de forma menos acentuada. Isso leva a entender que teores intermediários de EG promovem redução no valor de T_m . Observando atentamente o éster, o polioliol 3 e o polioliol 6, polímeros que possuem a mesma composição de 50% de EG e 50% de BD, percebe-se que os três possuem T_m s diferentes. Esse fato é um indicativo de que a massa molar dos polímeros também está influenciando fortemente na análise. Pelo ponto de amolecimento, espera-se que o polioliol 3 possua a maior massa molar, enquanto é esperado do éster a menor massa molar. Um gráfico que ilustra a dependência de T_m em função da composição está mostrado na Figura 4.7.



Figura 4.6: Polioli 6 (à esquerda) e o éster (à direita).

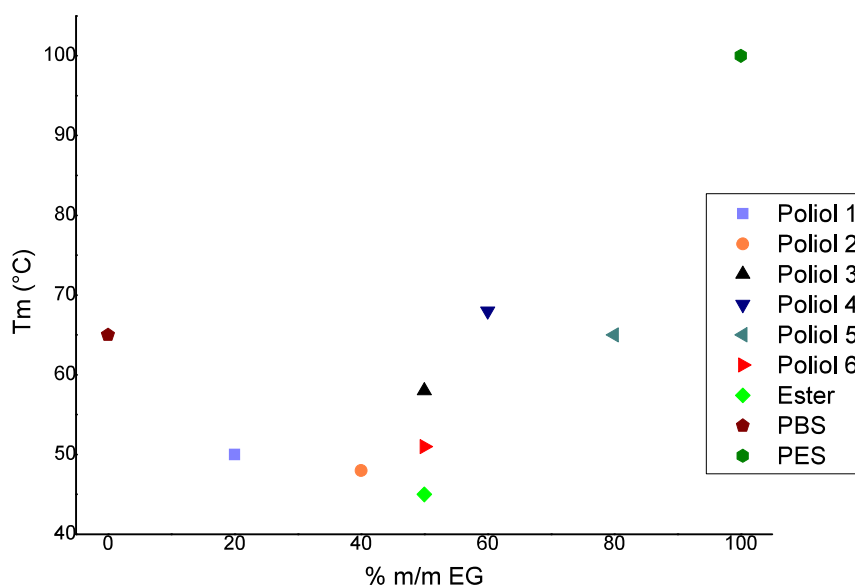


Figura 4.7: T_m como função do teor de EG para os produtos da Fase 1.

4.2.2 Recolhimento de condensado

As quantidades de recolhimento de condensado ao longo do tempo e os valores acumulados de condensado recolhido estão mostrados no Apêndice B. Vale lembrar que o condensado recolhido pode ser utilizado para calcular o rendimento em condensado (η) das reações. Os resultados estão sintetizados na Tabela 4.2.

Em todas as etapas de esterificação, a aparência do condensado foi transparente, indicando a saída de bastante água. Para a segunda etapa, a aparência do condensado foi levemente turva, indicando a saída de álcool. Os resultados sugerem que uma parte de álcool fica retida no meio de reação ou nas linhas de remoção de condensado. Da mesma forma, parte da água pode ser carregada

Tabela 4.2: Recolhimento total de condensado.

Poliol	Etapa 1	(χ)	Etapa 2	Total	Previsto	(η)
PBES ₁	43,15 g	89%	18,9 g	62,05 g	78,67 g	79%
PBES ₂	52,01 g	107%	20,94 g	72,67 g	80,79 g	90%
PBES ₃	45,43 g	93%	30,03 g	75,46 g	81,98 g	92 %
PBES ₄	46,81 g	96%	22,71 g	69,52 g	83,25 g	84%
PBES ₅	26,89 g	55%	17,51 g	44,40 g	86,10 g	52%
PBES ₆	45,78 g	94%	20,53 g	66,32 g	81,98 g	81%

com o N₂, de maneira que as conversões podem ser maiores do que os rendimentos em condensado sugerem. A conversão (χ) foi calculada pela razão entre o condensado recolhido na primeira etapa e o total de água previsto para formação segundo uma reação de esterificação em que todo o AS alimentado (que é o limitante da reação) seria inicialmente convertido. O rendimento em condensado foi calculado como a razão entre o total de condensado recolhido nas duas etapas e o total de condensado esperado, sendo este último o total de água previsto para formação mais o excesso de álcool que volatilizaria e seria sugado do reator. Para todas as reações a quantidade de água prevista para ser recolhida foi de 48,78 g.

Na reação de esterificação que resultou na amostra do polioliol 5, houve condensação total de cerca de 26,89 g de material, abaixo do esperado, indicando que a reação deveria ter acontecido por mais tempo ou a uma temperatura mais alta. Na transesterificação, a reação demorou muito para iniciar, pois nenhum condensado estava sendo retirado. Após 60 minutos, mediu-se a temperatura na solução com um termopar e verificou-se que a temperatura era igual a 120 °C. Para aumentar a temperatura e tentar melhorar a reação, reiniciou-se o banho quente e o setpoint foi alterado para 199 °C. Após poucos minutos, mediu-se novamente a temperatura no banho, que havia sido alterada para 180 °C. Após isso, a reação passou a ocorrer normalmente, indicando que nesta situação, uma temperatura maior era requerida ou o sistema não estava funcionando bem. Os problemas com temperatura podem ter resultado no baixo rendimento em condensado obtido.

4.2.3 Análise de Karl Fischer

Para o polioliol 6, foram realizadas análises de Karl Fischer nas amostras de condensado recolhidas ao longo do tempo, todas em triplicata. Na primeira etapa, elas indicaram que no início o condensado era constituído de 100% de água. Ao final da primeira etapa o recolhimento de condensado indicou 85% de água, indicando remoção parcial de álcool, o que pode explicar conversões superiores a 100%. Para a segunda etapa, as análises de Karl-Fischer analisadas indicaram cerca de 12% de água no início da reação, caindo para 6% ao final, indicando que água ainda es-

tava sendo recolhida na segunda etapa. Para todas as reações foram realizadas análises de Karl Fischer, que apresentaram o mesmo comportamento.

4.2.4 Resultados de MALDI-TOF MS

A análise de MALDI-TOF MS do polioli 3 utilizando o DHB como matriz está apresentada na Figura 4.8. O solvente utilizado foi o metanol. Estas análises foram realizadas para todos os polióis obtidos nesta fase. Os demais resultados estão dispostos também no Apêndice C. Foi possível perceber que existem diversos intervalos de repetição iguais. Não coincidentemente, um valor constantemente observado é o número 28, que representa exatamente a diferença de massa entre o monômero do BD e do EG. Este resultado indica fortemente a copolimerização eficiente, com crescimento de cadeia.

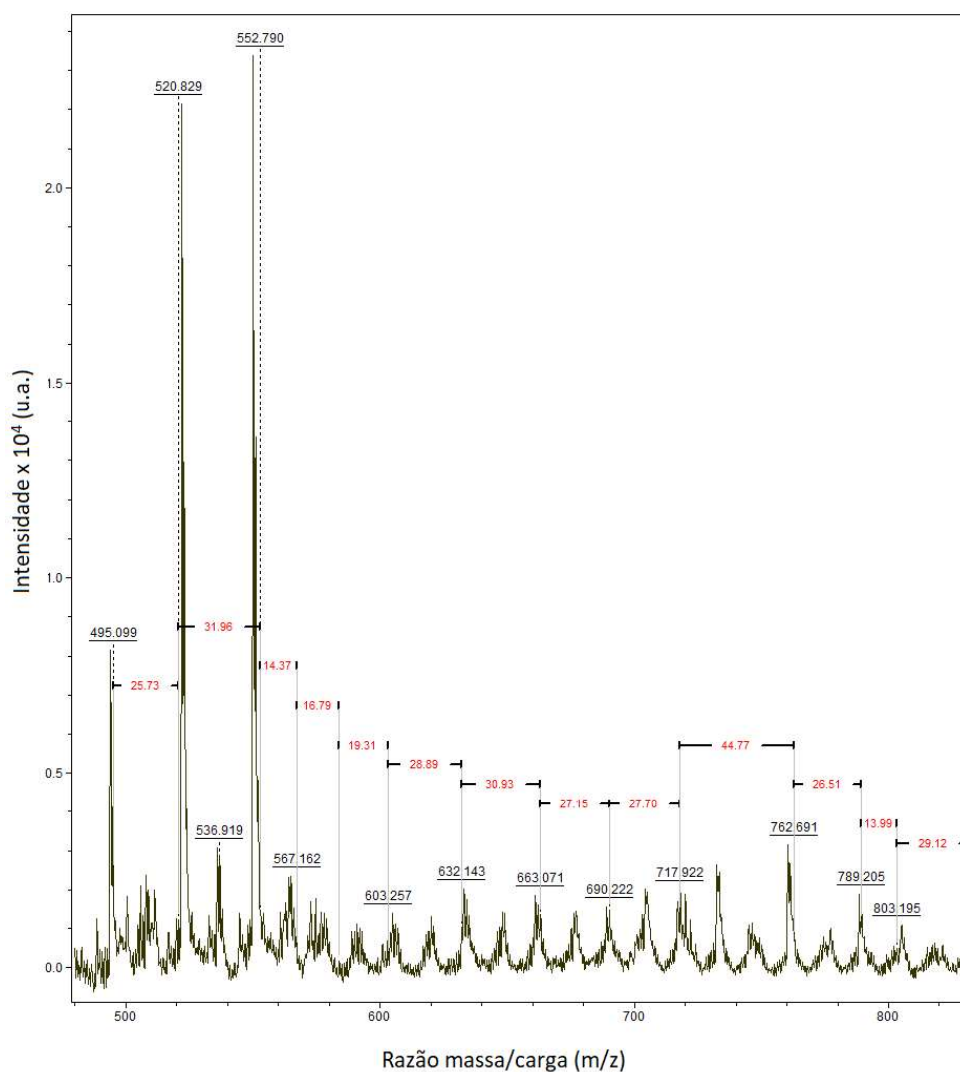


Figura 4.8: Diagrama MALDI-TOF MS do polioli 3 de 400 a 1000 m/z.

A análise de grupo terminal por esta técnica é muito dificultada, pois como

é obtido um copolímero, existem muitos padrões possíveis de repetição. No entanto, analisando-se os resultados para todas as amostras, foi visto que um número comumente repetido é a razão massa/carga de 551. Este número corresponde exatamente a uma cadeia com dois grupos de BD, dois grupos de EG, três grupos de AS, duas hidroxilas como grupos terminais e o hidrogênio ionizado oriundo do método de MALDI ($2 \times 56 + 2 \times 28 + 3 \times 116 + 2 \times 17 + 1 = 551$). Pequenas diferenças de massa são observadas devidos aos grupos isotópicos presentes em qualquer composto.

As análises do Apêndice C sugerem mudanças das distribuições de massas molares, porque os espectros são muito diferentes, em particular para amostras do polioli 2 e do polioli 5 (como poderia ser esperado). Em todos os casos, as maiores frequências em massas molares inferiores a 1000 Da sugerem a preparação de polímeros de baixas massas molares, a despeito do sucesso das copolimerizações.

4.2.5 Resultados de FTIR

Os resultados apresentados no Apêndice D ilustram as análises realizadas para o FTIR dos polióis obtidos na Fase 1. Em alguns casos, a intensidade do pico variou um pouco, mas, de forma qualitativa, é possível concluir que os materiais encontrados são muito parecidos. O diagrama comparativo dos espectros dos polióis 1 a 5 está apresentado na Figura 4.9.

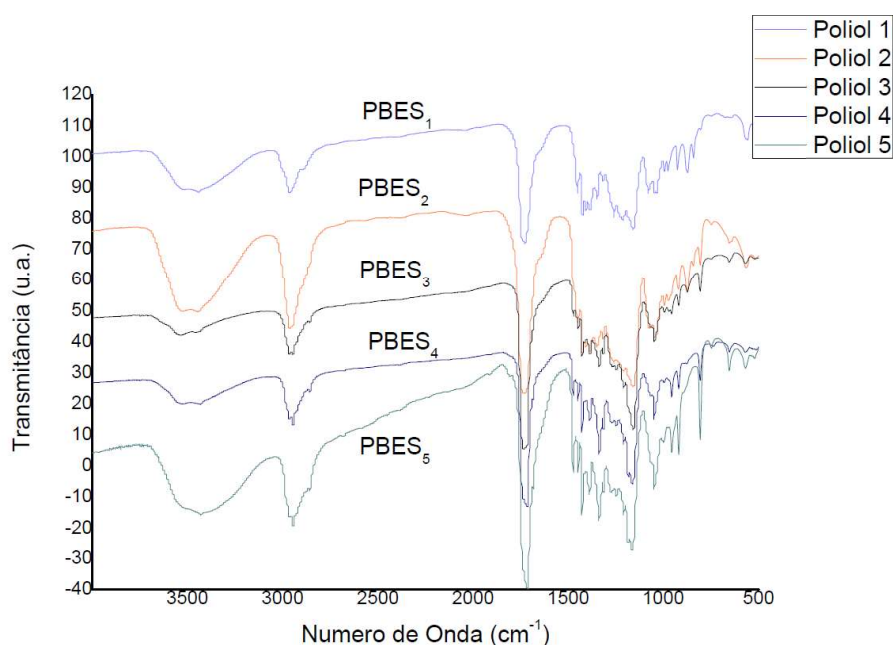


Figura 4.9: Espectros de FTIR dos polióis 1 a 5 de 4000 a 500 cm^{-1} .

As comparações dos resultados são feitas baseadas em tabelas de valores de absorção no infravermelho para compostos orgânicos e nos trabalho de THEN *et al.*

(2015) e ARAÚJO (2016). Espera-se que o produto formado seja um poliéster que possua ligações principalmente do tipo O-H, C-H, C=O e C-O. O FTIR do polioliol 6 está representado comparativamente na Figura 4.10. Os gráficos apresentados embaixo correspondem aos resultados de PES e PBS do texto de ARAÚJO (2016).

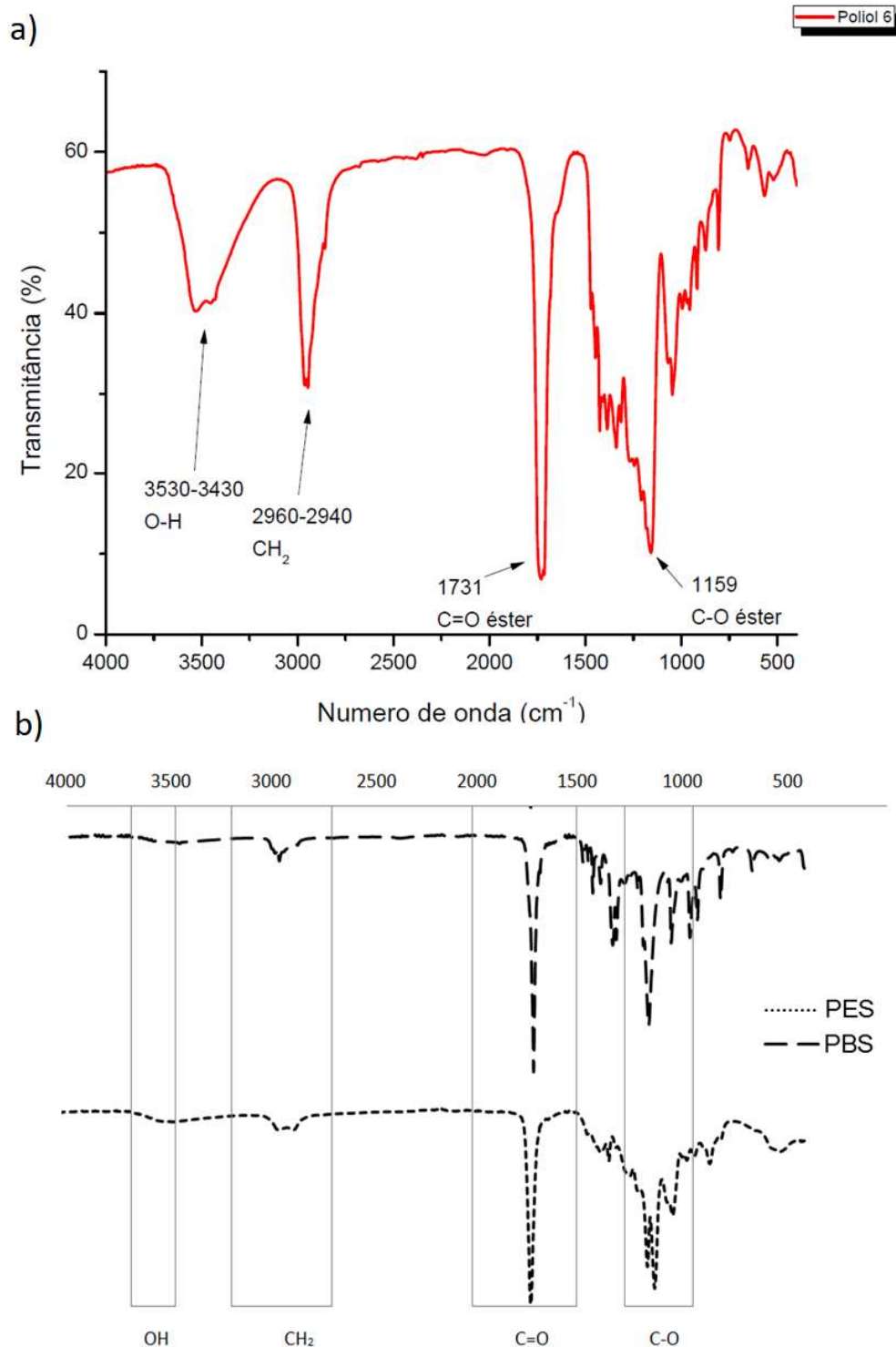


Figura 4.10: Espectros de FTIR do polioliol 6 (a) e dos polímeros PES e PBS (b) fornecidos por ARAÚJO (2016), na faixa de 4000 a 500 cm⁻¹.

Pôde ser identificado para a faixa de 3530 a 3430 cm^{-1} um pico largo característico da ligação do estiramento das ligações O-H, indicando a presença de água, álcool e/ou hidroxilas terminais. Para a faixa de 2960 a 2940 cm^{-1} picos mais estreitos bastante característicos do estiramento da ligação C-H alifática, possivelmente representando grupos metilas (CH_2). Próximo a 1731 cm^{-1} existem os picos mais acentuados, oriundos do estiramento das ligações C=O do tipo éster, esperado na estrutura da molécula. Abaixo de 1500 cm^{-1} , e em 1159 cm^{-1} existem picos acentuados característicos de estiramentos da ligação C-O-C de ésteres. Outro pico acentuado, em 1045 cm^{-1} , pode ser representado por estiramento nas ligações O-C-C, típicas do PBS. Comparativamente ao gráfico de ARAÚJO (2016), pode-se perceber a mesma região de picos do PES e do PBS.

4.2.6 Resultados de RMN

Os espectros de RMN foram obtidos para o poliol 6 e para o seu éster, apresentando resultados muito parecidos, uma vez que a composição é praticamente igual. Os resultados de RMN em clorofórmio deuterado foram dispostos para o poliol 6. A Figura D.8 apresenta a molécula base, usada para identificação de grupos, e o gráfico de análise de prótons no RMN. Os gráficos de RMN do éster estão presentes no Apêndice D.

Um pico em forma de um simpleto é o do solvente utilizado, o clorofórmio deuterado, em sua faixa clássica de deslocamento químico em relação ao tetrametilsilano (TMS), próximo a $\delta=7,28$ ppm. Um pouco abaixo, na faixa de $\delta=4,3$ a 3,6 ppm, estão os átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbonos ligados a átomos de oxigênio. O grupo marcado por "A" representa os átomos de hidrogênio de meio de cadeia dos grupos de EG. Esse grupo foi escolhido como base e apresentou sinal de integração numérica 1. Já os grupos de meio de cadeia do BD aparecem marcados por "C", com um deslocamento um pouco menor. Esperava-se que, como foi colocado 50% em massa de monômero de EG, houvesse a maior quantidade dessa espécie, pois é mais leve que o BD. No entanto, a integração do pico C aparece maior, com um valor de 1,17. Isso pode ser explicado pelo fato de que, ao utilizar uma temperatura de reação próxima do ponto de ebulição do EG na Fase 1, parte do EG tenha sido arrastado como vapor, aumentando relativamente a presença dos grupos de BD. Este fato foi parcialmente confirmado pelas análises de Karl Fischer. "B", "D", "E" e "H" representam os átomos de hidrogênio de grupos terminais. Por este motivo, possuem um valor de sinal menos acentuado. Os valores de integração desses picos são, respectivamente iguais a 0,31, 0,30, 0,11 e 0,19. O grupo "F", em cerca de $\delta=2,6$ ppm, aponta os átomos de hidrogênio das cadeias do AS. São os mais presentes, exatamente pelo fato de

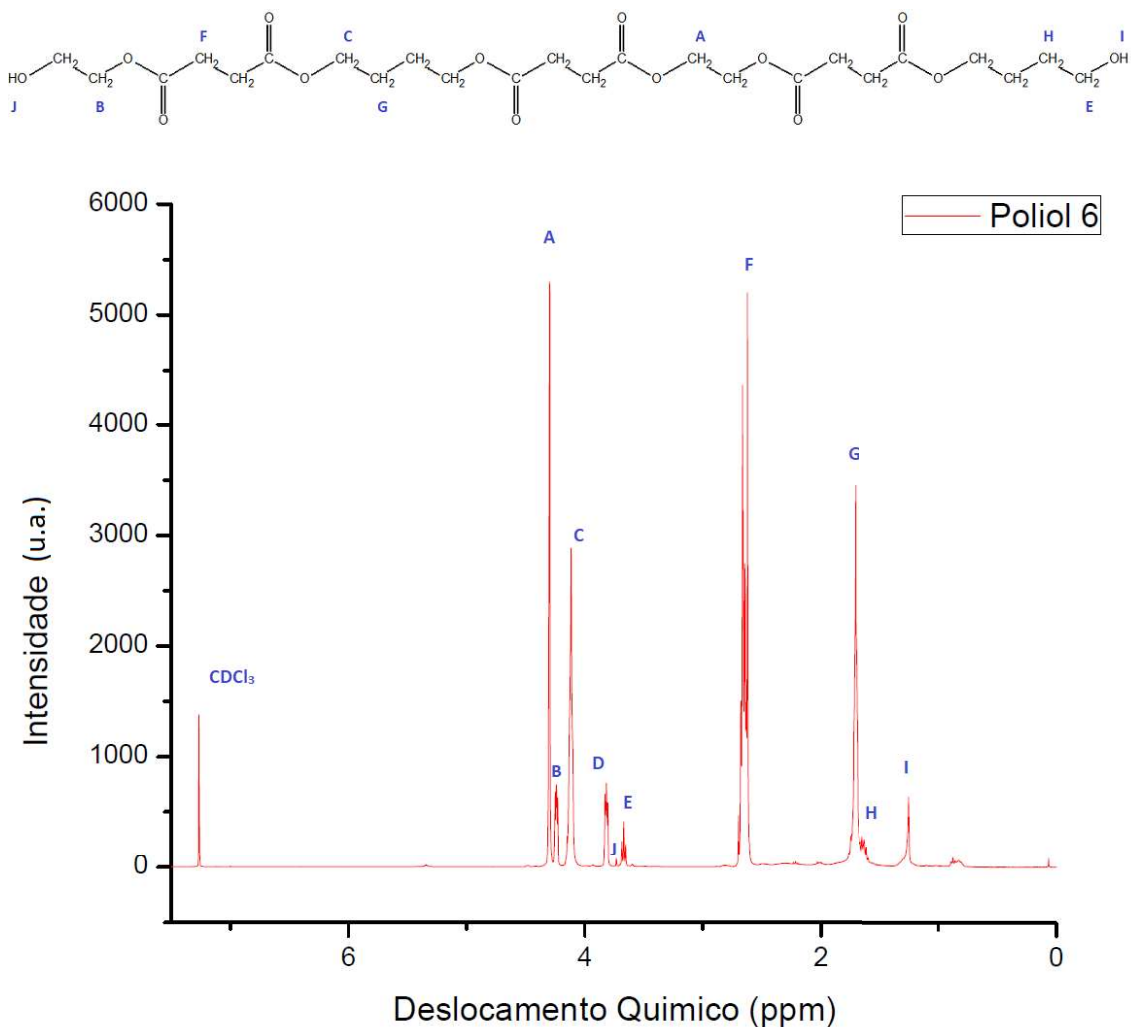


Figura 4.11: Molécula base usada para representar o polioli 6 e espectro de ^1H -RMN do polioli 6, com as nomeações dos hidrogênios.

o ácido fazer parte em maior quantidade na cadeia, levando a uma área de 2,48. O grupo "G", em $\delta=1,7$ ppm mostra os átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono de BD intermediários no grupo, que não se ligam a átomos de oxigênio, com intensidade similar à do grupo "C" e resultados em área de 1,43. Este grupo é exclusivo do PBS na cadeia. Esse resultado pode ser usado para estimar o percentual de BD nas cadeias do polímero por meio da razão entre seu valor de integração com a soma dos valores de integração correspondentes aos grupos "A" e "C", equivalendo a 66% em massa de BD. Os grupos "I" e "J" representam os hidrogênios dos grupos hidroxilas terminais de BD e EG, respectivamente. Estes hidrogênios são lábeis e por este motivo, podem sofrer variações no deslocamento e na intensidade do sinal. Apresentaram respectivamente 0,19 e 0,01 de valores de integração (CHEN *et al.*, 2007; YANG e QIU, 2011).

A Figura D.9 apresenta o espectro de ^{13}C -RMN do polioli 6, com a molécula base na parte superior. Os picos próximos a $\delta=77$ ppm correspondem ao solvente.

Em $\delta=173$ ppm, os sinais correspondem ao carbono da carbonila (C=O). Os carbonos ligados ao oxigênio (C-O) são apontados na faixa de $\delta=61$ a 67 ppm. Estes picos são frutos tanto do BD quanto do EG, com variações para os grupos terminais e uma junção de sinais observada perto de $\delta=62,5$ ppm. Próximos a $\delta=29,5$ ppm encontram-se carbonos ligados ao carbono da carbonila (C-C=O), oriundos do AS. Os carbonos ligados ao carbono da ligação simples com oxigênio, (C-C-O), oriundos exclusivamente do BD, estão em $\delta=25,5$ ppm (CHEN *et al.*, 2007; YANG e QIU, 2011).

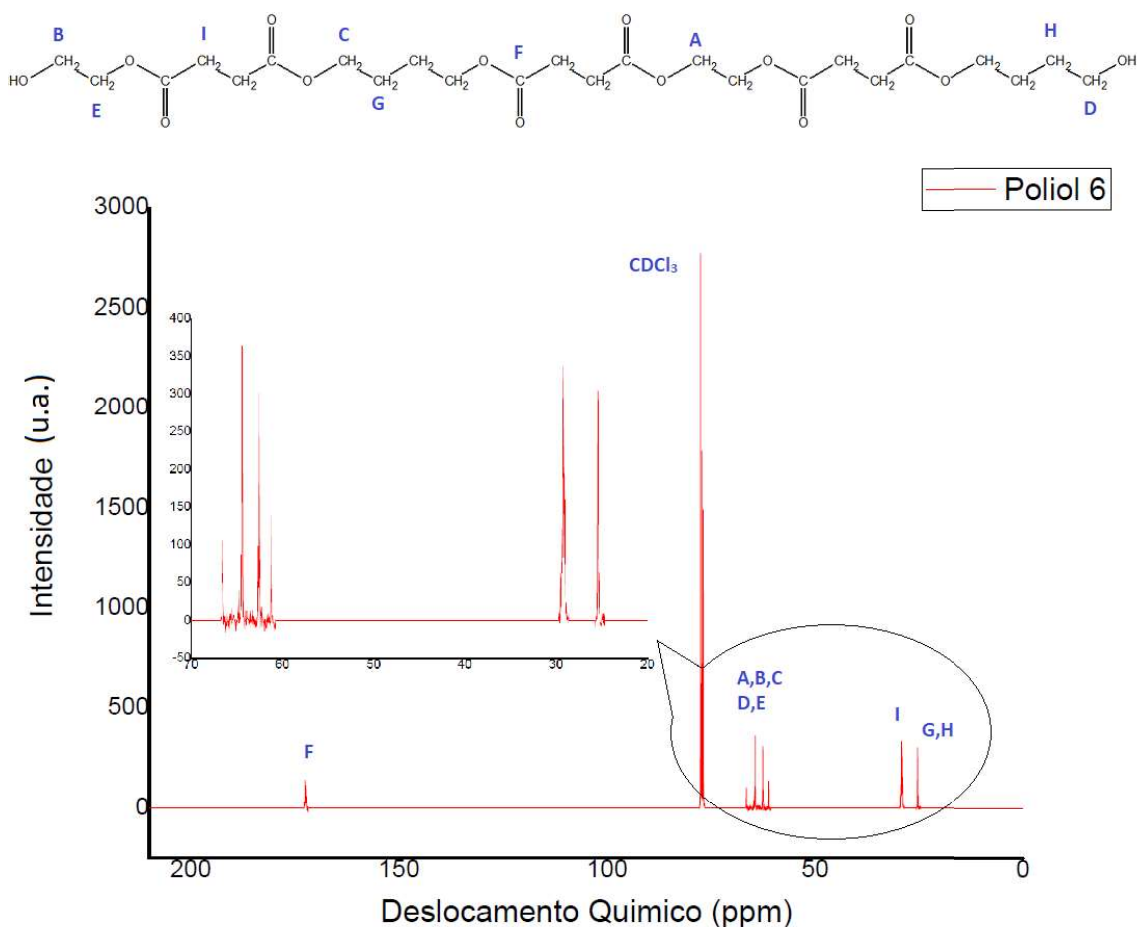


Figura 4.12: Espectro de ^{13}C -RMN do poliol 6.

4.2.7 Resultados de Reologia, GPC e DSC

Os resultados de reologia, GPC e DSC estão sintetizados na Tabela 4.3. Os gráficos de GPC dos polióis estão mostrados no apêndice E. Os gráficos de DSC dos polióis estão apresentados no Apêndice F. Foram disponibilizados os valores de M_n e M_w para análise do índice de polidispersão (IP). O rendimento em condensado foi colocado para que se relacione o crescimento de massa com o andamento da síntese, conforme uma reação típica de policondensação. Nos testes de visco-

sidade realizados, uma quantidade de éster foi misturada aos polióis 3 e 6 para simulação da alteração nos valores de viscosidade. Foi realizada a adição de 25% em massa de éster às massas iniciais dos polióis. Os resultados de viscosidade que encontram-se entre parênteses são relativos à essa nova viscosidade da mistura após a adição.

Tabela 4.3: Propriedades dos polióis da Fase 1.

Polímero	M _n (Da)	M _w (Da)	IP	T _g (°C)	T _m (°C)	Viscosidade 60 °C (Pa.s)	(η) (%)
PBES ₁	1317	3673	2,787	-51,16	50	0,63	79
PBES ₂	2138	5236	2,448	-46,59	48	0,46	90
PBES ₃	2605	6040	2,318	-37,51	58	8,21 (1,63)	92
PBES ₄	3026	6317	2,087	-47,28	68	**	84
PBES ₅	742	2195	2,958	-30*	65	**	52
PBES ₆	2415	5327	2,206	-49,42	51	1,43 (0,75)	81
Éster ₆	1193	2873	2,407	-53,62	45	0,24	94
PES	14089	22773	1,616	-20,92	100	**	100
PBS	2883	4716	1,636	-40,5	65	**	100

*Difícil visualização

**Não fundiu a 60°C

Inicialmente, nota-se que os valores de massa molar estão bem maiores que os sugeridos pelo MALDI-TOF MS. Isso pode ser devido ao fato de a técnica de MALDI-TOF MS não conseguir ionizar bem as moléculas do polímero que possuam massas molares mais altas. Foi observado que o poliól 3 apresentou uma viscosidade muito maior que os demais que puderam ser analisados, junto com alta M_w e T_g, como era esperado pela análise visual. Para o caso do poliól 5, a T_g foi muito difícil de ser calculada pelo gráfico de DSC.

Foram analisados os resultados de T_g e de T_m como funções das porcentagem de BD e EG nas misturas. Os resultados de T_g como função da composição estão apresentados na Figura 4.13. Os resultados de T_m como função da composição já tinham sido apresentados e discutidos na Figura 4.7, da Seção 4.2.1. No entanto, ainda não estava clara a influência da massa molar neste parâmetro. Analisando a Figura 4.13 foi visto que, da mesma forma que para T_m, altos teores de EG ou de BD apontam para o aumento de T_g. Ficou comprovado, como esperado, que o poliól 3 possui a maior massa e o éster a menor dentre os polímeros com composição de 50% BD e 50% EG. Assim, fica comprovado que o aumento da massa molar influencia o aumento tanto de T_m quanto de T_g.

CAO *et al.* (2002) mostrou que a composição de um copolímero influencia de forma aproximadamente linear nos valores de T_g, como mostrado na Figura 2.10.

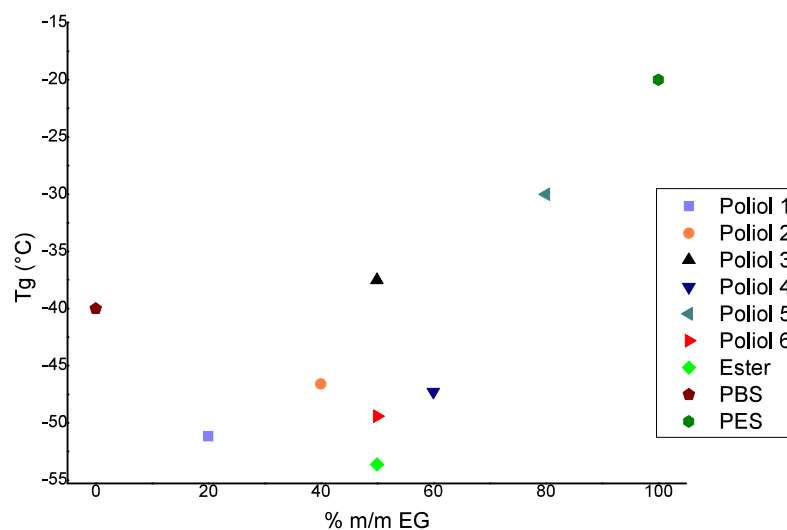


Figura 4.13: T_g como função da composição para os produtos da Fase 1.

Tomando como referência o PBS e olhando atentamente para os resultados dos polióis 2, 4 e 6, por exemplo, é evidente que se esperava que os mesmos possuíssem temperaturas de transição vítreas superiores à do PBS, uma vez que suas massas molares médias são próximas ou maiores que a do PBS e possuem uma quantidade de PES em suas cadeias. Nota-se na Figura 4.13, no entanto, que a composição altera de forma não linear a T_g, provocando um abaixamento da mesma. Observando a Figura 4.14, é visto que a aplicação de uma linha de tendência para os polióis 2, 4 e 6 e para o PBS sugerem efetivamente um comportamento não linear de T_g com a composição.

Ao analisar o comportamento de T_g e de T_m com o aumento de massa molar, foi possível observar que o aumento da massa provocou aumento na T_g e na T_m, como mostrado nas Figuras 4.15 e 4.16. Para os dados de T_m, composições intermediárias de BD e EG no meio reacional que gerou o polioliol também provocaram uma maior diminuição da temperatura de fusão dos materiais. Estes resultados indicam que a copolimerização nas condições apresentadas foi capaz de gerar modificações na estrutura das cadeias poliméricas, causando um desarranjo e alterando as propriedades térmicas, o que pode ser benéfico para reduzir a T_g do produto final, como desejado em propelentes industriais. O abaixamento na T_g é um resultado interessante para a aplicação final do produto a ser desenvolvido, enquanto que o da T_m implica em um ganho na processabilidade, uma vez que as temperaturas de reação não podem ser muito altas e o produto precisa ser fluido para garantir uma melhor misturação.

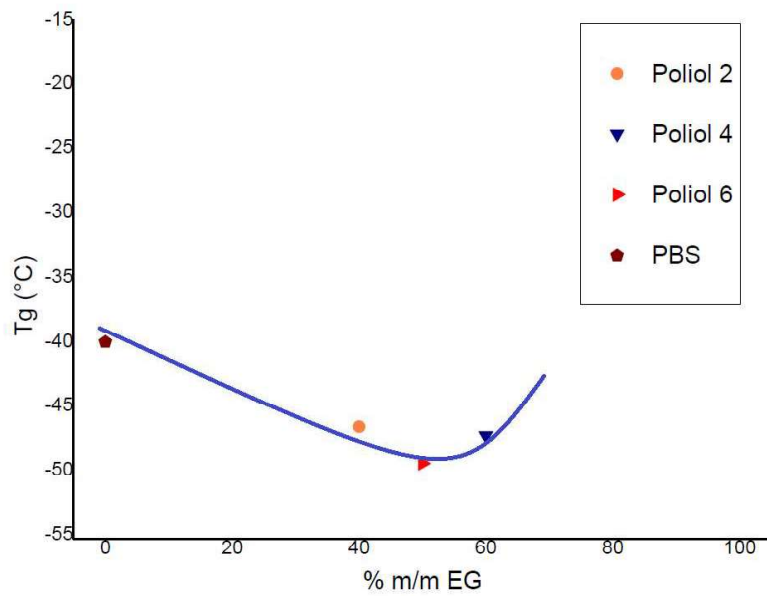


Figura 4.14: Gráfico de T_g como função da composição para os polióis 2, 4 e 6 e para o PBS sob a aplicação de uma linha de tendência.

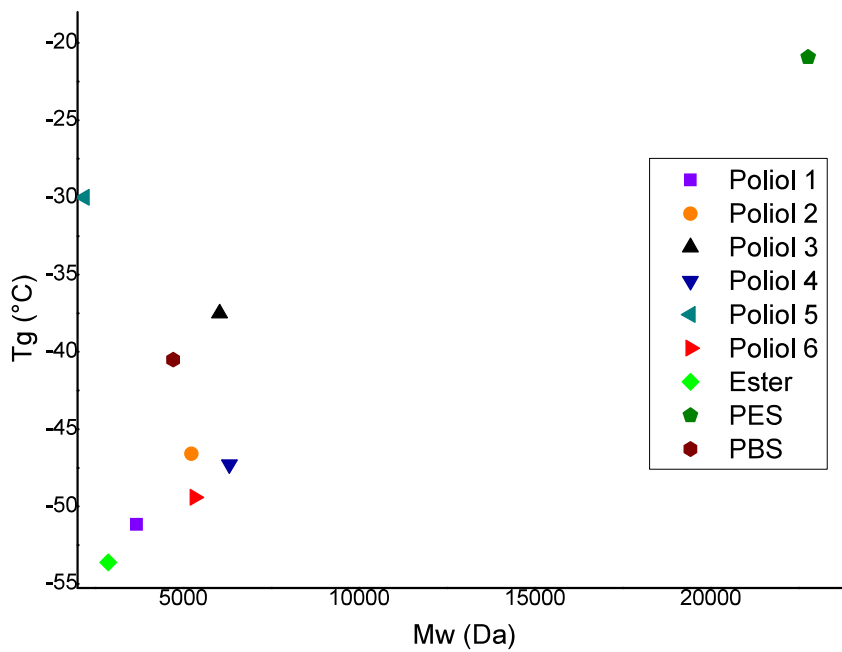


Figura 4.15: T_g como função de M_w para os produtos da Fase 1.

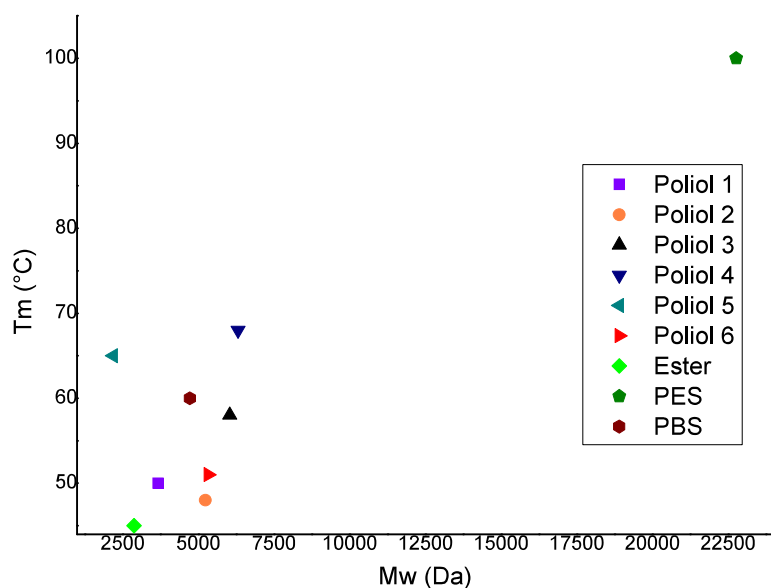


Figura 4.16: T_m como função de M_w para os produtos da Fase 1.

Os dados de ensaios reológicos, conduzidos a 60 °C estão dispostos na Figura 4.17.

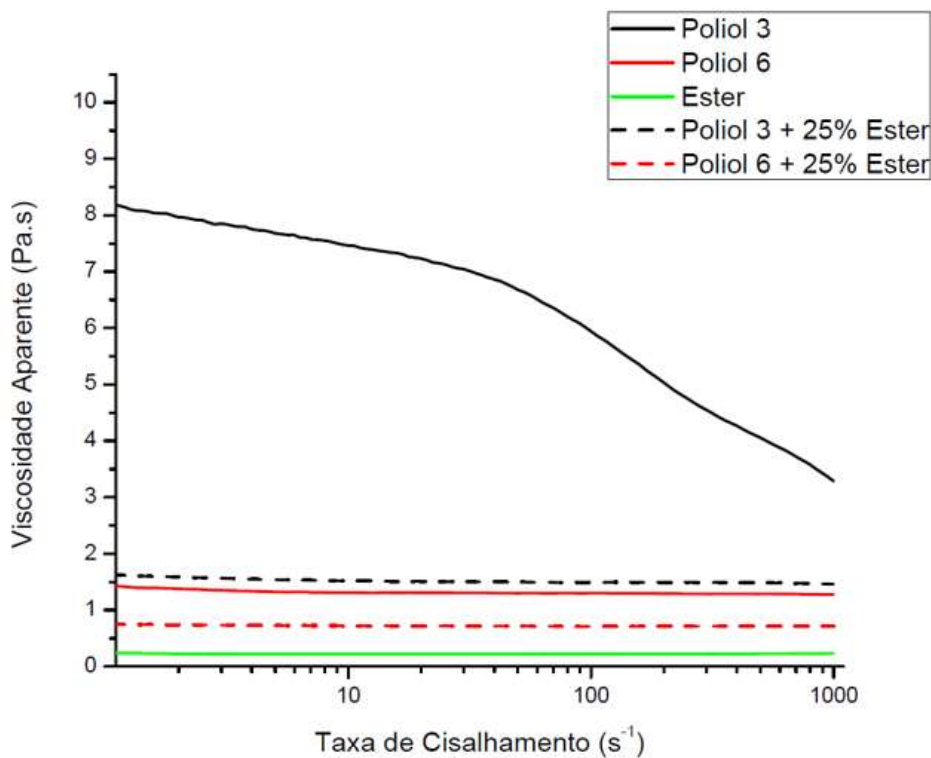


Figura 4.17: Análise reológica da amostra do poliol 6 a 60°C.

O uso de éster como plastificante reduziu consideravelmente a viscosidade

para os materiais, baixando de 8,21 Pa.s para 1,63 Pa.s para o polioliol 3 (a 60 °C e 1s⁻¹). Dados apontados por LEMOS (2018) mostram que um PBLH de massa molar média igual a 3000 Da, nas mesmas condições, apresenta uma viscosidade de 1,2 Pa.s. Assim, verifica-se que o polioliol 6 tem viscosidade igual 1,43 Pa.s, similar à do PBLH. É conveniente falar que foi ensaiado o adipato de dioctila (DOA) como plastificante para os poliolióis 3 e 6. No entanto, não houve boa compatibilidade entre os materiais, formando duas fases e reduzindo a viscosidade em uma escala menor que o éster. A Figura 4.18 ilustra a questão da compatibilidade.



Figura 4.18: Compatibilidade dos plastificantes.

Percebe-se que a adição do éster aos poliolióis 3 e 6 foi capaz de reduzir consideravelmente as viscosidades desses polímeros. Este resultado é muito importante para melhoria da processabilidade.

4.2.8 Resultados de Número de Hidroxila

A análise de número de hidroxila foi realizada para os poliolióis 3 e 6, pois esses polímeros possuem a composição que mais provoca alterações favoráveis nos parâmetros de T_m e T_g . Foi analisado que o NOH da amostra do polioliol 6 é da ordem de 45. Este valor correspondeu a uma funcionalidade de cerca de 1,92, muito próxima de 2, como esperado. Já para o polioliol 3, o número obtido foi de 32, correspondendo a uma funcionalidade menor, de 1,66. Este resultado pode ser explicado pelo fato de o NOH ser calculado com base na Fórmula 4.1, que utiliza como parâmetro a massa molar do polioliol 3, obtida por GPC e aparentemente calculada em um valor inferior ao real. Para fins de comparação, o PBLH usado como referência possuía um NOH igual a 43 e funcionalidade teórica de 2,26, como descrito pelo fornecedor Petroflex (Rio de Janeiro, Brasil). Foi feita a análise nas mesmas condições e encontrou-se 39 de NOH e 2,09 de funcionalidade, indicando uma diferença de cerca de 10%. A funcionalidade, como definida por IONESCU (2007), é dada por:

$$f = \frac{NOH \times M_n}{56.100} \quad (4.1)$$

Na Fórmula 4.1, NOH corresponde ao valor de número de hidroxila encontrado pela técnica de caracterização, medido em mg de KOH/g, M_n corresponde à massa molar média numérica obtida por técnicas como GPC, medida em Da e 56100 corresponde a um valor de massa de KOH equivalente, referente à técnica de caracterização, medida em miligramas (IONESCU, 2007).

4.3 Discussões sobre os resultados da Fase 1

Com base no que foi exposto, observa-se que análises químicas realizadas mostram a formação do copolímero PBES desejado, com indicativos de que as reações de policondensação ocorreram de forma adequada. Foi concluído que a massa molar e o grau de copolimerização influenciam nos parâmetros de T_m e de T_g , principalmente em composições intermediárias. Por tudo apresentado, concluiu-se que o poliols 6 apresentou as melhores propriedades para o uso nas reações de cura, e por isso foi escolhido como o melhor candidato para a Fase 2. Um resultado considerável desta fase de reações foi a confirmação de que o éster, de baixa viscosidade e ótima compatibilidade contribuir fortemente para a redução da viscosidade de uma mistura com os polióis.

Capítulo 5

Sínteses e Resultados da Fase 2

5.1 Sínteses

Em todos os experimentos, o reator foi alimentado com uma quantidade igual a 10 g de polioliol e as temperaturas de reação foram mantidas iguais a 60 °C. Como a umidade é um ponto muito sensível pelo fato da água apresentar hidroxilas que reagem com o isocianato, os polióis, os extensores de cadeia e os agentes de reticulação foram secos por pelo menos duas horas em estufa a vácuo a 60°C antes de serem alimentados no reator, ilustrado na Figura 5.1.



Figura 5.1: Reator utilizado na fase 2 do trabalho.

Inicialmente, era de interesse avaliar a influência de diferentes agentes de cura e de diferentes razões molares $[NCO]/[OH]$ nas reações com o polioli. As reações realizadas para tal fim estão dispostas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Reações conduzidas com os isocianatos na Fase 2.

Reação	Poliol	Agente de Cura	$[NCO]/[OH]$
1	PBES ₆	MDI _l	1:1
2	PBES ₆	MDI _p	1:1
3	PBES ₆	TDI	1:1
4	PBES ₆	MDI _l	2:1
5	PBES ₆	MDI _p	2:1
6	PBES ₆	TDI	2:1
7	PBES ₆	MDI _l	8:1
8	PBES ₆	MDI _p	8:1
9	PBES ₆	TDI	8:1

O polioli foi adicionado no reator e aquecido até a temperatura atingir 60 °C. Quando o amolecimento do polioli foi observado, a rotação da pá do impelidor foi ajustada para 200 rpm e o sistema de vácuo foi ligado. A contagem do tempo foi iniciada quando se abriu pela primeira vez a borboleta de controle de dosagem do isocianato. Para o caso do MDI puro, que é sólido, a dosagem foi realizada manualmente, interrompendo o vácuo e utilizando uma espátula. O tempo de gotejamento para cada reação variou, durando de 4 a 10 minutos, dependendo da quantidade de isocianato necessária. A condição de retirada do material era verificada visualmente, com a intenção de que o material ainda estivesse fluido o suficiente para ser retirado. A viscosidade dos produtos das reações 8 e 9 foram muito elevadas, tendo sido difícil retirar os produtos do reator.

Na sequência, foram realizadas reações com o objetivo de analisar o efeito de extensão de cadeia. Essas reações foram realizadas com os produtos das reações 5 e 6 e o extensor de cadeia usado foi o 1,4-butanodiol. A proporção final usada para a razão molar $[OH]_{\text{polioli}}:NCO:OH_{\text{ext.cad.}}$ foi de 1:2:1, conforme sugerido por CLEMENTE *et al.* (2014). As reações estão listadas na Tabela 5.2. A preparação foi feita de forma similar ao primeiro conjunto de reações, com a alimentação do BD. O tempo de gotejamento do isocianato nas duas sínteses foi de 5 minutos.

Tabela 5.2: Reações de extensão de cadeia conduzidas na Fase 2.

Reação	Prepolímero	Extensor de Cadeia	Proporção Final
10	Reação 5 (PBES + MDI _p)	BD	1:2:1
11	Reação 6 (PBES + TDI)	BD	1:2:1

Posteriormente, foram realizadas as reações para analisar a reticulação pelo efeito da adição de um agente de reticulação em diferentes proporções mássicas.

Nesta sequência de reações, o reator foi alimentado com amostras do polioliol 3 e o agente de reticulação escolhido foi o glicerol, por possuir funcionalidade igual a 3 e ser uma matéria-prima renovável e disponível em grandes quantidades. O isocianato escolhido para a reação foi o TDI, como recomendado por NAZARE *et al.* (1992) e IONESCU (2007), por ser o menos reativo e permitir manipulação segura. Foi observado também em reações preliminares realizadas com o TDI uma demora relevante para aumentar a viscosidade do meio de reação, permitindo retirada de produto na forma fluida. A razão molar [NCO:OH] utilizada foi 1:1, pois essa proporção gerou menor aumento na T_g dos produtos, como será mostrado posteriormente. A quantidade de glicerol variou em relação à massa de polioliol adicionado. As reações que utilizaram o agente de reticulação estão apresentadas na Tabela 5.3. Em todas as sínteses, o tempo de gotejamento do isocianato utilizado foi de 5 minutos.

Tabela 5.3: Reações de reticulação conduzidas com a adição de glicerol.

Reação	Poliol	Agente de cura	Agente de reticulação	Quantidade
12	PBES ₃	TDI (1:1)	Glicerol	0,5% $m_{\text{glicerol}}/m_{\text{poliol}}$
13	PBES ₃	TDI (1:1)	Glicerol	2% $m_{\text{glicerol}}/m_{\text{poliol}}$
14	PBES ₃	TDI (1:1)	Glicerol	5% $m_{\text{glicerol}}/m_{\text{poliol}}$

Foram também realizadas sínteses na presença do PBLH, para permitir a comparação, tomando como referência um polioliol utilizado comercialmente. As reações com o PBLH foram realizadas na proporção molar de [NCO:OH] 1:1. As reações realizadas estão descritas na Tabela 5.4. Em todas as sínteses, o tempo de gotejamento do isocianato foi de 5 minutos.

Tabela 5.4: Reações conduzidas com PBLH como polioliol

Reação	Poliol	Agente de Cura	[NCO:OH]
15	PBLH	MDI _l	1:1
16	PBLH	MDI _p	1:1
17	PBLH	TDI	1:1

Os seguintes dados foram utilizados para calcular as quantidades de material utilizado:

- massa molar média numérica do PBES₆ utilizado: 2415 dalton;
- funcionalidade teórica do PBES₆ utilizado: 2;
- massa molar média numérica do PBES₃ utilizado: 2605 dalton;
- funcionalidade teórica do PBES₃ utilizado: 2;

- massa molar média numérica do PBLH utilizado: 3081 Da, de acordo com o fornecedor;
- funcionalidade do PBLH utilizado: 2,26;
- massa molar do MDI líquido utilizado como agente de cura: 285,1 Da;
- funcionalidade do MDI líquido utilizado como agente de cura: 2,3, de acordo com o fornecedor;
- massa molar do MDI puro utilizado como agente de cura: 250,25 Da;
- funcionalidade do MDI puro utilizado como agente de cura: 2;
- massa molar do TDI utilizado como agente de cura: 174,2 g/mol;
- funcionalidade do TDI utilizado como agente de cura: 2;
- massa molar do BD utilizado como extensor de cadeia: 90 g/mol;
- funcionalidade do BD utilizado como extensor de cadeia: 2;
- massa molar do glicerol utilizado como agente de reticulação: 92 g/mol;
- funcionalidade do glicerol utilizado como agente de reticulação: 3.

A massa de agente de cura necessária para reagir estequiometricamente com as hidroxilas terminais do polioliol é:

$$m_{Ag\ cura\ polioliol} = m_{polioliol} \times \frac{MM_{Ag\ cura}}{M_{n\ Polioliol}} \times \frac{[NCO^-]}{[OH^-]} \times \frac{f_{Ag\ cura}}{f_{Polioliol}} \quad (5.1)$$

Para as reações que envolvem o BD ou o glicerol, os grupos hidroxila terminais também reagem com os grupos isocianatos. Assim, para manter a estequiometria, para cada aditivo considerado é necessário somar a quantidade de agente de cura consumido pelos grupos funcionais adicionados. Essa quantidade extra é calculada na forma:

$$m_{Ag\ cura\ aditivo} = m_{aditivo} \times \frac{MM_{Ag\ cura}}{MM_{aditivo}} \times \frac{[NCO^-]}{[OH^-]} \times \frac{f_{Ag\ cura}}{f_{aditivo}} \quad (5.2)$$

Para uma reação que conta com a presença do polioliol e dos aditivos, a massa de MDI a ser utilizada pode ser dada por:

$$m_{Ag\ cura\ total} = m_{Ag\ cura\ polioliol} + \sum_{n=1}^N m_{Ag\ cura\ aditivo_n} \quad (5.3)$$

5.2 Resultados

5.2.1 Aspectos Visuais

As reações conduzidas com a proporção molar 1:1 na alimentação, em teoria, deveriam garantir a obtenção de altas massas molares IONESCU (2007), uma vez que permitem a máxima conversão dos grupos funcionais. Durante a síntese das reações 1 a 3, verificou-se um claro aumento na viscosidade do material, à medida que a reação avançava. No entanto, todas as misturas consideradas puderam ser agitadas durante os 30 minutos planejados sem que houvesse impedimentos operacionais (como dificuldade de agitação ou solidificação do material). A temperatura utilizada no reator era também suficiente para permitir a remoção do material para os reservatórios onde foram armazenados. Mesmo após um longo tempo de cura, estes materiais continuaram fusíveis, indicando a ausência de reticulação. As aparências dos 3 produtos obtidos foram muito similares, como mostrado na Figura 5.2.



Figura 5.2: Produtos obtidos nas reações 1, 2 e 3 da Fase 2.

As reações 4, 5 e 6, conduzidas com proporções molares 2:1 na alimentação, resultaram em um aumento na dificuldade operacional. À medida que as reações evoluíam, percebeu-se aumento de viscosidade maior que nas três reações anteriores. A reação 4 teve que ser interrompida após 20 minutos, pois o meio de reação já estava quase endurecido, enquanto as reações 5 e 6 puderam progredir pelos 30 minutos planejados, embora o produto final escoasse com dificuldade. Após a cura, o produto da reação 4 resultou em uma borracha infusível, indicando a ocorrência de reticulação, e precisou ser raspado. Os produtos das reações 5 e 6 ainda apresentaram fusibilidade. Os aspectos visuais dos produtos dessas reações estão mostradas na Figura 5.3.



Figura 5.3: Produtos obtidos nas reações 4, 5 e 6 da Fase 2.

As reações 7, 8 e 9, foram conduzidas com proporções molares 8:1 na alimentação e evoluíram de forma muito rápida. O meio da reação 7 endureceu muito rapidamente em apenas 5 minutos. O produto final ficou muito rígido e precisou ser raspado, indicando a ocorrência reticulação. As misturas das reações 8 e 9 também reagiram rapidamente, resultando em produtos finais muito viscosos que resistiram ao escoamento. Após a cura, todos os produtos ficaram sólidos e duros, indicando a ocorrência da reticulação. Foi possível verificar, por meio do corte dos produtos formados que pequenas bolhas se formaram em alguns pontos do produto final, dando a a aparência de espumas aos produtos obtidos. A Figura 5.4 mostra os aspectos visuais dos produtos finais.



Figura 5.4: Produtos obtidos nas reações 7, 8 e 9 da Fase 2.

A reticulação do produto da reação 7 era esperada, uma vez que o isocianato utilizado apresentava funcionalidade maior que 2. Uma possível explicação para a reticulação dos produtos das reações 8 e 9 é a presença de umidade residual, que pode reagir com o isocianato e formar amina, que por sua vez pode reagir novamente com isocianato e formar ureia dissustituída, que favorece a formação de grupos biuretos. Dessa forma, as bolhas observadas podem ser resultantes da reação da água com o isocianato, que leva à produção de gás carbônico. Além disso, reações paralelas entre grupos uretanos podem dar origem a grupos alofanatos. Estes grupos podem promover a formação de ligações cruzadas e cres-

cimento não linear da estrutura molecular, como sugerido por IONESCU (2007). As reações mencionadas estão apresentadas na Figura 5.5.

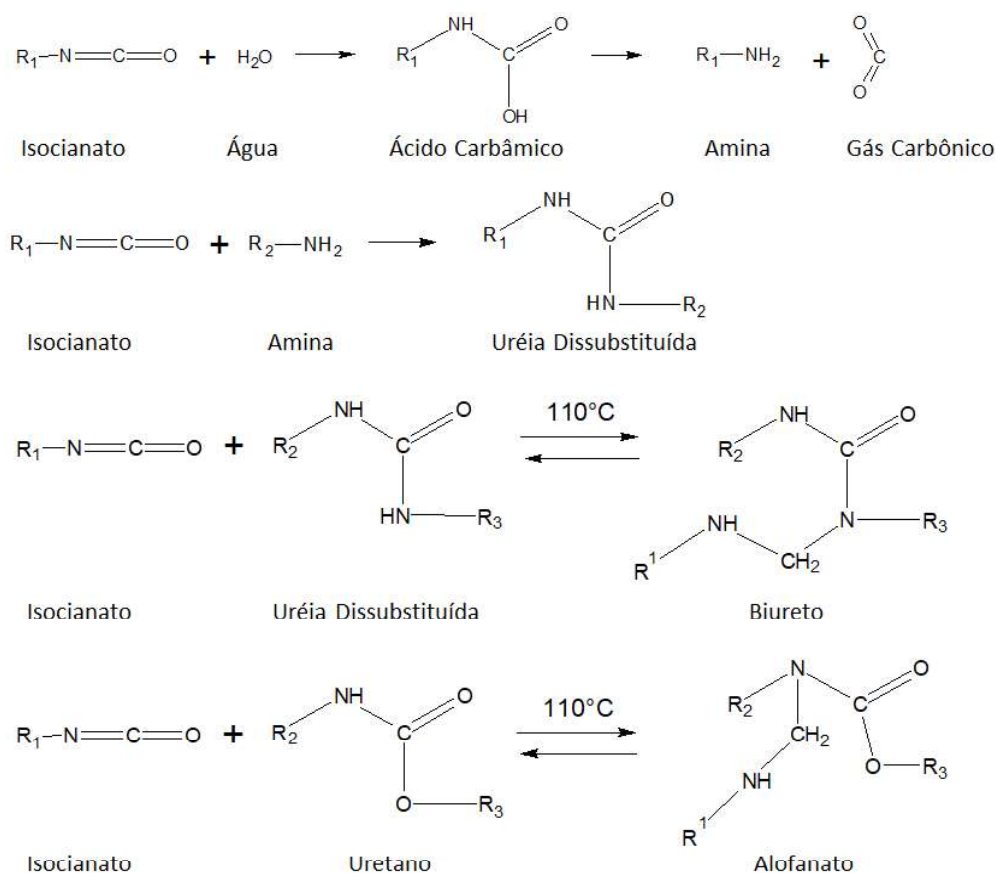


Figura 5.5: Reações paralelas de formação de biuretos e alofanatos. Adaptado: [IONESCU (2007)].

Ao final da reação 9, o produto ainda fluido tinha se assentado no fundo do béquer, de forma homogênea. No entanto, após a cura o produto ficou espumado e a altura do produto no béquer se elevou. A formação de bolhas da reação 9 pode ser observada na Figura 5.6.



Figura 5.6: Aspecto visual de espuma formada na reação 9.

Quando analisado o efeito de extensão de cadeia, nenhuma mudança visual significativa foi observada. Ao recolher os produtos finais, os meios de reação pareciam estar mais fluidos que os prepolímeros iniciais. Um fator que poderia explicar o fato é o baixo número de grupos NCO livres para reagir e estender a cadeia no prepolímero. Assim, o BD adicionado, de baixa massa molar, atuaria mais como plastificante do que como extensor de cadeia. Na Figura 5.7 é possível ver o produto da reação 6 antes (à esquerda) e após a reação de extensão de cadeia (à direita).

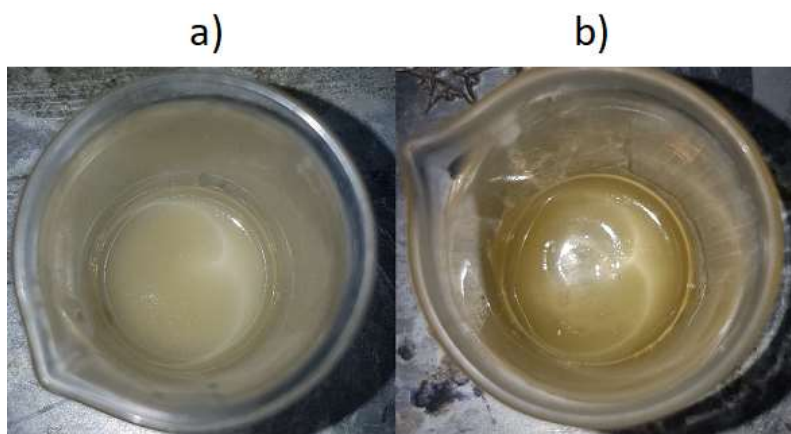


Figura 5.7: Produto a) antes e b) depois de extensão de cadeia na reação 6 da Fase 2.

As reações que envolveram a reticulação com glicerol revelaram que a menor quantidade testada de 0,5% de glicerol foi capaz de promover a reticulação eficiente do material. Esse polímero está representado na Figura 5.8, tendo a consistência típica de um material elastomérico.



Figura 5.8: Polímero obtido na reação 12 da Fase 2 com 0,5% de glicerol.

Para comparar os processos e produtos finais do poliuretano obtido à base de PBLH, foram realizadas as reações 15 a 17. As imagens dos produtos obtidos com os diferentes agentes de cura estão mostrados na Figura 5.9. Estes materiais apresentaram consistências muito diferentes das dos demais materiais. O produto da reação 15 apresentou dureza intermediária e parecia estar úmido, provocando exsudação. O produto da reação 16 pareceu estar menos úmido e mais duro. O produto da reação 17 foi consistente, porém mole e pegajoso. O tempo de reação para os materiais, foi de 20, 21 e 24 minutos, respectivamente. A condição de término da reação foi o empelotamento, seguido de dificuldade de agitação.



Figura 5.9: Produtos à base de PBLH obtidos nas reações 15, 16 e 17 da Fase 2.

A Figura 5.10 compara os aspectos dos produtos nos estágios finais de produção na reação conduzida com PBES e MDI líquido e na reação do PBLH e TDI. Ambos apresentaram aspecto borrachoso e elástico.



Figura 5.10: Aspectos dos produtos finais da reação 4 (à esquerda) e da reação 17 (à direita).

Com base no que foi observado, percebe-se que pode ter havido um subdimensionamento de grupos hidroxila terminais nos cálculos para a estequiometria das reações. Os produtos resultantes das reações com proporção molar 1:1 na alimentação deveriam garantir a maior massa molar e maior tendência à reticulação. No entanto, os resultados obtidos para as reações com proporção molar 2:1 na alimentação mostraram o contrário, com seus produtos apresentando maior viscosidade e indicando possuírem massa molar maior. Isso pode ser explicado pelo fato de a massa molar do polioliol base, que foi usada nos cálculos, ter sido medida por GPC, que não é uma técnica absoluta de caracterização. Essa análise pode ser corroborada pelos resultados de extensão de cadeia, uma vez que, com subdimensionamento de grupos hidroxilas terminais nos cálculos, eles estavam na verdade em excesso no meio reacional, consumindo assim os grupos isocianatos presentes, justificando não ter havido reação com o BD adicionado como extensor de cadeia. Os resultados das reações com proporção molar 8:1 na alimentação estão explicados pelas reações paralelas ocorridas.

5.2.2 Resultados de FTIR

A análise de FTIR foi realizada para investigar a evolução das reações de cura. Por meio da modificação dos espectros, é possível compreender se houve incorporação ou remoção de algum grupo funcional. As Figuras 5.11 e 5.12 a seguir comparam espectros de FTIR do polioliol 6 e dos materiais obtidos da reação com TDI nas proporções molares 1:1 (reação 3) e 2:1 (reação 6) de [NCO:OH]. Para fins de comparação, está também apresentado o espectro do produto da reação 11, resultante de extensão de cadeia com BD. Os demais resultados de FTIR obtidos estão reportados no apêndice G.

As linhas contínuas verticais mostram os picos característicos dos produtos esperados. Na faixa de 3533 cm^{-1} apresenta-se a banda característica de ligação O-H. Em 2960 cm^{-1} está o pico característico de CH_2 . Picos em 1733 cm^{-1} e entre faixa de 1159 a 1045 cm^{-1} representam as interações C=O e C-O de éster (ALSHURIEF, 2006; REN *et al.*, 2010; WILHELM e GARDETTE, 1998). As linhas tracejadas representam novos picos que foram formados. Na faixa de 3349 cm^{-1} , há a formação de um pico, relacionado ao surgimento de ligações N-H. Em 1621 e 1535 cm^{-1} , observam-se picos que representam as bandas de amida II, oriundas do estiramento de ligações C-N e de deformação angular N-H (ALSHURIEF, 2006). Este resultado é importante pois mostra a formação de uma amida, como esperado pela incorporação do grupo isocianato na ligação uretânica. Em 1600 cm^{-1} há o surgimento de um pequeno pico, possivelmente relacionado a ligações de anel aromático.

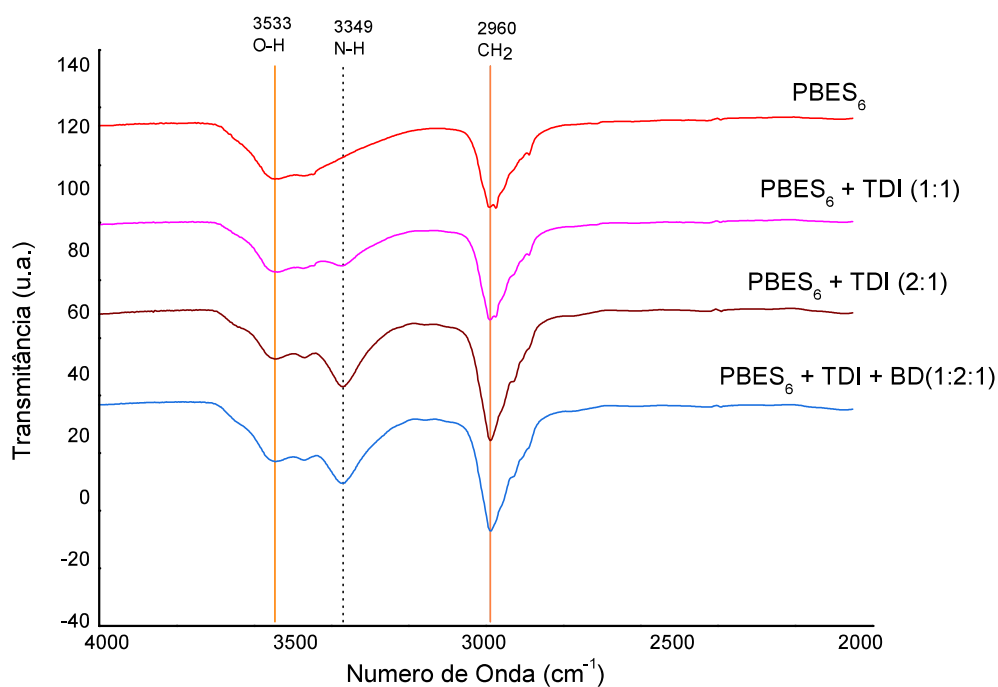


Figura 5.11: Espectros de FTIR comparativos do polioli 6 e dos produtos das reações com TDI de proporção molar 1:1 e 2:1 e de extensão de cadeia da Fase 2 na faixa de 4000 a 2000 cm^{-1}

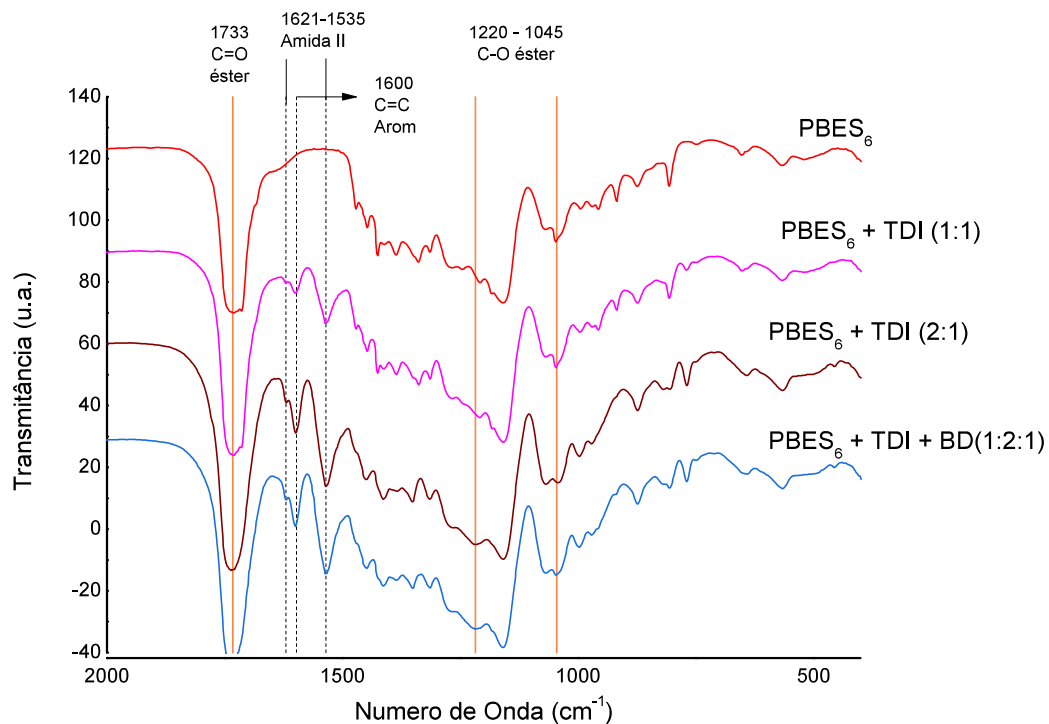


Figura 5.12: Espectros de FTIR comparativos do polioli 6 e dos produtos das reações com TDI de proporção molar 1:1 e 2:1 e de extensão de cadeia da Fase 2 na faixa de 2000 a 400 cm^{-1} .

Na faixa de 2260 cm^{-1} , observa-se a ausência de picos. Esta é a banda característica dos grupos isocianatos e indica que os grupos isocianatos foram consumidos nas reações (REN *et al.*, 2010).

As Figuras 5.13, 5.14 e 5.15 mostram espectros de correlação entre os dados de FTIR obtidos.

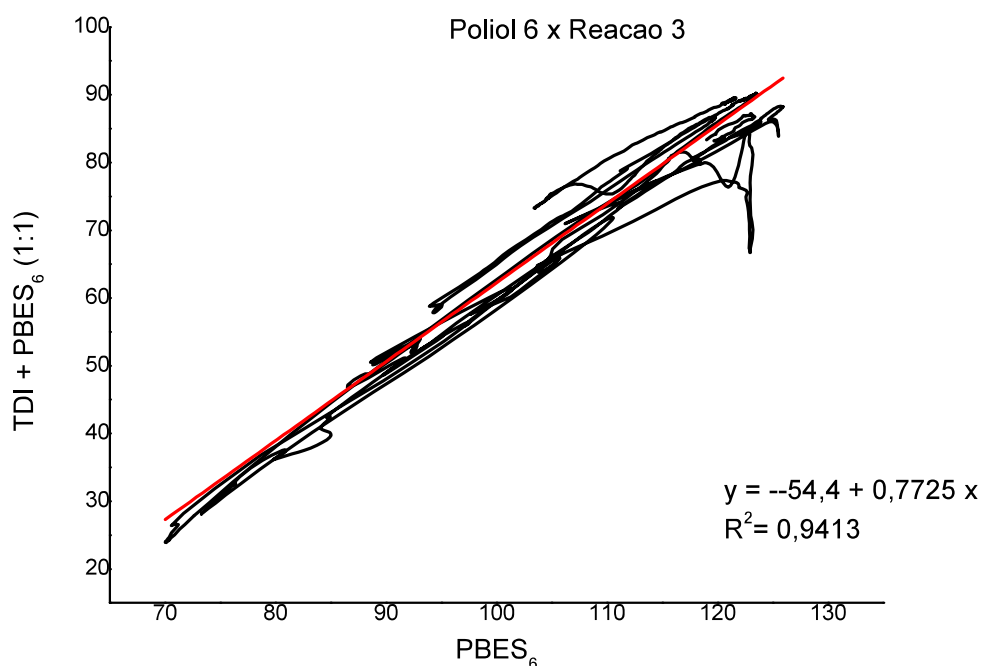


Figura 5.13: Espectros de correlação entre o poliol 6 e o produto de reação com o TDI na reação 3 da Fase 2.

É possível perceber na Figura 5.13 que houve uma variação grande nos sinais após introdução do TDI. Este resultado já reforça o indicativo da incorporação de novos grupos na estrutura da molécula. Na Figura 5.14 percebe-se ainda maior diferença entre o poliol de origem em relação ao produto formado. Isso enfatiza a interpretação de que as proporções molares de alimentação 1:1 e 2:1 geram produtos muito distintos. A 5.15 mostra que não houve muita variação com a introdução do agente de extensão de cadeia, confirmando que possivelmente as hidroxilas do BD não reagiram, pois não havia grupos isocianatos presente, reforçando ainda mais a hipótese do subdimensionamento de hidroxilas e comprovando que o produto não sofreu alteração química considerável.

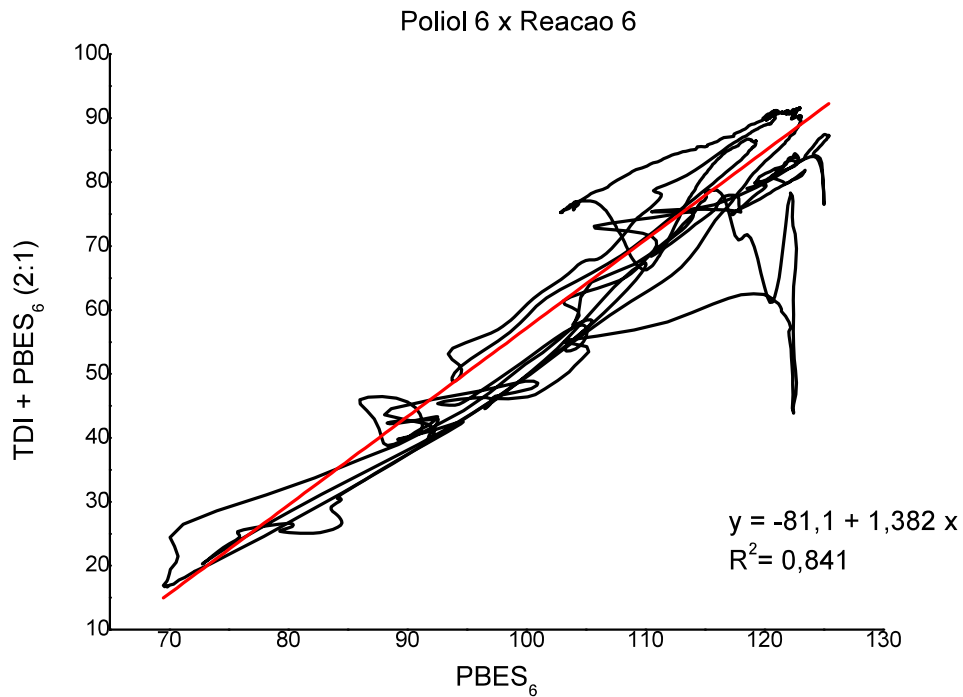


Figura 5.14: Espectros de correlação entre o poliol 6 e o produto de reação com o TDI na reação 6 da Fase 2.

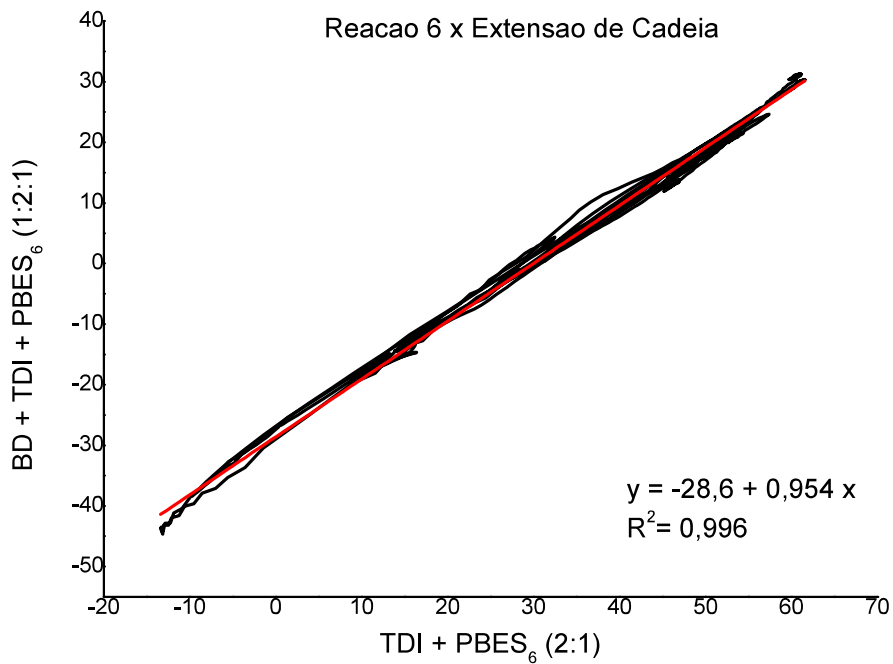


Figura 5.15: Espectros de correlação entre o poliol 6 e o produto de reação de extensão de cadeia na reação 11 da Fase 2.

Conclui-se então que os grupos esperados para os espectros de FTIR foram encontrados. Essa análise permitiu observar a formação de ligações uretânicas e incorporação de anéis aromáticos, resultantes da reação com os agentes de cura. Foi corroborado também por meio da análise de FTIR que a reação de extensão de cadeia não promoveu reações químicas de maneira considerável, o que reforça a teoria do subdimensionamento dos grupos hidroxilas terminais.

5.2.3 Resultados de RMN

Os espectros de RMN foram obtidos para algumas reações da fase 2. Os resultados foram muito similares entre todos os produtos analisados, indicando que, no geral, a composição dos polímeros não se altera significativamente. Alguns espectros de RMN são mostrados a seguir e os demais se encontram no Apêndice H.

A Figura 5.16 mostra os espectros de ^1H -RMN do polioliol 6 e do produto esperado da reação 5 da Fase 2.

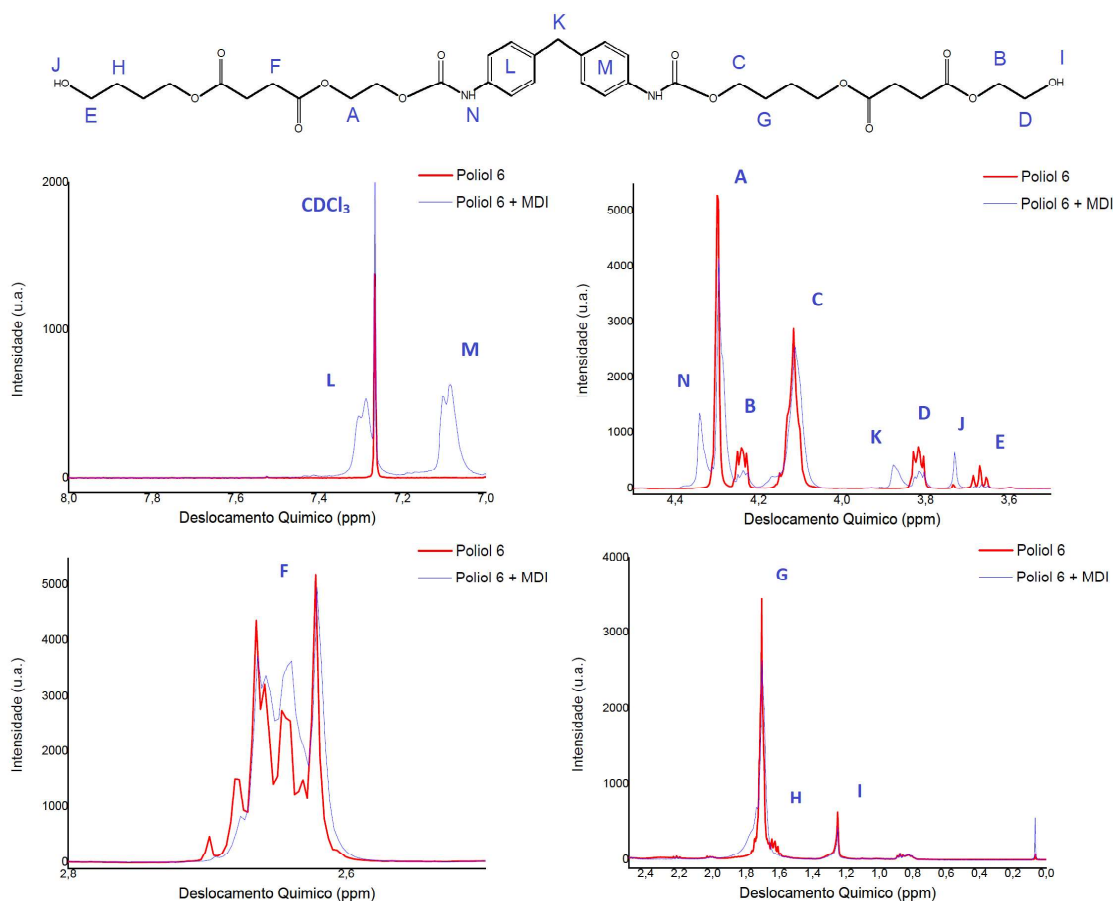


Figura 5.16: Espectros de ^1H -RMN do polioliol 6 e do produto esperado da reação 5 da Fase 2.

A molécula base esperada deste último também está apresentada, com os ti-

pos de átomos de hidrogênio nomeados. Pode-se perceber a formação dos grupos aromáticos pelos sinais observados em $\delta=7,3$ e $7,1$ ppm, marcados por "L" e "M". O átomo de hidrogênio da amina ("N") é visto próximo a $\delta=4,35$ ppm. Este hidrogênio é lábil e por este motivo pode sofrer variações, assim como os hidrogênios das hidroxilas. O grupo marcado por "K" corresponde aos átomos de hidrogênio da metila intermediária do MDI. De resto, as bandas se mantiveram as mesmas observadas no polioliol 6, que originou o produto analisado. Os trabalhos de YANG e QIU (2011), QIU *et al.* (2018), WONG e BADRI (2012) e ALSHURIEF (2006) foram usados como referência para as análises de ^1H -RMN.

A Figura 5.17 apresenta o espectro de ^{13}C -RMN destes materiais. A molécula base está inserida com a nomenclatura dos tipos de carbono presentes na estrutura. Os carbonos marcados por "L", "M", "N" e "K" são vistos nas faixas características de $\delta=120$ a 140 ppm. O carbono "J" foi identificado próximo a $\delta=41$ ppm. Um dos principais grupos esperados, o carbono do grupo esteramida, marcado por "O", pode ser observado em $\delta=152$ ppm. Este átomo de carbono reforça o resultado do FTIR quanto à formação dos grupos amidas que compõem a ligação uretânica. Os trabalhos de YANG e QIU (2011), DELIDES *et al.* (1981) e ALSHURIEF (2006) foram usados como referência para as análises de ^{13}C -RMN.

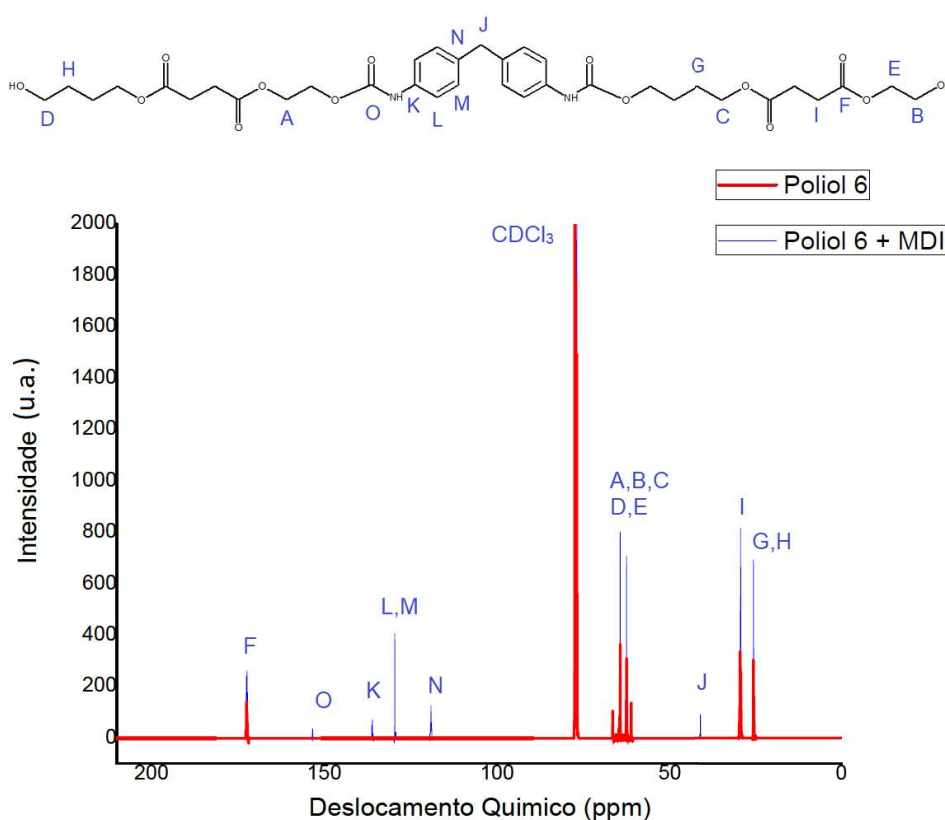


Figura 5.17: RMN C^{13} comparativo para a reação 5 e o polioliol 6 na faixa de 220 a 0 ppm.

Foi concluído que a técnica de RMN corroborou a incorporação dos grupos sugeridos pela técnica de FTIR. Conclui-se então que as reações analisadas ocorreram de forma adequada.

5.2.4 Resultados de GPC e DSC

As análises de GPC e DSC também são importantes para compreender o comportamento de como as reações progrediram. Os gráficos de GPC e DSC obtidos estão reportados nos Apêndices I e J. Os valores de massa molar e T_g foram obtidos para as reações expostas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Valores de massa molar média e T_g para os produtos obtidos das reações 1 a 11 da Fase 2.

Produto	M_n	M_w	T_g (°C)
Éster	1193	2873	-53,62
Poliol 6	2415	5327	-49,92
Reação 1	3169	5694	-43,11
Reação 2	2822	6034	-35,01
Reação 3	1982	5955	-36,68
Reação 4*	4570	10321	-21,68
Reação 5	6325	10942	-20,15
Reação 6	6121	12310	-23,76
Reação 7	-	-	18,14
Reação 8	-	-	-1,21
Reação 9	-	-	5,26
Reação 10	5672	11563	-27,05
Reação 11	5734	10745	-28,36

* Fração solúvel em HFIP

- Material não dissolveu

O aumento do teor de agente de cura adicionado proporcionou aumento nas massas molares dos produtos analisados. As reações conduzidas com proporção molar de alimentação [NCO:OH] 2:1 possuíram as maiores massas molares, comprovando o aumento de viscosidade observado na Seção 5.2.1. No caso do MDI líquido, na reação 4, atingiu-se mais rapidamente o ponto de gel, quando ocorre a reticulação do material. Esse fato reforça o indicativo de que houve um subdimensionamento dos grupos hidroxila terminais do polioliol utilizado, pois o mesmo não ocorreu na reação 1.

Na reação 4, a T_g da fração solúvel em HFIP do produto obtido foi similar à T_g dos produtos das reações 5 e 6, indicando que a reticulação deste material foi pequena. Os produtos reticulados não foram analisados por GPC porque não dissolveram no solvente. É possível verificar que os produtos das reações 7, 8 e 9 apresentaram um valor de T_g muito maior que os demais, por conta do aumento

da reticulação. Nas reações de extensão de cadeia com o BD, os produtos apresentaram menores massas molares e menor T_g , confirmando a baixa eficiência do BD observada por conta do possível subdimensionamento dos grupos hidroxilas terminais do polioliol utilizado. A relação entre massas molares e T_g s está ilustrada na Figura 5.18. Foi observado que os produtos das reações conduzidas com proporções molares [NCO:OH] 1:1 e 2:1 estiveram agrupados.

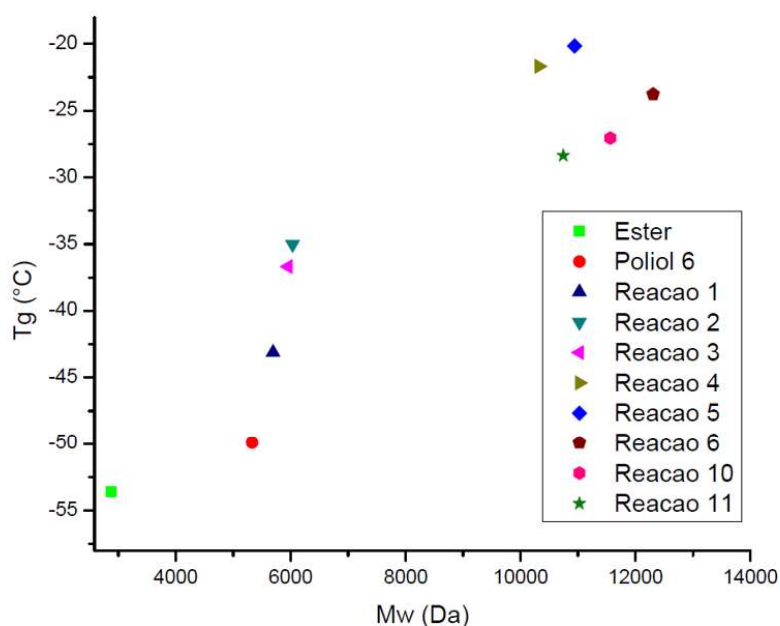


Figura 5.18: Relação entre valores de M_w e T_g para os polímeros obtidos nas reações 1 a 11 da Fase 2.

As temperaturas de transição vítrea dos produtos obtidos foram altas quando comparadas às dos produtos à base de PBLH, que estão na faixa de -80 °C, como mostrado nas Tabelas 5.5, 5.6 e 5.7. No entanto, aplicações mais específicas como em motores de foguete para mísseis táticos não exigem uma temperatura de transição vítrea tão baixa (YANG *et al.*, 2000). Outras aplicações possíveis seriam a de foguetes de assistência para a decolagem de aeronaves, de tampas de ejeção e de cintos de propulsão pessoal, bem como lançamentos de foguetes de curto alcance, sistemas de propulsão híbridos e alguns veículos de órbita de lançamento para transferência espacial (STACER e HUSBAND, 1991; SUTTON, 2014).

A reticulação pela adição do glicerol foi possível até mesmo com os menores teores de agente de reticulação analisados. Este fato configura um resultado muito interessante para o planejamento de reações subsequentes. O uso do PBLH resultou em produtos com T_g s extremamente baixas, como apresentado na Tabela 5.7, como descrito na literatura (CLEMENTE *et al.*, 2014; ROCHA *et al.*, 2013). As mesmas proporções utilizadas com o PBLH mostram que este último proporciona

um produto com uma T_g cerca de 40 a 60 °C menor que os resultados de reações envolvendo o PBES.

Tabela 5.6: Valores de massa molar média e T_g para os produtos das reações com glicerol na Fase 2.

Produto	M_n	M_w	T_g (°C)
Reação 12	-	-	-9,40
Reação 13	-	-	-16,51
Reação 14	-	-	-22,46

Tabela 5.7: Valores de massa molar média e T_g para os produtos das reações de PBLH na Fase 2.

Produto	M_n	M_w	T_g (°C)
Reação 15	-	-	-80,31
Reação 16	-	-	-78,24
Reação 17	-	-	-79,02

5.2.5 Resultados de TGA e DTA

As análises de TGA e de DTA foram feitas para o éster obtida na Fase 1, para o polioliol 6, obtido na Fase 1, para o produto da reação 3 da Fase 2 e para o produto da reação 6 da Fase 2. Foi utilizada uma forma comparativa de fazer as análises, como apresentado nas Figuras 5.19 e 5.20.

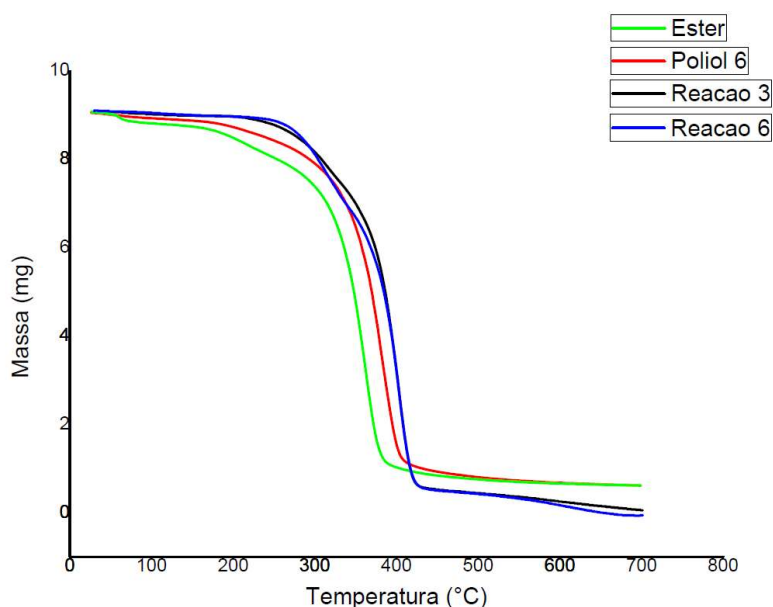


Figura 5.19: Termogramas de TGA do éster da Fase 1, do polioliol 6, da Fase 1 e dos produtos das reações 3 e 6 da Fase 2.

Pode-se perceber que a estabilidade térmica do material aumenta após a etapa de transesterificação, por conta do aumento de cadeia, uma vez que a perda de massa ocorre mais rapidamente para o éster. Para os demais produtos, há leve aumento de estabilidade após a reação com o agente de cura. As temperaturas de decomposição mais acentuadas para o éster e para o polioliol 6 são de cerca de 380 °C e 410 °C, enquanto para os produtos das reações 3 e 6, são de 425 °C.

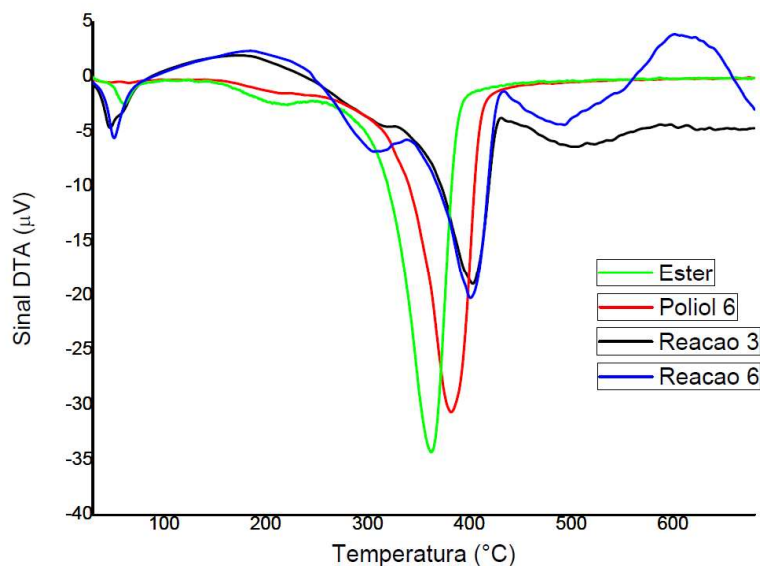


Figura 5.20: Termogramas de DTA do éster da Fase 1, do polioliol 6, da Fase 1 e dos produtos das reações 3 e 6 da Fase 2.

5.3 Discussões sobre os resultados da Fase 2

Baseado nos resultados apresentados, conclui-se que as reações de cura evoluíram para formar os poliuretanos esperados, com a obtenção de produtos pastosos, elastoméricos e rígidos. As análises de FTIR e GPC permitiram a conclusão de que houve subdimensionamento nos grupos hidroxilas terminais do polioliol 6, utilizado como base para as reações 1 a 11 desta fase. Como é desejado que se obtenha um material elastomérico sólido com a menor T_g possível, aponta-se que os dois melhores candidatos seriam os produtos da reação 4 e da reação 12, pois essas reações formaram os melhores elastômeros. Analisando o aumento absoluto da temperatura de transição vítrea para estes dois materiais, observa-se que durante a reação 4, a T_g do produto subiu cerca de 27,7 °C, enquanto durante a reação 12, a T_g do produto se elevou em cerca de 15 °C. Este resultado indica que o uso do glicerol forneceu um desempenho melhor. Já foi avaliado que reações com o TDI permitem um uso mais seguro, com maior tempo de mistura, sem promover reticulação instantânea do material. Por este motivo, reações com o TDI e 0,5% $m_{\text{glicerol}}/m_{\text{polioliol}}$ serão adotadas para a fase subsequente de reação.

Capítulo 6

Sínteses e Resultados da Fase 3

6.1 Teste de Carga Sólida

Antes de planejar a síntese do propelente, foi analisada a capacidade de carregamento de sólidos para o PBES. É necessário saber se o polioliol utilizado como matriz plástica tem uma boa capacidade de carregamento, pois essa característica é primordial para se compor uma massa coesa e homogênea. Para isto, foram confeccionadas amostras de acordo com as quantidades dispostas na Tabela 6.1. Todos os valores listados representam porcentagens mássicas.

Tabela 6.1: Amostras ensaiadas para teste de carga sólida.

Amostra	Poliol 3 (Binder)	Perclorato de Amônio (Oxidante)	Alumínio em pó (Aux. Balístico)
1	50%	50%	0%
2	45%	55%	0%
3	40%	60%	0%
4	32%	68%	0%
5	30%	64%	6%
6	28%	60%	12%

As amostras foram preparadas em uma única batelada, sendo recolhidas com adição gradual do PA para as amostras 1 a 4 e posterior adição gradual de alumínio em pó para as amostras 5 e 6. As proporções foram escolhidas de forma empírica. Começou-se com um carregamento de 50% de massa de PA e, ao verificar boa homogeneização, aumentou-se a quantidade de sólidos até o limite de uma formulação proposta por DELUCA *et al.* (2010). A batelada foi preparada aquecendo-se o polioliol a 80 °C e vertendo cerca de 50 g do material em um farinógrafo. Foi então adicionada gradualmente a quantidade de PA, fazendo a mistura por cerca de 30 minutos antes de recolher cada amostra e acrescentar a nova quantidade de PA. Após recolher as amostras 1 a 4, o alumínio em pó foi adicionado

gradualmente da mesma forma. O processo de misturação foi feito como ilustrado na Figura 6.1. Foi verificado que mesmo para a amostra 6, carregada com 72% de carga sólida, o material se manteve fluido na temperatura de processo e aparentou estar bem misturado, configurando um resultado satisfatório.



Figura 6.1: Ilustração do preparo das amostras nos testes de carga sólida.

6.1.1 Análise Reométrica das Amostras

A análise de reologia do fundido foi realizada no reômetro para as amostras 4, 5 e 6. Os testes foram realizados em uma temperatura de 80 °C, para permitir que o produto estivesse fluido. É necessário garantir que todas as cadeias do polioli estejam fundidas para absorver bem a carga. Os resultados estão dispostos na Figura 6.2.

Pode ser percebido um comportamento muito irregular para taxas de cisalhamento superiores a 10 s⁻¹ para as amostras carregadas. Este comportamento é justificado pela tendência de escorregamento das partículas nas rotações elevadas, principalmente nas amostras carregadas com alumínio. Nota-se que a adição da carga aumentou em muito a viscosidade da mistura em relação à do polioli, ultrapassando mil vezes o seu valor inicial. No entanto, os valores obtidos ainda estão dentro dos limites recomendados por STACER e HUSBAND (1991) para a fabricação de propelentes, o que configura um resultado bom.

6.1.2 Calor de Explosão e de Combustão das Amostras

As análises energéticas foram realizadas de acordo com o esquema da Figura 6.3. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.2.

Foi possível realizar a queima de todas as amostras com teor de perclorato acima de 60%. As amostras 1, 2 e 3 não levaram a uma queima estável quando

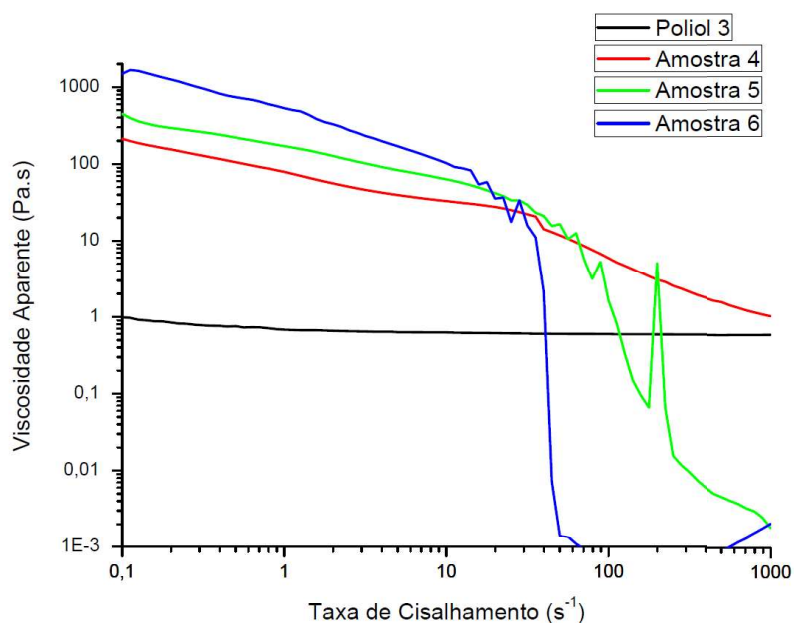


Figura 6.2: Viscosidades aparentes a 80 °C do poliol 3 e de amostras carregadas na Fase 3.

Tabela 6.2: Calores de combustão e de explosão de amostras carregadas na Fase 3.

Amostra	Calor de Combustão (cal g ⁻¹)	Calor de Explosão (cal g ⁻¹)
1	Queima instável	Não Queimou
2	Queima instável	Não Queimou
3	Queima instável	Não Queimou
4	2135	1031
5	2383	1104
6	2896	1293

sujeitos a atmosfera oxidante e não queimaram em atmosfera inerte. No entanto, as formulações 4, 5 e 6 resultaram em bons resultados de queima. ARAÚJO *et al.* (2019) reportaram uma amostra composta por 70% de AP e 30% de PES que possui 2.207 cal/g de calor de combustão e 1.150 de calor de explosão. Comparando com a amostra 4, composta por 68% de AP, 32% de PBES e 0% de Al, formulação muito parecida, percebe-se que foram obtidos valores muito próximos de calor de reação. ARAÚJO *et al.* (2019) ainda reportaram propelentes comerciais preparados com PBLH que possuem calores de combustão na faixa de 2.633 a 3014 cal/g, valores inferiores ou próximos ao obtido para a amostra 6. A mesma amostra 6 apresentou também alto calor de explosão, podendo ser considerado um propelente energético, segundo FREM (2018).

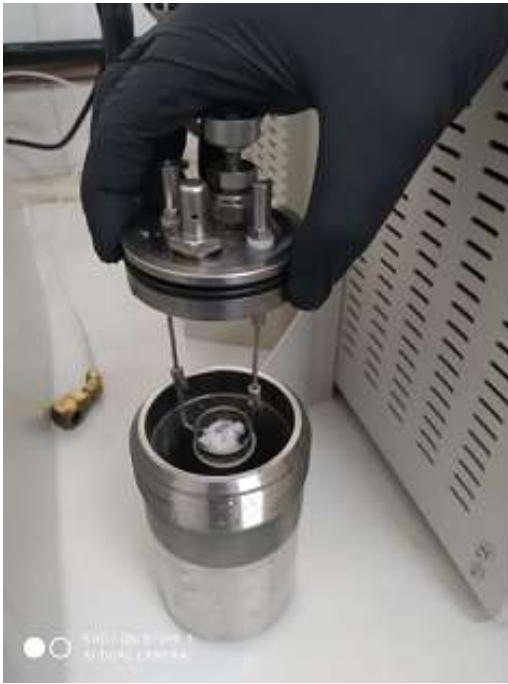


Figura 6.3: Preparação do teste de queima e produto final queimado na amostra 6 da Fase 3.

6.1.3 Análises de TGA das Amostras

As estabilidades térmicas das amostras 4, 5 e 6 também foram analisadas e os resultados estão dispostos na Figura 6.4. Como esperado, as amostras apresentaram rampas de degradação similares, com aumento do teor de cinzas com o aumento da carga sólida. O evento de decomposição do PBES se iniciou na faixa de 250 °C, enquanto que a do PA se iniciou em 300 °C. A massa residual das amostras aumentou com o teor de alumínio devido à formação de Al_2O_3 . Neste caso, quanto maior foi o teor alumínio, maior foi o teor de sólido residual.

6.1.4 Discussões Preliminares

As misturas formadas durante os ensaios apresentados na Fase 3 encorajam fortemente a continuação das sínteses, uma vez que bons resultados de carregamento de sólidos, viscosidades aceitáveis, ótimos calores de combustão e de explosão e bons resultados de estabilidade térmica foram obtidos.

6.2 Sínteses dos Propelentes

Para sintetizar os propelentes, foi preparada uma nova carga de PBES 50%/50%, chamado de poliol 7 (PBES₇). As propriedades obtidas para este material estão listadas na Tabela 6.3 e são muito parecidas com as do poliol 6.

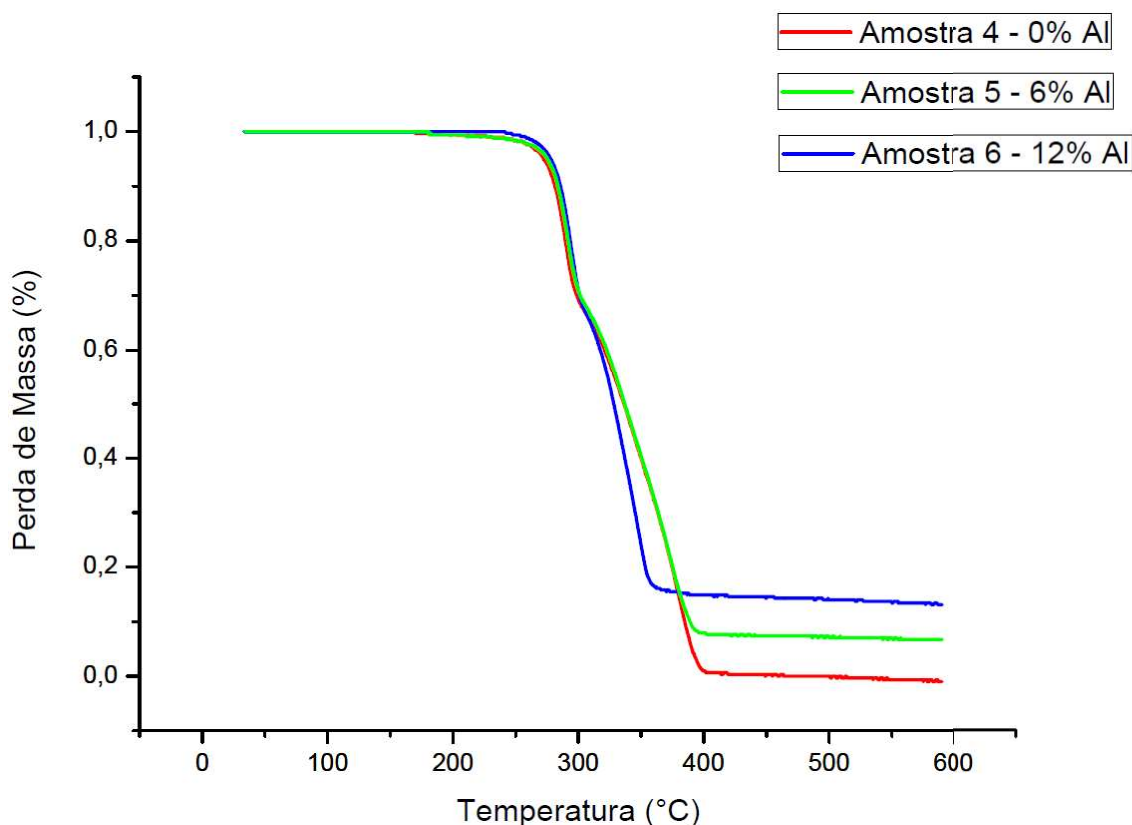


Figura 6.4: TGA das amostras 4, 5 e 6.

Tabela 6.3: Propriedades dos polímeros sintetizados para a Fase 3.

Produto	Composição (m/m)	M_n (Da)	M_w (Da)	T_g (°C)	Viscosidade (Pa.s) 80°C e 1s ⁻¹
Poliol 7	50%PBS/50%PES	2639	3638	-47,18	0,36
Éster 7	50%PBS/50%PES	781	1605	-60,03	0,10

6.2.1 Formulação das Sínteses dos Propelentes

Foram realizadas três sínteses de propelentes, duas com PBES e uma com PBLH para fins de comparação. As formulações estão dispostas na Tabela 6.4. A formulação foi calculada para seguir a proporção de 28% de matriz plástica, 60% de oxidante e 12% de auxiliar balístico. Na composição da matriz plástica, foi utilizada uma composição em que o plastificante representa 25% da massa da matriz plástica, enquanto que o agente de reticulação corresponde a 0,05%. O poliol compõe todo o restante da massa. A escolha da alimentação de proporção molar [NCO:OH] 1:1 e uso de TDI como agente de cura e de glicerol como agente de reticulação se deu pelos motivos explicados na Seção 5.3.

Tabela 6.4: Formulação dos propelentes sintetizados na Fase 3.

Propelente	Poliol	Plast.	Ag.Ret.	Oxidante	Aux. Bal.	Ag. Cura
1	PBES ₇ 22,28 g	Éster ₇ 5,58 g	Glicerol 0,14 g	PA 60 g	Al 12 g	TDI 1:1
2	PBES ₇ 27,86 g	-	Glicerol 0,14 g	PA 60 g	Al 12 g	TDI 1:1
3	PBLH 22,42 g	DOA 5,58 g	-	PA 60 g	Al 12 g	TDI 1:1

- não utilizado

6.2.2 Balanço de Oxigênio

Segundo JAIN (1987), o balanço de oxigênio de um material pode ser expresso por intermédio de uma variável ϕ , definida como a razão entre a soma molar das substâncias oxidantes e a soma molar das substâncias combustíveis. Com base nessa análise, $\phi=1$ significa que o balanço de oxigênio é neutro, $\phi<1$ representa que o balanço é negativo e que falta oxigênio e $\phi>1$, indica balanço positivo e excesso de oxigênio. Para o propelente produzido com 60% de PA, 28% de PBES e 12% de alumínio em pó, o BO corresponde a $\phi = 0,605$; portanto, falta oxigênio, sendo necessário complementar o meio de combustão com oxigênio atmosférico. Comparativamente, para 60% de PA, 28% de PBLH e 12% de alumínio em pó, o BO calculado equivale a $\phi = 0,316$. Esta informação corrobora o fato de que um polioliol do tipo poliéster contribui positivamente para o balanço de oxigênio, diminuindo a necessidade de uso de oxidante na formulação. Essa pode ser uma vantagem expressiva para algumas aplicações.

Formulações comerciais contendo 68% de PA e 14% de PBLH e 18% de alumínio apresentam um valor de $\phi = 0,525$. A formulação de um propelente composto por PBES que leva ao valor de $\phi = 1$ para uma quantidade fixa de 12% de alumínio deve conter 77% de PA e 11% de PBES. Se PBLH fosse utilizado para se obter $\phi = 1$, a formulação necessária deveria conter 82,5% de PA e 5,5% de PBLH e 12% de alumínio. Portanto, o propelente baseado em PBES demanda uma quantidade menor de oxidante que uma formulação baseada em PBLH.

6.2.3 Etapas de Síntese

Estas sínteses da Fase 3 do trabalho foram divididas em três etapas:

- Etapa 1: Adição de carga sólida
- Etapa 2: Adição de agente de cura
- Etapa 3: Cura

Antes de realizar cada uma das sínteses, o polioli original foi seco em balão de vidro rotativo imerso em um banho a 80 °C por pelo menos três horas. Este balão de vidro estava acoplado a um sistema de vácuo. Na Etapa 1, aqueceu-se o polioli a 80 °C e despejou-se o material fundido no farinógrafo, já aquecido a 60 °C. O acréscimo de PA foi realizado de forma semelhante à feita nos testes de carga sólida. A alimentação ocorreu de forma manual, tal como na Figura 6.1. Neste caso, após 15 minutos de agitação, adicionou-se o alumínio em pó, misturando o meio por 1 hora e 15 minutos. O material foi então recolhido para um béquer de plástico e levado imediatamente para a Etapa 2. O béquer de plástico foi fixado por meio de uma garra em um béquer de vidro contendo água a 60 °C para o banho maria. Esperou-se atingir o equilíbrio térmico e testou-se a fluidez da mistura com um bastão de vidro, que seria utilizado para fazer a misturação. A quantidade de agente de cura a ser utilizada, já previamente pesada, foi então lentamente adicionada manualmente à mistura, mantendo a misturação manual. A adição levou cerca de 2 minutos enquanto a misturação durou 5 minutos. A reação se deu conforme o esquema da Figura 6.5. Após o tempo de reação, o material foi rapidamente colocado em um molde de borracha para formar corpos de provas para ensaios mecânicos.



Figura 6.5: Ilustração esquemática da Etapa 2 da fase 3.

Na Etapa 3, o material coletado da reação foi colocado para curar em uma estufa de recirculação a 60 °C por sete dias. O propelente 1 foi colocado inicialmente no molde, como ilustrado na Figura 6.6. No entanto, após um dia de cura, o corpo de prova estava deformado e estufado. Após os 7 dias, foi possível perceber que os propelentes 1 e 2 apresentaram uma consistência claramente macia e elastomérica, como mostrado na 6.7. No entanto, estufaram e apresentaram diversas falhas, indicando que as etapas de processamento e moldagem precisam ser aperfeiçoadas, para melhorar as propriedades mecânicas. Por este motivo, não foi realizado

qualquer ensaio mecânico.



Figura 6.6: Propelentes à base de PBES₇ da Fase 3 acondicionados nos moldes antes da cura.



Figura 6.7: Propelentes à base de PBES₇ da Fase 3 após 7 dias de cura nos moldes.

6.3 Resultados das Sínteses dos Propelentes

6.3.1 Análise Reométrica dos Propelentes

As viscosidades aparentes a 80 °C estão mostradas na Figura 6.8 como função da taxa de cisalhamento. A análise foi feita com os propelentes após a Etapa 1; ou seja, após a mistura e antes da reação de cura. Como era de se esperar, a viscosidade cresceu bastante após misturar a carga sólida. O uso do éster como plastificante levou a um resultado muito interessante, reduzindo em cerca de 25%

a viscosidade do propelente. A viscosidade obtida com o plastificante está dentro dos valores estabelecidos por STACER e HUSBAND (1991) como aceitáveis.

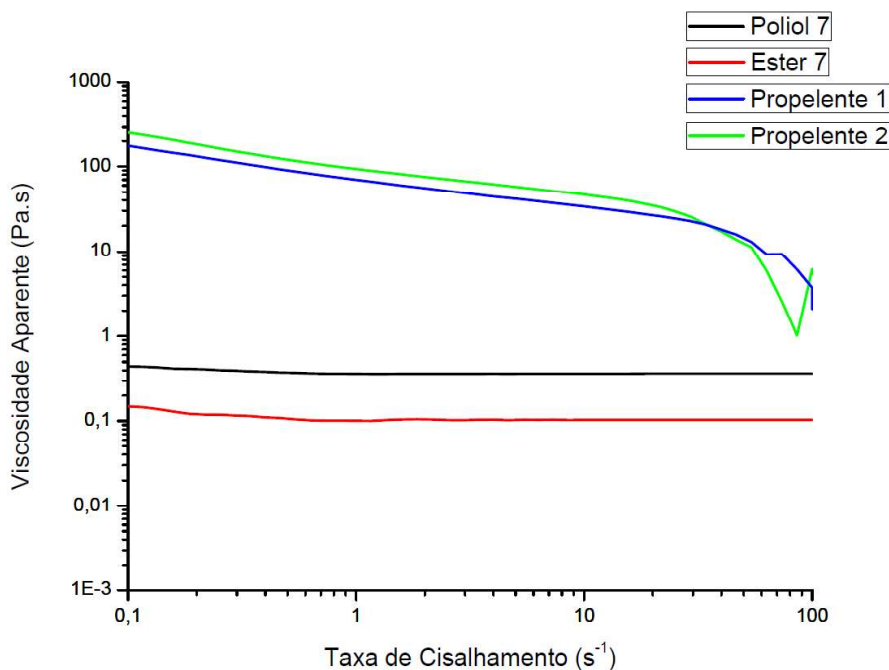


Figura 6.8: Viscosidade aparente dos propelentes misturados.

6.3.2 Resultados de DSC dos Propelentes

Para os propelentes finais, foram realizadas análises de DSC, para medir T_g dos produtos formados. Os valores obtidos estão mostrados na Tabela 6.5 e nos gráficos mostrados no Apêndice K.

Tabela 6.5: Resultados de DSC para as amostras dos propelentes sintetizados.

Propelente	T_g (°C)
1	-17,21
2	-10,75
3	<-80

É possível observar que os valores de T_g para os propelentes 1 e 2, à base de PBES, são muito maiores que o valor para o propelente 3, à base de PBLH, reforçando os resultados e as discussões apresentadas na Seção 5.2.4.

6.3.3 Calor de Combustão e Calor de Explosão dos Propelentes

Foram analisados os calores de combustão e explosão dos produtos finais. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6: Resultados de calorimetria para os propelentes finais.

Propelente	Calor de Combustão (cal g ⁻¹)	Calor de Explosão (cal g ⁻¹)
1	2965	1301
2	2712	1195
3	2695	1519

É possível observar que os valores de calorimetria para os produtos preparados à base de PBES₇ foram similares com os obtidos na Seção 6.1.2, onde o polioli utilizado foi o PBES₃. É possível também perceber que o acréscimo do éster apresentou contribuição positiva para os valores energéticos. Com relação ao PBLH utilizado, os valores obtidos estão também na mesma ordem de grandeza, embora o PBLH apresente um calor de explosão superior e um calor de combustão inferior.

6.4 Discussões sobre os resultados da Fase 3

Conclui-se dos resultados obtidos na Fase 3 do presente trabalho que os propelentes sintetizados à base de PBES apresentaram ótimos resultados para uso na área de sistemas de propulsão. A capacidade de carregamento de sólidos superior a 70%, juntamente com viscosidades aparentes inferiores a 100 kPA.s nas condições de análise ilustram que o produto possui excelente processabilidade. O tempo de agitação utilizado foi suficiente para desencadear as reações de cura sem prejudicar a fluidez do material para a moldagem. A análise de balanço de oxigênio reforça que o uso de poliésteres diminui a quantidade de oxidante requerido para uma combustão completa e as análises de TGA reforçam a estabilidade térmica. Os calores de combustão superiores a 2.712 cal/g e calores de explosão superiores a 1.195 cal/g obtidos apontam que o propelente é de fato energético.

Capítulo 7

Conclusões

7.1 Conclusão

O presente trabalho abordou a produção de polímeros sustentáveis com uso em propelentes. Foram realizadas reações para obter copolímeros poliésteres hidroxilados a partir de monômeros renováveis para uso como *binder* e plastificante. Foram realizadas sínteses de policondensação nas etapas de esterificação e transesterificação. Diversas reações de cura foram realizadas e foram produzidos os poliuretanos para identificar as melhores condições experimentais para produzir propelentes. Os propelentes foram produzidos sob a melhor condição avaliada e foram analisados em termos de propriedades e aplicações.

Para a fase 1 das reações, as técnicas de caracterização comprovaram a formação do copolímero PBES, de origem natural, como desejado. Ao contrário do que tinha sido previsto por CAO *et al.* (2002), a copolimerização afetou o comportamento tanto de T_g quanto de T_m . Análises de reologia do fundido para os polímeros apontaram viscosidades em faixas aceitáveis de utilização para uso como matriz plástica. A utilização do éster oriundo da esterificação da Fase 1 como plastificante reduziu consideravelmente a viscosidade do polioliol, além de ter apresentado boa compatibilidade e permitido ganho na processabilidade. Evidenciou-se então uma relação entre massas molares médias, viscosidades, temperaturas de transição vítrea e temperaturas de fusão, como esperado. No entanto, a composição dos copolímeros acrescentou um grau adicional de liberdade à análise. Para quantificar melhor a importância deste último parâmetro, sugere-se realizar reações em que todos os materiais possuam a mesma massa molar.

Para a Fase 2 do trabalho, curas para aumento de massa molar dos produtos foram realizadas com sucesso. Em geral, foram obtidos materiais pastosos, elastoméricos e rígidos. O parâmetro mais importante para realizar um bom controle das reações de cura é a razão $[NCO]/[OH]$. A reticulação foi observada mesmo

utilizando-se reagentes com funcionalidade 2 ou menos, o que pode ser atribuído a reações paralelas com a umidade, tidas como responsáveis por este fenômeno. Gráficos de FTIR e RMN indicaram claramente a evolução das reações com a incorporação dos grupos desejados. O uso do glicerol como agente de reticulação foi bem sucedido, promovendo a reticulação desejada e formando um elastômero com estabilidade dimensional. Os resultados de DSC apontam uma temperatura de transição vítrea ainda alta para os elastômeros de PBES em relação aos de PBLH. No entanto, a literatura relata aplicações de propelentes em motores de foguetes para mísseis táticos e estratégicos de longo alcance, além de propulsão híbrida nessa faixa de valores de T_g , o que configura um resultado satisfatório. Foi observada boa estabilidade térmica para os produtos formados nas reações.

Na Fase 3 do trabalho, os propelentes elastoméricos com matriz plástica composta por produtos oriundos de materiais renováveis planejados puderam ser obtidos. Testes de carga sólida indicaram boa compatibilidade do polioliol 6 com a carga sólida, mesmo para cargas acima de 70%. Estes valores configuram um ótimo resultado, de acordo com a literatura, e puderam ser validados por cálculos de balanço de oxigênio. A reologia mostrou que a viscosidade se encontra em uma faixa aceitável, como estipulado por STACER e HUSBAND (1991), para a mistura e moldagem do propelente. Foi possível realizar uma boa queima das amostras com teor de perclorato de amônio acima de 60%. Elas apresentaram altos calores de combustão e de explosão, com valores similares aos das misturas com PBLH. Testes de estabilidade térmica das amostras também apresentaram resultados satisfatórios para uso como propelente. Os resultados de DSC obtidos nesta fase corroboram os valores relativamente altos de T_g em relação ao PBLH, mas não são impeditivos para muitas aplicações.

Finaliza-se então dizendo que os resultados obtidos ao longo das sínteses encorajam o uso dos produtos naturais estudados como propelentes. Imagina-se uma contribuição significativa para o meio ambiente pela sinergia com o ciclo do carbono e emissão de gás carbônico. Além disso, o fato de produzir um poliéster polioliol com um alto número de átomos de oxigênio ligados à sua cadeia, diminuindo a necessidade de oxidantes que liberam vapores tóxicos para o meio oferecem uma projeção otimista e motivacional para o prosseguimento dos estudos nessa área.

7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

O presente trabalho contribuiu para a pesquisa de produção de propelentes à base de matérias-primas sustentáveis. A linha de pesquisa do ácido succínico tem um potencial de crescimento muito grande e modificações nos reagentes estudados

podem ser realizadas. No trabalho, foram relatadas algumas condições que possibilitaram a melhoria de processabilidade dos processos de produção. No entanto, alguns resultados como a temperatura de transição vítrea podem ser melhorados em trabalhos futuros. Sob esta ótica, as sugestões de pesquisas futuras são:

- Melhorias nos processos de extensão de cadeia, para viabilizar o aumento do tamanho das cadeias carbônicas poliméricas entre os intervalos de ligações uretânicas.

- Estudos do uso de matérias-primas com cadeias maiores, como por exemplo, o ácido adípico. É importante ressaltar que este material pode ser produzido a partir do ácido succínico, reforçando a coerência da ideia.

- Estudos do uso de matérias-primas com cadeias maiores, como por exemplo, o hexanodiol, que podem garantir uma temperatura de transição vítrea mais baixa.

- Estudos do uso de matérias-primas com cadeias maiores, como por exemplo, o PEG-500 (polímero de polietilenoglicol). O uso de um polímero hidroxilado de massa molar relativamente alta como álcool pode provocar um aumento nos segmentos flexíveis, melhorando propriedades mecânicas.

- Estudo de modificações estruturais na cadeia polimérica pela substituição do 1,4-Butanodiol pelo 1,3-Butanodiol, para estudo da influência de uma possível ramificação na cadeia.

- Estudo de formação de poliéteres para serem usados com matriz plástica, pois os mesmos poderiam contribuir para o abaixamento de T_g mantendo o alto teor átomos de oxigênio.

- Sugere-se ainda aumentar o número de monômeros. É possível que um copolímero dos monômeros de etilenoglicol, 1,4-butanodiol, ácido succínico e ácido

adípico obtenha propriedades estruturais interessantes.

- Estudo do uso de novas técnicas de caracterização, como por exemplo a análise por RMN de sólidos para os materiais reticulados.

- Estudo do uso de novas técnicas de caracterização, como por exemplo a análise mecânica através da confecção de corpos de provas para os propelentes sustentáveis.

Referências Bibliográficas

- AHAD, E., 2013. "United States Patent 4882395 BRANCHED HYDROXY-TERMINATED ALIPHATIC POLYETHERS". Disponível em: <<https://patents.justia.com/patent/4882395>>.
- ALIBABA, 2020a. "PBS resin polybutylene succinate biodegradable RESIN".
a. Disponível em: <https://www.alibaba.com/product-detail/Factory-PBS-PBS-resin-polybutylene-succinate_60407278117.html?spm=a2700.7724857.normalList.71.311173ceFufqMW>. Acessado em: 31/01/2020.
- ALIBABA, 2020b. "High Quality Hydroxyl terminated polybutadiene".
b. Disponível em: <https://www.alibaba.com/product-detail/High-Quality-Hydroxyl-terminated-polybutadiene-for_62016239130.html?spm=a2700.7724857.normalList.41.26d2c70fMLUdgE>. Acessado em: 31/01/2020.
- ALSHURIEF, A., 2006, *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF URETHANE – ACRYLATE GRAFT COPOLYMERS* By Abubaker Alshuiref. Dissertação de Mestrado.
- ANDRADE, J., IHA, K., ROCCO, J. A., et al., 2007, "Determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição térmica para propelentes BS e BD", *Eletica Química*, v. 32, n. 3, pp. 45–50. doi: <10.1590/s0100-46702007000300007>.
- ARAÚJO, N. A. D., 2016, *Desenvolvimento de um micropropulsor com base em propelentes poliméricos*. Dissertação de Mestrado.
- ARAÚJO, N. A. D., PINTO, J. C., CALDEIRA, A. B., et al., 2019, "Synthesis and Characterization of Binders for Propellants", *Macromolecular Symposia*, v. 383, n. 1, pp. 1–8. doi: <10.1002/masy.201800062>.
- AZIZ, A., MAMAT, R., ALI, W. K. W., et al., 2015, "Review on typical ingredients for ammonium perchlorate based solid propellant", *ARPN Journal of*

Engineering and Applied Sciences, v. 10, n. 15, pp. 6188–6191. doi: <10.4028/www.scientific.net/amm.773-774.470>.

BAI, Z., LIU, Y., SU, T., et al., 2018, “Effect of hydroxyl monomers on the Enzymatic degradation of poly(ethylene succinate), poly(butylene succinate), and poly(hexylene succinate)”, *Polymers*, v. 10, n. 1. doi: <10.3390/polym10010090>.

BECHTHOLD, I., BRETZ, K., KABASCI, S., et al., 2008, “Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources”, *Chemical Engineering & Technology*, v. 31, n. 5 (may), pp. 647–654. doi: <10.1002/ceat.200800063>. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/ceat.200800063>>.

BECKSTEAD, M. W., PUDUPPAKKAM, K., THAKRE, P., et al., 2007, “Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients”, *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 33, n. 6, pp. 497–551. doi: <10.1016/j.pecs.2007.02.003>.

BILLMEYER, F. W., 1984, *Textbook of Polymer Science*, v. 12. ISBN: 0471031968.

BRZIĆ, S. J., JELISAVAC, L. N., GALOVIĆ, J. R., et al., 2014, “Viscoelastic properties of hydroxyl-terminated poly(butadiene)-based composite rocket propellants”, *Hemijska Industrija*, v. 68, n. 4, pp. 435–443. doi: <10.2298/HEMIND130426067B>.

CANEVAROLO, V. S. J., 2006, *Ciência Dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, v. 1.

CAO, A., OKAMURA, T., NAKAYAMA, K., 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, n. 1, pp. 107–117. doi: <10.1016/S0141-3910(02)00124-6>.

CHATURVEDI, S., DAVE, P. N., 2015, “Solid propellants: AP/HTPB composite propellants”, *Arabian Journal of Chemistry*. doi: <10.1016/j.arabjc.2014.12.033>. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.033>>.

CHEN, M., CHANG, W. C., LU, H. Y., et al., 2007, “Characterization, crystallization kinetics and melting behavior of poly(ethylene succinate) copolyester containing 5 mol% trimethylene succinate”, *Polymer*, v. 48, n. 18, pp. 5408–5416. doi: <10.1016/j.polymer.2007.06.060>.

- CHENG, K.-K., ZHAO, X.-B., ZENG, J., et al., 2012, "Biotechnological production of succinic acid: current state and perspectives", *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 6, n. 3, pp. 302–318. doi: <10.1002/bbb.1327>.
- CLEMENTE, M., ROCHA, R. J., IHA, K., et al., 2014, "Development of Pre-polymer Technology in the Synthesis of a Polyurethane Binder Used in Solid Rocket Fuels", *Química Nova*, v. 37, n. 6, pp. 982–988. doi: <10.5935/0100-4042.20140154>.
- COATS, A. W., REDFERN, J. P., 1998, "Thermogravimetric analysis". In: *Polymer Synthesis and Characterization*, v. 88, Elsevier, pp. 108–119. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780126182408500228>>.
- DA SILVA, G., RUFINO, S. C., IHA, K., 2013, "Green Propellants: Oxidizers", *Journal of Aerospace Technology and Management*, v. 5, n. 2, pp. 139–144. doi: <10.5028/jatm.v5i2.229>.
- DELIDES, C., PETHRICK, R. A., CUNLIFFE, A. V., et al., 1981, "Characterization of polyurethane elastomers by ¹³C n.m.r. spectroscopy", *Polymer*, v. 22, n. 9, pp. 1205–1210. doi: <10.1016/0032-3861(81)90133-6>.
- DELUCA, L. T., MARCHESI, E., SPREAFICO, M., et al., 2010, "Aggregation versus agglomeration in metallized solid rocket propellants", *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, v. 9, n. 1, pp. 91–105. doi: <10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.v9.i1.60>.
- DIN 53240-2, 2007, *DETERMINATION OF HYDROXYL VALUE - PART 2: METHOD WITH CATALYST*. Standard, Deutsches Institut für Normung, Berlin, Alemanha, nov.
- DUTRA, L. S., 2019, *Desenvolvimento de um processo de policondensação em suspensão para produção de micropartículas biodegradáveis*. Tese de Doutorado.
- FAKIROV, S., 2005, *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomer Edited by S. Fakirov*. ISBN: 9783527309764.
- FOX, H. M., 1961. "United states patent 2,970,898 PROCESS FOR PREPARING SOLID PROPELLANT CHARGES". Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US2970898>>.
- FREM, D., 2018, "A reliable method for predicting the specific impulse of chemical propellants", *Journal of Aerospace Technology and Management*, v. 10, pp. 1–21. doi: <10.5028/jatm.v10.945>.

- GERMAN, B. J., BRANSCOME, E. C., FRITS, A. P., et al., 2000, "AN EVALUATION OF GREEN PROPELLANTS FOR AN ICBM POST-BOOST PROPULSION SYSTEM", *Aerospace Systems Design Laboratory. School of Aerospace Engineering. Georgia Institute of Technology*, p. 12. Disponível em: <https://repository.up.ac.za/bitstream/handle/2263/64096/LaPlaca_How_2018.pdf?sequence=1>.
- GRIFFITHS, P. R., DE HASETH, J. A., 2007, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, v. 42. ISBN: 9780471194040.
- HAESLER, D., BOMBELLI, V., VUILLERMOZ, P., et al., 2004, "Green Propellant Propulsion Concepts for Space Transportation and Technology Development Need", *Proceedings of the 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion*.
- HUANG, S., QI, X., ZHANG, W., et al., 2015, "Exploring Sustainable Rocket Fuels: [Imidazolyl-Amine-BH₂]⁺-Cation-Based Ionic Liquids as Replacements for Toxic Hydrazine Derivatives", *Chemistry - An Asian Journal*, v. 10, n. 12, pp. 2725–2732. doi: <10.1002/asia.201500711>.
- IONESCU, M., 2007, *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*, v. 56. ISBN: 1859575013. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pi.2159>>.
- ISO 14897:2000, 2007, *Plastics — Polyols for use in the production of polyurethane — Determination of water content*. Standard, International Organization for Standardization, Genebra, Suíça, jul.
- JAIN, S. R., 1987, "Energetics of Propellants, Fuels and Explosives; a chemical valence approach", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v. 12, n. 6, pp. 188–195. doi: <10.1002/prop.19870120603>.
- KEICHER, T., KUGLSTATTER, W., EISELE, S., et al., 2009, "Isocyanate-free curing of glycidyl azide polymer (GAP) with bis-propargyl-succinate (II)", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v. 34, n. 3, pp. 210–217. doi: <10.1002/prop.200900001>.
- KUBOTA, N., 2002, *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion 3rd*. ISBN: 9783527337767.
- KUO, K. K., SUMMERFIELD, M., 1984, *FUNDAMENTALS OF SOLID-PROPELLANT COMBUSTION*. ISBN: 0915928841.

- LEMOS, M. F., 2018, *Funcionalização de polibutadieno hidroxilado e líquido (PBLH) com azido-octano*. Tese de Doutorado.
- LEMOS, M. F., BOHN, M. A., 2016, "DMA of polyester-based polyurethane elastomers for composite rocket propellants containing different energetic plasticizers", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 131, n. 1, pp. 595–600. doi: <10.1007/s10973-016-5945-1>.
- LENGELLÉ, G., DUTERQUE, J., TRUBERT, J. F., 2002. "Combustion of Solid Propellants". Disponível em: <<https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a425264.pdf>>.
- LIBARDI, J., 2009, *Estudo do Fenômeno de Difusão de Plastificantes em Propelente Compósito Sólido à base de Polibutadieno Hidroxilado Utilizado em Motores Foguete*. Tese de Doutorado.
- LYND, L. R., WYMAN, C., LASER, M., et al., 2005, *Strategic Biorefinery Analysis : Analysis of Biorefineries*. Relatório técnico.
- MALKIN, A. Y., ISAYEV, A., 2017, *Rheology. Concepts, Methods, and Applications: Concepts, Methods, and Applications: 3rd Edition*. ISBN: 9781927885222.
- MASON, B. P., ROLAND, C. M., 2019, "Solid propellants", *Rubber Chemistry and Technology*, v. 92, n. 1, pp. 1–24. doi: <10.5254/rct.19.80456>.
- MEYER, R., KÖHLER, J., HOMBURG, A., 2007, *Explosives*. WILEY-VCH. ISBN: 9783527316564.
- MITTAL, V., 2011, *Renewable Polymers*. ISBN: 9780470938775.
- MOCHIZUKI, M., MUKAI, K., YAMADA, K., et al., 1997, "Structural effects upon enzymatic hydrolysis of poly(butylene succinate-co-ethylene succinate)s", *Macromolecules*, v. 30, n. 24, pp. 7403–7407. doi: <10.1021/ma970036k>.
- MORAIS, A. M. F. D., 2002, *Caracterização do comportamento mecânico do propelente sólido compósito como material estrutural*. Tese de Doutorado.
- NAZARE, A. N., ASTHANA, S. N., SINGH, H., 1992, "Glycidyl azide polymer (GAP) - an energetic component of advanced solid rocket propellants - a review", *Journal of Energetic Materials*, v. 10, n. 1, pp. 43–63. doi: <10.1080/07370659208018634>.

- NGHIEM, N. P., KLEFF, S., SCHWEGMANN, S., 2017, "Succinic acid: Technology development and commercialization", *Fermentation*, v. 3, n. 2, pp. 1–14. doi: <10.3390/fermentation3020026>.
- NOGUEIRA, E. D. S., 2003, *Monitoramento e controle da massa molar em sistemas de policondensação em solução*. Dissertação de Mestrado.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*, v. 58. Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 0471274003. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/047147875X.ch3>>.
- PALMA, L. C. D., 2015, *ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE POLIÉSTERES FORMADOS A PARTIR DO ÁCIDO SUCCÍNICO*. Dissertação de Mestrado.
- PANG, J., ZHENG, M., SUN, R., et al., 2015, "Catalytic conversion of cellulose biomass to ethylene glycol: Effects of inorganic impurities in biomass", *Bioresource Technology*, v. 175, pp. 424–429. doi: <10.1016/j.biortech.2014.10.076>. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.076>>.
- PASCH, H., SCHREPP, W., 2003, *MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*. ISBN: 9783642079238.
- PLASTICSEUROPE, 2019. "Plastics – the Facts 2019". Disponível em: <https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf>. Acessado em: 31/01/2020.
- PROVATAS, A., 2000, *Energetic Polymers and Plasticisers for explosive formulations*. Aeronautical and Maritime Research Laboratory.
- PUCHALSKI, M., SZPARAGA, G., BIELA, T., et al., 2018, "Molecular and supramolecular changes in polybutylene succinate (PBS) and polybutylene succinate adipate (PBSA) copolymer during degradation in various environmental conditions", *Polymers*, v. 10, n. 3, pp. 1–12. doi: <10.3390/polym10030251>.
- QIU, W. G., ZHANG, F. L., JIANG, X. B., et al., 2018, "NMR Analysis to Identify Biuret Groups in Common Polyureas", *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*, v. 36, n. 10, pp. 1150–1156. doi: <10.1007/s10118-018-2130-y>.
- RÄDER, H. J., SCLIREPP, I. K., 1998, "MALDI-TOF mass spectrometry in the analysis of synthetic polymers", *Acta Polymerica*, v. 49, n. 6,

pp. 272–293. doi: <10.1002/(sici)1521-4044(199806)49:6<272::aid-apol272>3.3.co;2-t>.

- RAHMAN, A.-U., 1986, *Nuclear Magnetic Resonance: Basic Principles*. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0096533208602799>>.
- REN, J., ZHAO, P., LIU, W., et al., 2010, “Preparation, mechanical, and thermal properties of biodegradable polyesters/poly(Lactic Acid) blends”, *Journal of Nanomaterials*, v. 2010. doi: <10.1155/2010/287082>.
- RIBEIRO, S. P., 2010, *Síntese e caracterização do poli(metil azoteto de glicidila)(GAP)*. Dissertação de Mestrado.
- ROCHA, R. J., LIMA, J. E. S., GOMES, S. R., et al., 2013, “Síntese de poliuretanos modificados por óleo de mamona empregados em materiais energéticos”, *Química Nova*, v. 36, n. 6, pp. 793–799. doi: <10.1590/S0100-40422013000600009>.
- RODRIGUEZ, F., CLAUDE COHEN, OBER, C. K., et al., 2015, *Principles of Polymer Systems*. ISBN: 9781482223798.
- RUDNIK, E., 2019, “Properties and Applications”. In: *Compostable Polymer Materials*, v. 2nd Ed., pp. 49–92. ISBN: 9781461361503.
- SACKHEIM, R. L., MASSE, R. K., 2014, “Green propulsion advancement: Challenging the maturity of monopropellant hydrazine”, *Journal of Propulsion and Power*, v. 30, n. 2, pp. 265–276. doi: <10.2514/1.B35086>.
- SALGADO, M. C. V., BELDERRAIN, M. C. N., DEVEZAS, T. C., 2018, “Space propulsion: A survey study about current and future technologies”, *Journal of Aerospace Technology and Management*, v. 10, pp. 1–23. doi: <10.5028/jatm.v10.829>.
- SCHUMANN, H.-D., THIELE, U., 1998. “United States Patent (5,744,572) Process for the acceleration of the polycondensation of polyester”. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US5744572A/en>>.
- SCIAMARELI, J., TAKAHASHI, M., TEIXEIRA, J., et al., 2002, “Propelente sólido composto polibutadiênico: I-Influência do agente de ligação”, *Química Nova*, v. 25, n. 1, pp. 107–110.
- SHARMA, A., IYER, G. R., 2012, “Resource-constrained product development: Implications for green marketing and green supply chains”, *Industrial*

- Marketing Management*, v. 41, n. 4, pp. 599–608. doi: <10.1016/j.indmarman.2012.04.007>. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indmarman.2012.04.007>>.
- SHAW, M. T., MACKNIGHT, W. J., 2005, *Introduction to polymer viscoelasticity*, v. 43. ISBN: 0471740454.
- SMITH, T. L., 1960, “Correction: Elastomeric-Binder and Mechanical-Property Requirements”, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 52, n. 11, pp. 924. doi: <10.1021/ie50611a025>.
- STACER, R. G., HUSBAND, D. M., 1991, “Molecular structure of the ideal solid propellant binder”, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v. 16, n. 4, pp. 167–176. doi: <10.1002/prop.19910160404>.
- SUTTON, G. P., 2014, *Rocket Propulsion Elements*, John Wiley & Sons. ISBN: 0321109317.
- THEN, Y. Y., IBRAHIM, N. A., ZAINUDDIN, N., et al., 2015, “Effect of 3-aminopropyltrimethoxysilane on chemically modified oil palm mesocarp fiber/poly(butylene succinate) biocomposite”, *BioResources*, v. 10, n. 2, pp. 3577–3601. doi: <10.15376/biores.10.2.3577-3601>.
- VOLD, M. J., 1949, “Differential thermal analysis”, *Analytical Chemistry*, v. 21, n. 6, pp. 683–688. doi: <10.1021/ac60030a011>.
- WATSON, E. S., O’NEILL, M. J., 1962. “US Patent 3,263,484 DIFFERENTIAL MICROCALORMETER”. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US3263484>>.
- WILHELM, C., GARDETTE, J. L., 1998, “Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: Aliphatic poly(etherurethane)s”, *Polymer*, v. 39, n. 24, pp. 5973–5980. doi: <10.1016/S0032-3861(97)10065-9>.
- WONG, C. S., BADRI, K. H., 2012, “Chemical Analyses of Palm Kernel Oil-Based Polyurethane Prepolymer”, *Materials Sciences and Applications*, v. 03, n. 02, pp. 78–86. doi: <10.4236/msa.2012.32012>.
- YANG, V., BRILL, T. B., REN, W.-Z., 2000, *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics*. ISBN: 1563474425100.
- YANG, Y., QIU, Z., 2011, “Crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(butylene succinate-co-ethylene succinate) copolyesters:

Effects of comonomer composition and crystallization temperature”, *CrystEngComm*, v. 13, n. 7, pp. 2408–2417. doi: <10.1039/c0ce00598c>.

YAU, W. W., MALONE, C. P., 1967, “An approach to diffusion theory of gel permeation chromatographic separation”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, v. 5, n. 8, pp. 663–669. doi: <10.1002/pol.1967.110050810>.

YU, T., CHANG, H. B., LAI, W. P., et al., 2011, “Computational study of esterification between succinic acid and ethylene glycol in the absence of foreign catalyst and solvent”, *Polymer Chemistry*, v. 2, n. 4, pp. 892–896. doi: <10.1039/c0py00381f>.

ZHANG, Q., NURHAYATI, CHENG, C. L., et al., 2017, “Carbon capture and utilization of fermentation CO₂: Integrated ethanol fermentation and succinic acid production as an efficient platform”, *Applied Energy*, v. 206, n. September, pp. 364–371. doi: <10.1016/j.apenergy.2017.08.193>. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.193>>.

Apêndice A

Aspectos Visuais dos Polímeros da Fase 1



Figura A.1: Aparência do polioli 1.



Figura A.2: Aparência do polioli 2.



Figura A.3: Aparência do poliól 3.



Figura A.4: Aparência do poliól 4.



Figura A.5: Aparência do poliól 5.



Figura A.6: Aparência do poliol 6.

Apêndice B

Recolhimento de Condensado na Fase 1



Figura B.1: Recolhimento de condensado na reação do poliol 1 na esterificação.

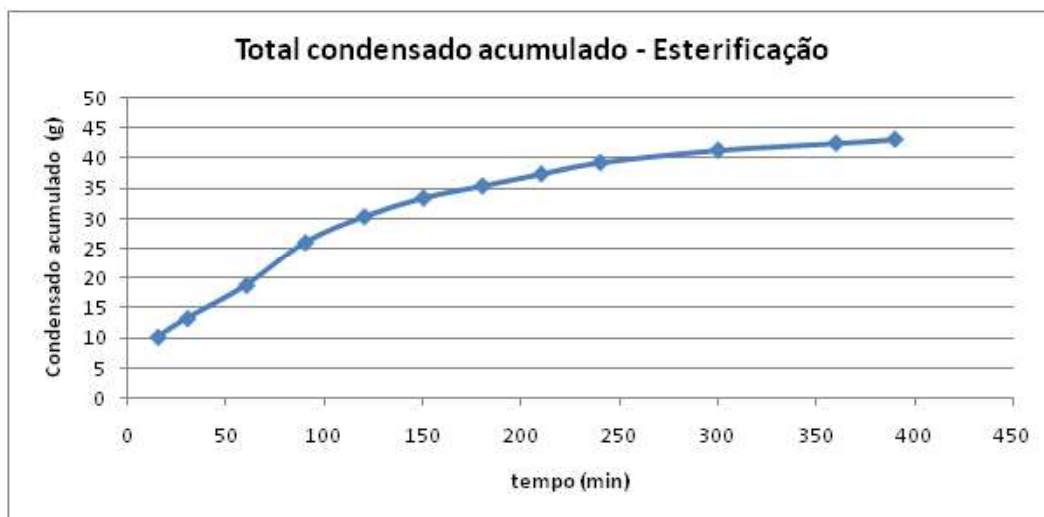


Figura B.2: Total de condensado recolhido na reação do poliol 1 na esterificação.



Figura B.3: Recolhimento de condensado na reação do poliol 1 na transesterificação.



Figura B.4: Total de condensado recolhido na reação do poliol 1 na transesterificação.



Figura B.5: Recolhimento de condensado na reação do poliol 2 na esterificação.



Figura B.6: Total de condensado recolhido na reação do poliol 2 na esterificação.

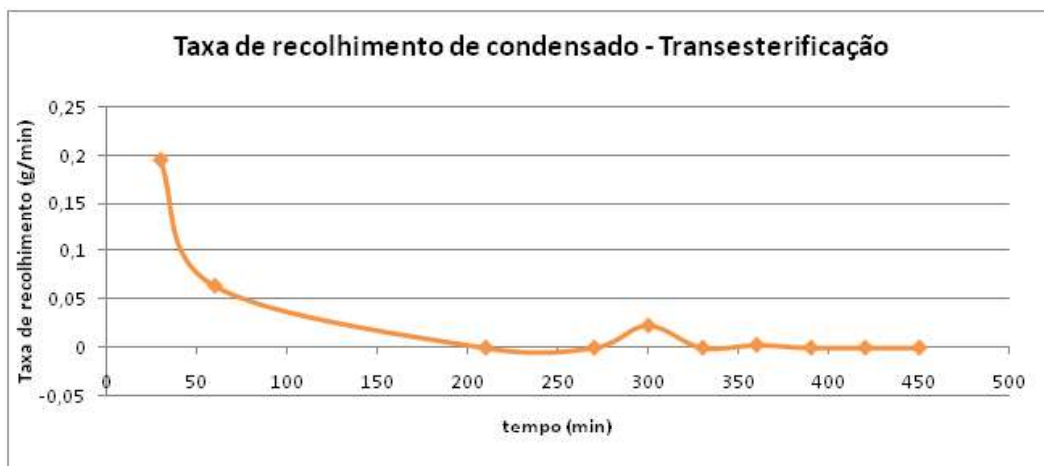


Figura B.7: Recolhimento de condensado na reação do polioli 2 na transesterificação.



Figura B.8: Total de condensado recolhido na reação do polioli 2 na transesterificação.



Figura B.9: Recolhimento de condensado na reação do polioli 3 na esterificação.



Figura B.10: Total de condensado recolhido na reação do poliol 3 na esterificação.

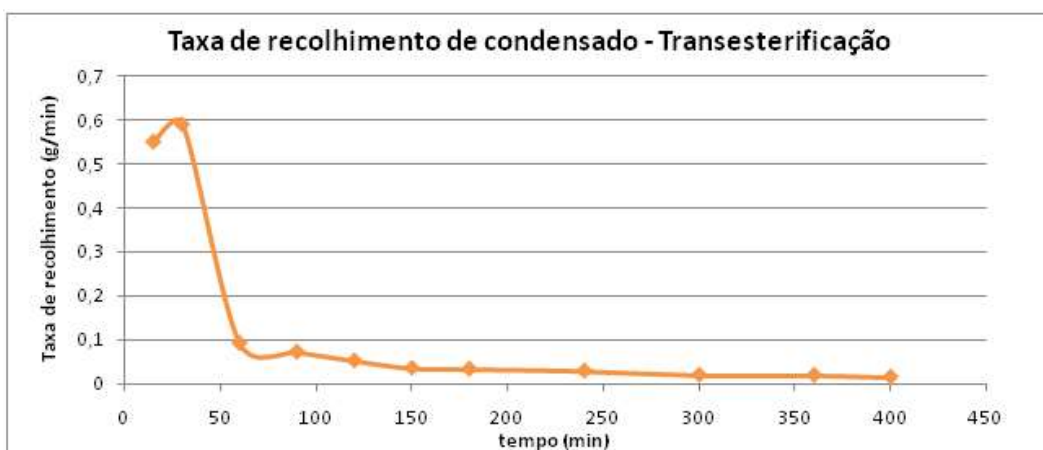


Figura B.11: Recolhimento de condensado na reação do poliol 3 na transesterificação.

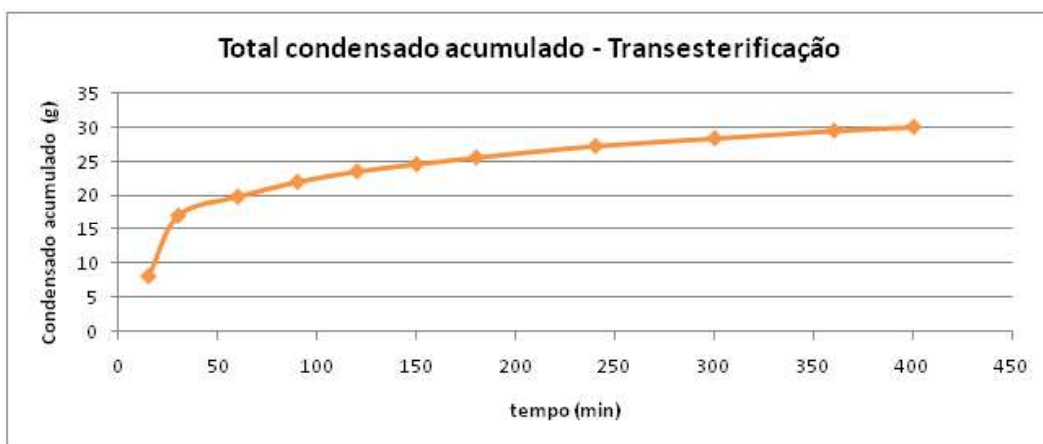


Figura B.12: Total de condensado recolhido na reação do poliol 3 na transesterificação.



Figura B.13: Recolhimento de condensado na reação do poliol 4 na esterificação.



Figura B.14: Total de condensado recolhido na reação do poliol 4 na esterificação.

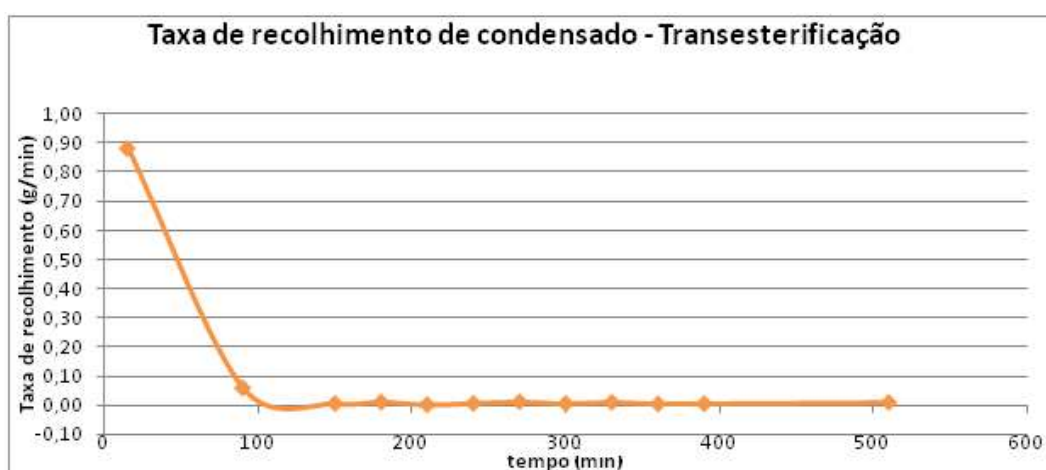


Figura B.15: Recolhimento de condensado na reação do poliol 4 na transesterificação.

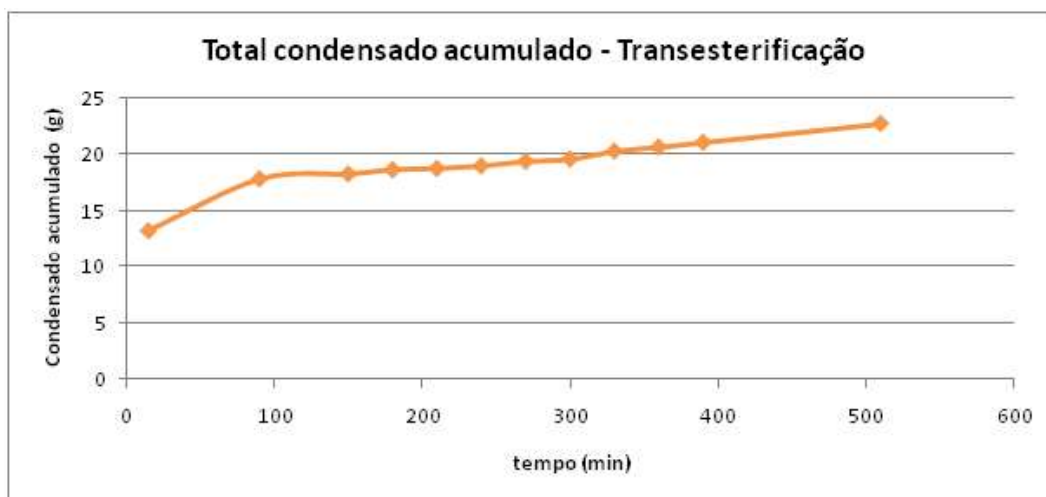


Figura B.16: Total de condensado recolhido na reação do poliol 4 na transesterificação.



Figura B.17: Recolhimento de condensado na reação do poliol 5 na esterificação.



Figura B.18: Total de condensado recolhido na reação do poliol 5 na esterificação.

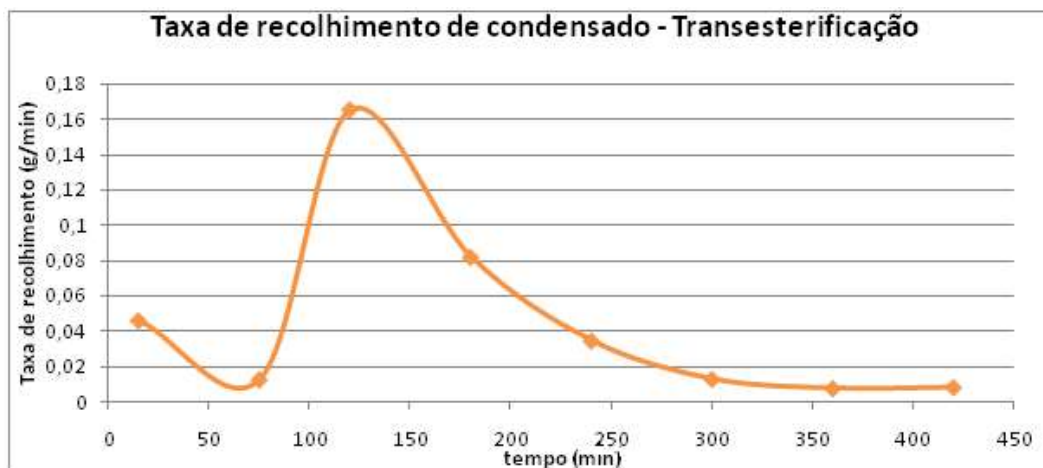


Figura B.19: Recolhimento de condensado na reação do poliol 5 na transesterificação.



Figura B.20: Total de condensado recolhido na reação do poliol 5 na transesterificação.



Figura B.21: Recolhimento de condensado na reação do poliol 6 na esterificação.

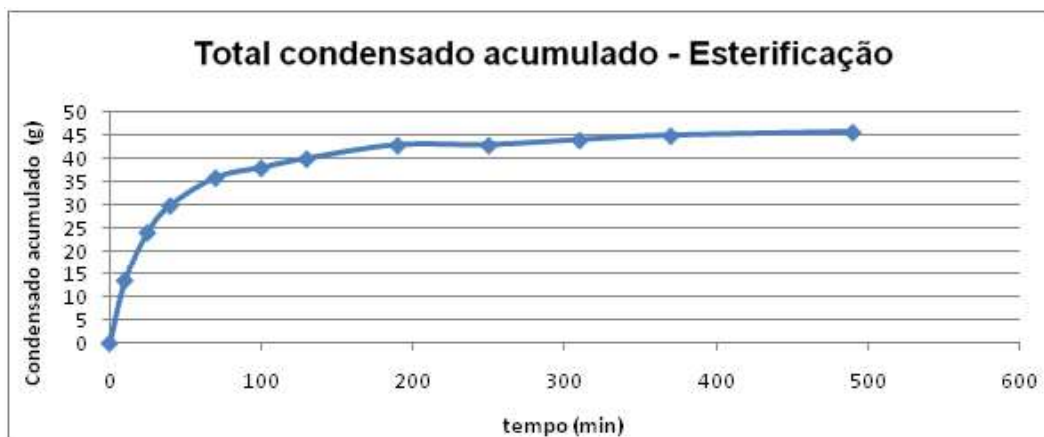


Figura B.22: Total de condensado recolhido na reação do poliol 6 na esterificação.



Figura B.23: Recolhimento de condensado na reação do poliol 6 na transesterificação.

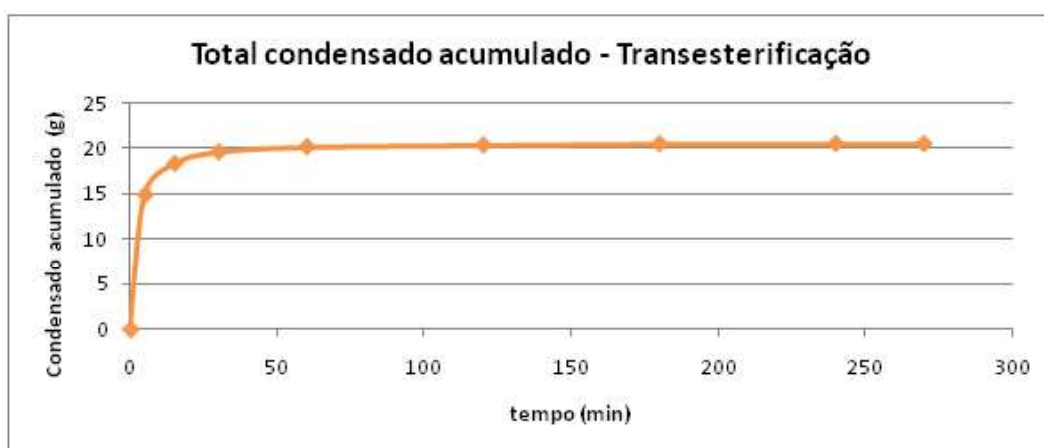


Figura B.24: Total de condensado recolhido na reação do poliol 6 na transesterificação.

Apêndice C

MALDI-TOF dos Polímeros da Fase 1

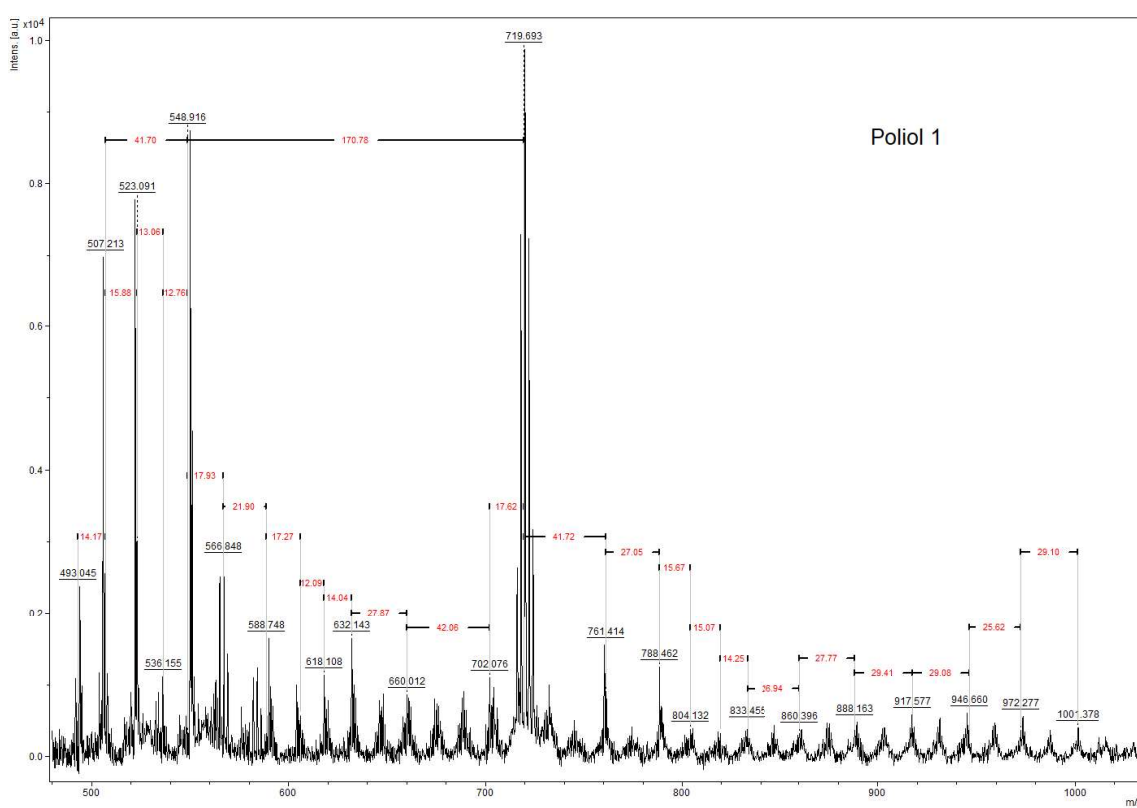


Figura C.1: Diagrama MALDI-TOF do poliol 1 de 400 a 1200 m/z.

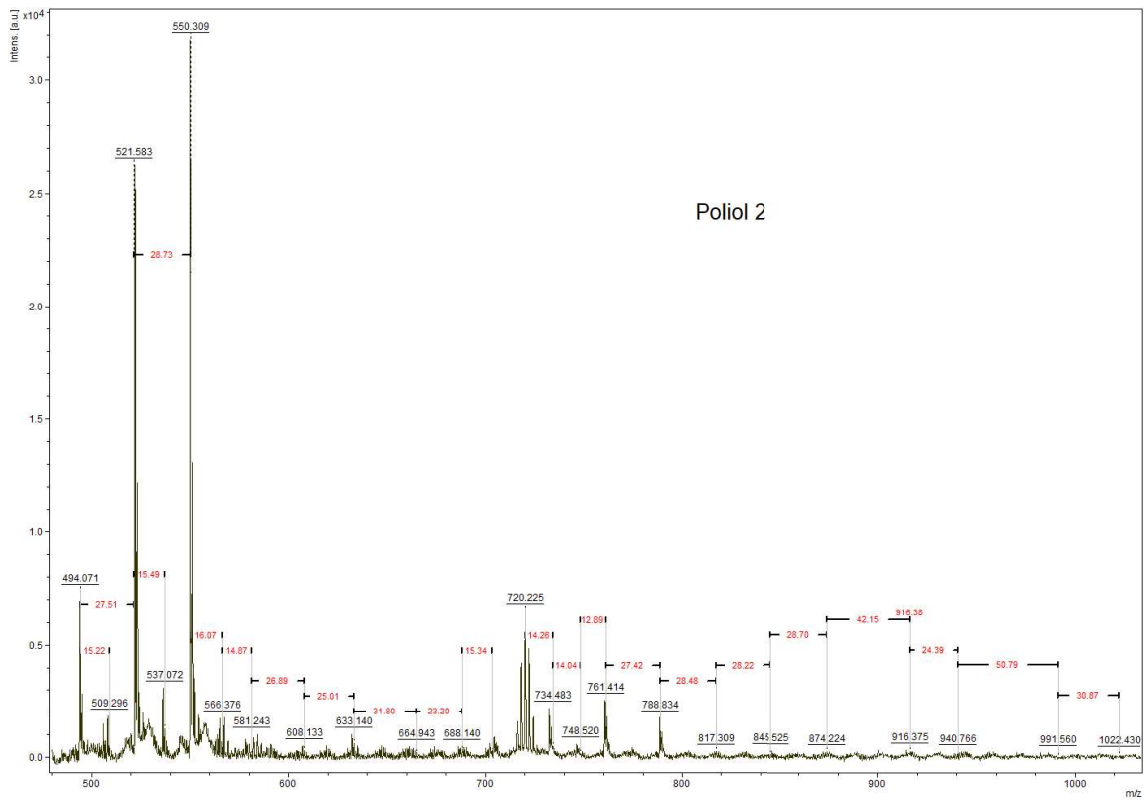


Figura C.2: Diagrama MALDI-TOF do poliol 2 de 400 a 1200 m/z.

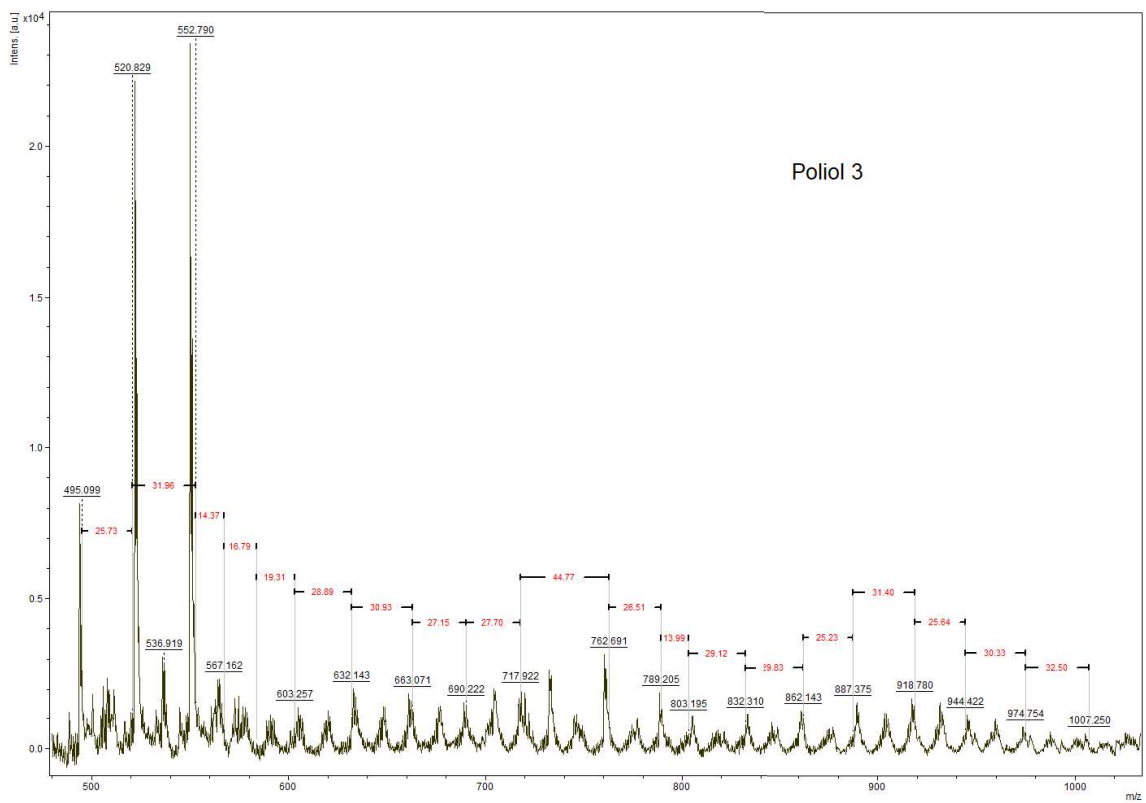


Figura C.3: Diagrama MALDI-TOF do poliol 3 de 400 a 1200 m/z.

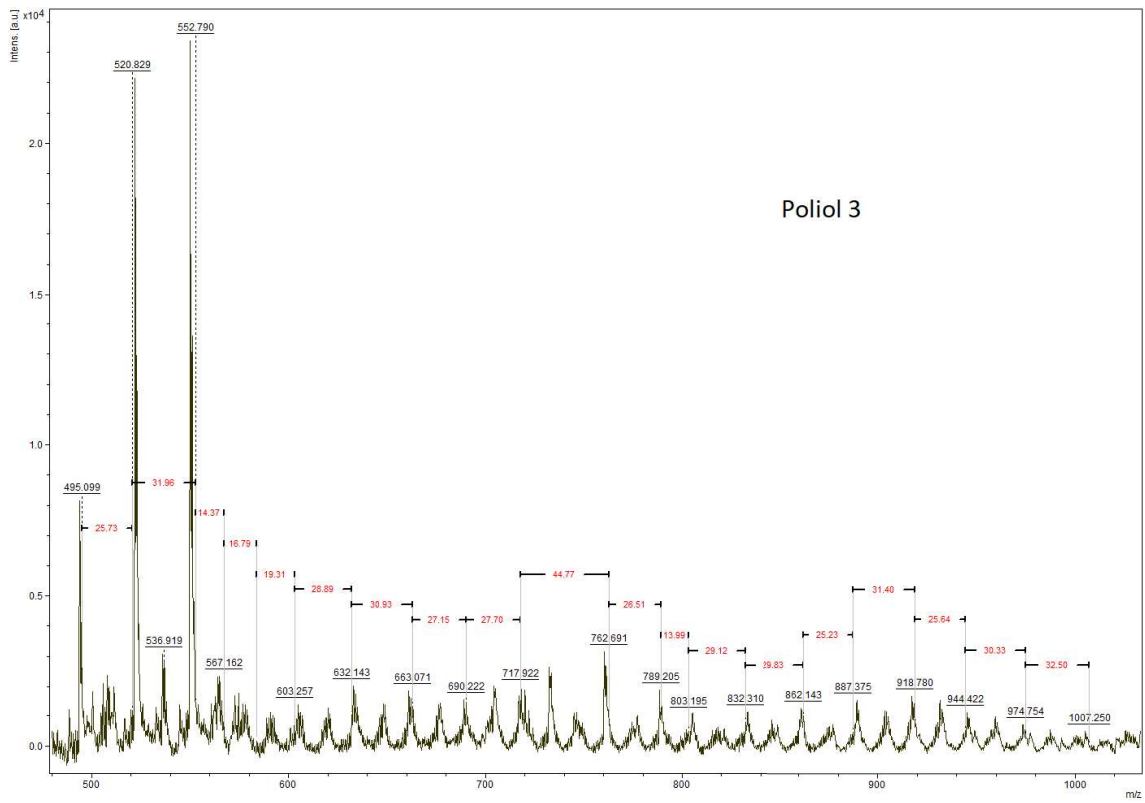


Figura C.4: Diagrama MALDI-TOF do poliol 3 de 400 a 1200 m/z.

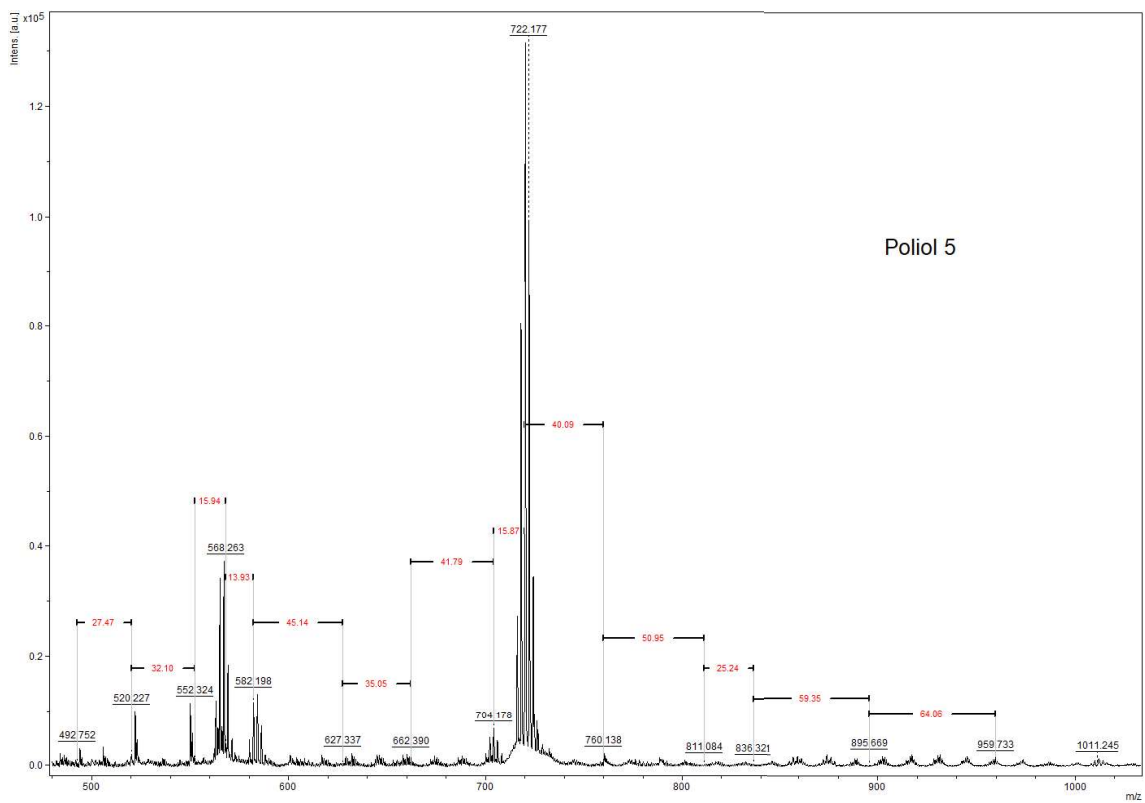


Figura C.5: Diagrama MALDI-TOF do poliol 5 de 400 a 1200 m/z.

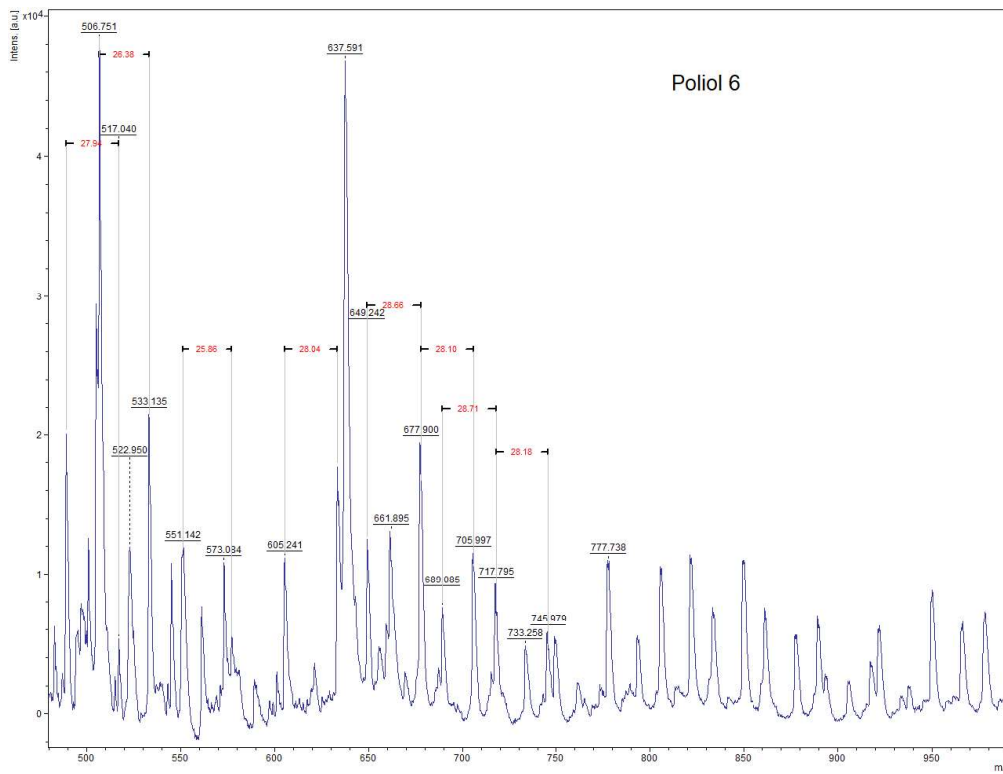


Figura C.6: Diagrama MALDI-TOF do poliol 6 de 400 a 1200 m/z.

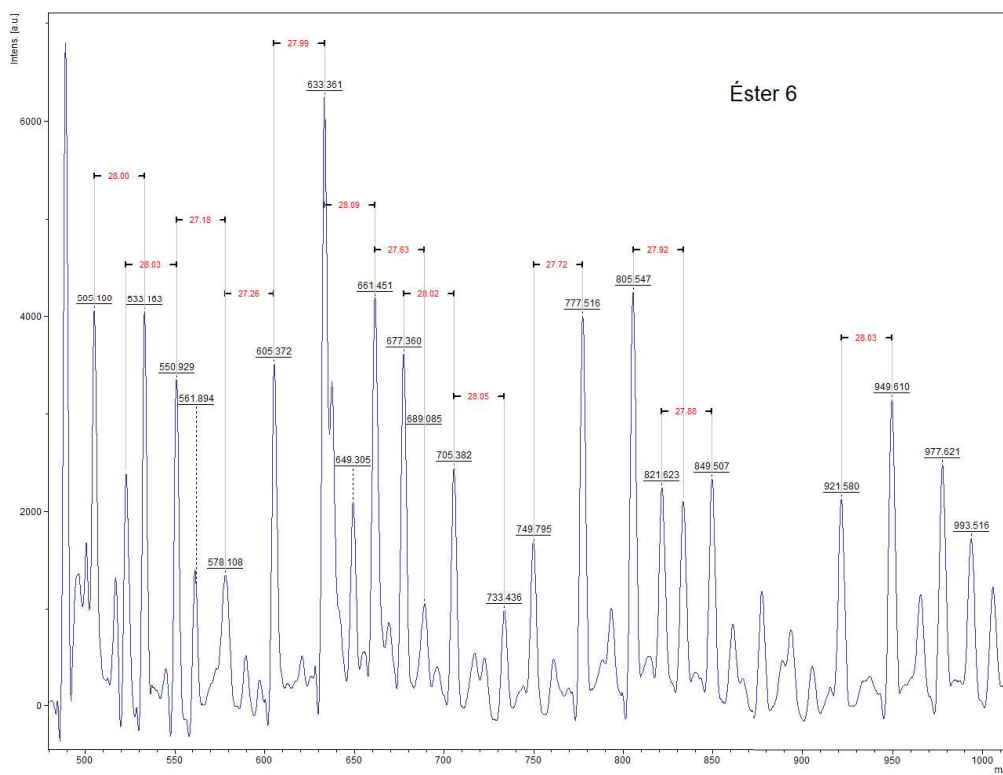


Figura C.7: Diagrama MALDI-TOF do éster 6 de 400 a 1200 m/z.

Apêndice D

FTIR e RMN dos Polímeros da Fase 1

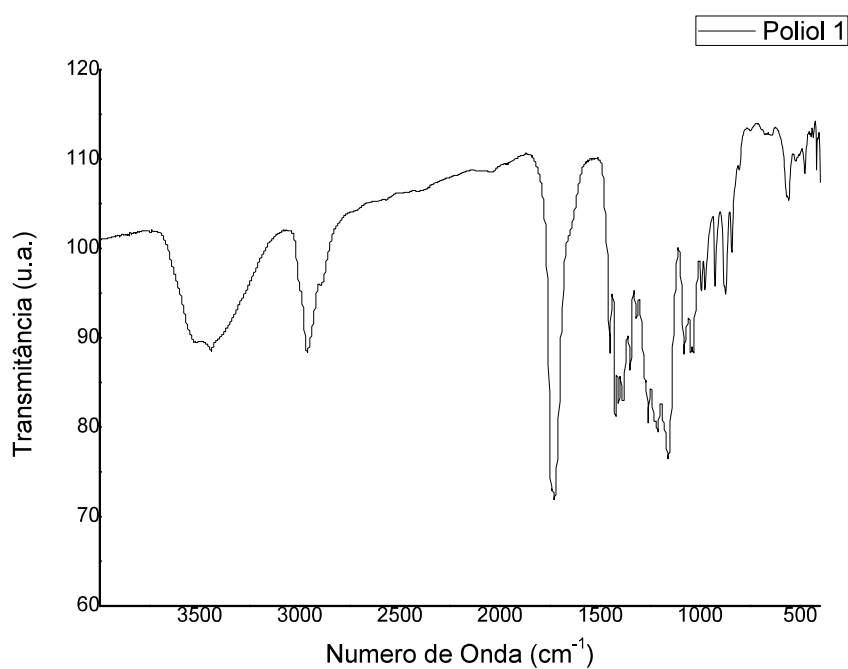


Figura D.1: Espectro de FTIR do poliol 1.

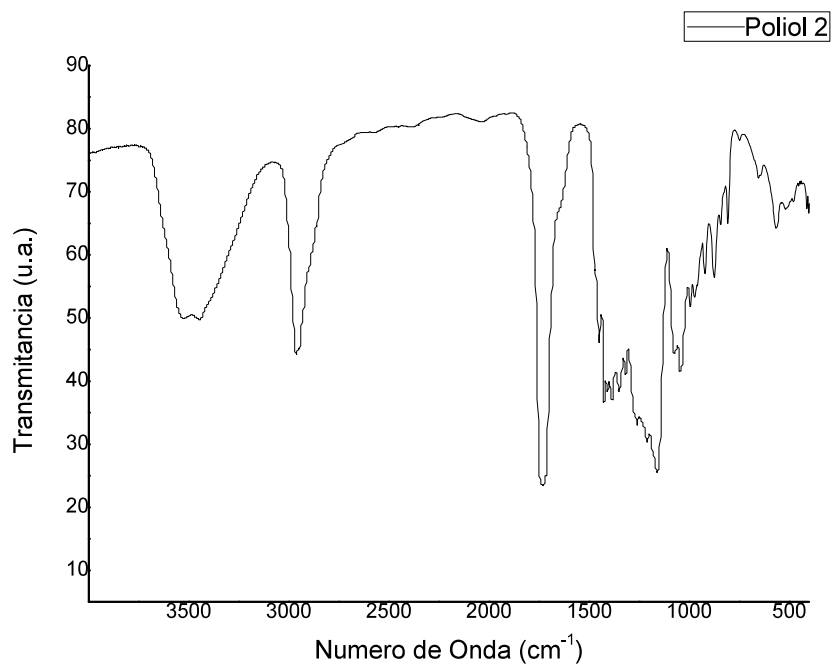


Figura D.2: Espectro de FTIR do poliol 2.

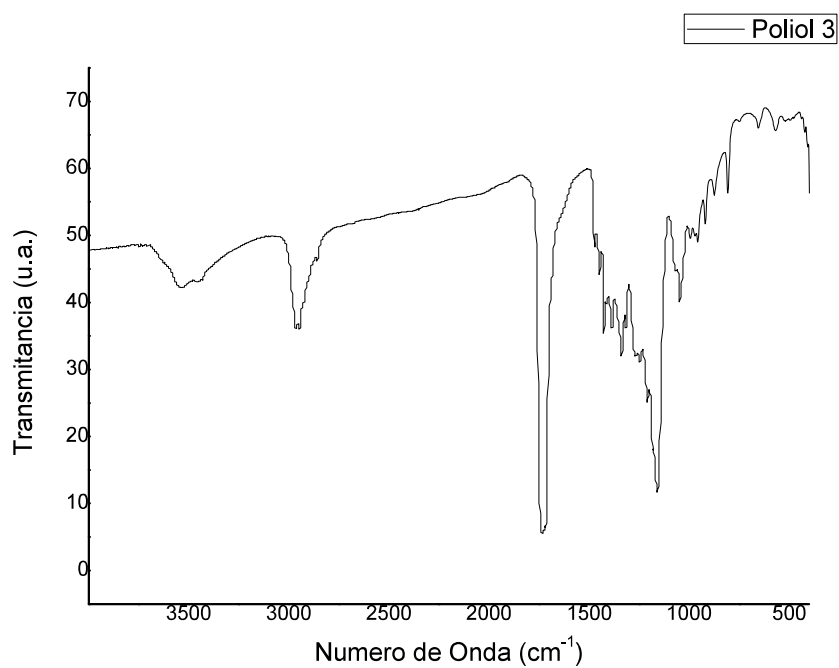


Figura D.3: Espectro de FTIR do poliol 3.

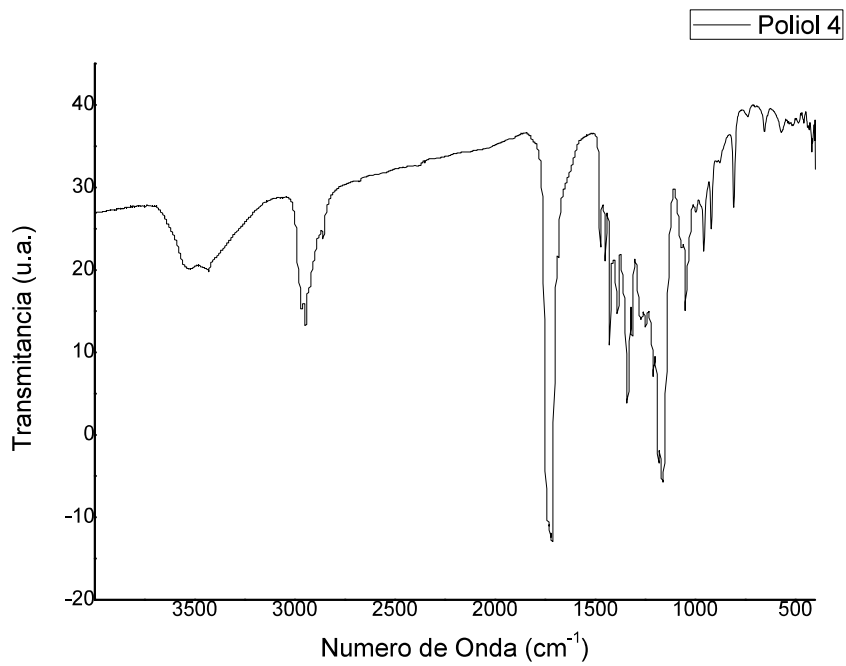


Figura D.4: Espectro de FTIR do poliol 4.

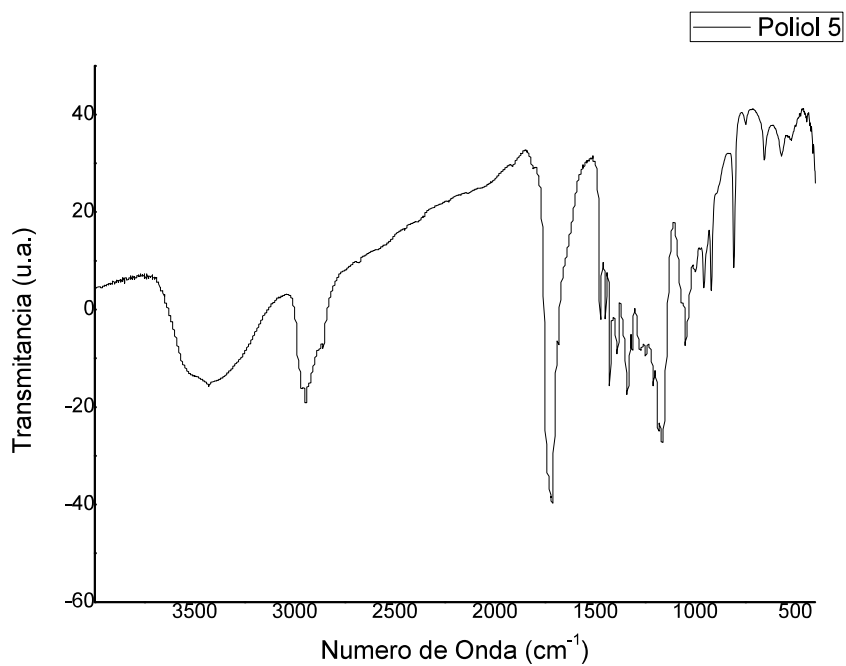


Figura D.5: Espectro de FTIR do poliol 5.

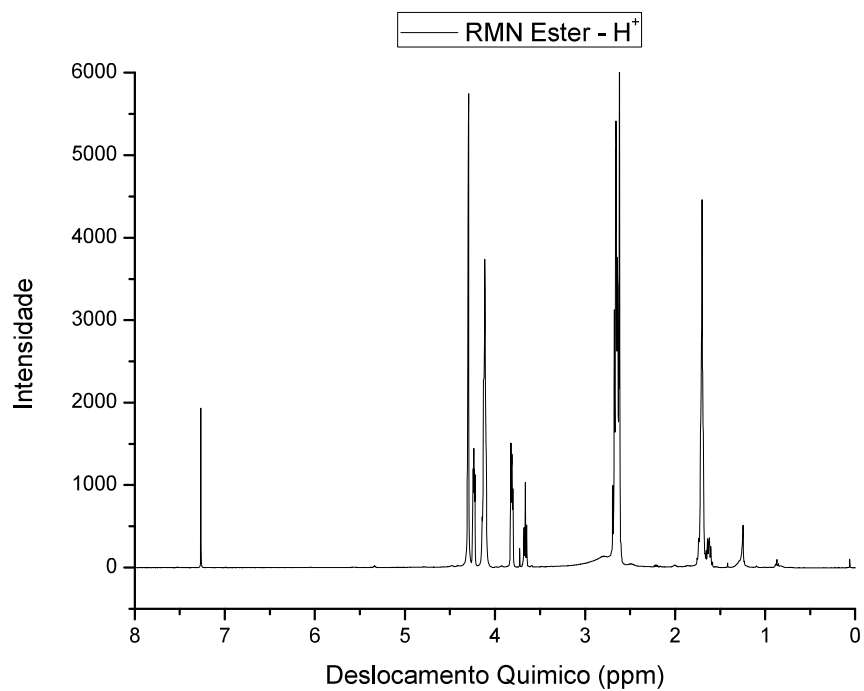


Figura D.6: Espectro de ^1H -RMN do éster 6.

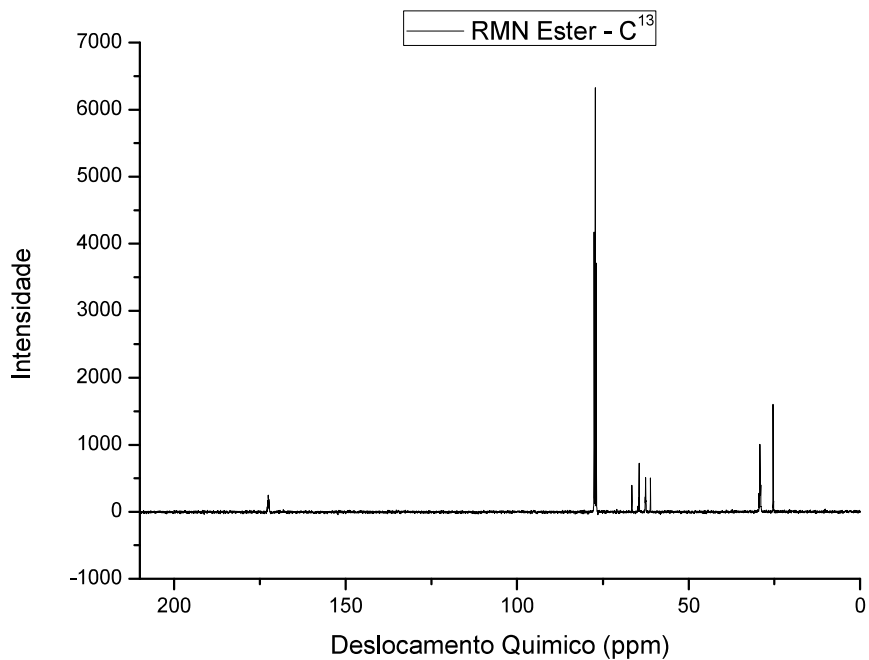


Figura D.7: Espectro de ^{13}C -RMN do éster 6.

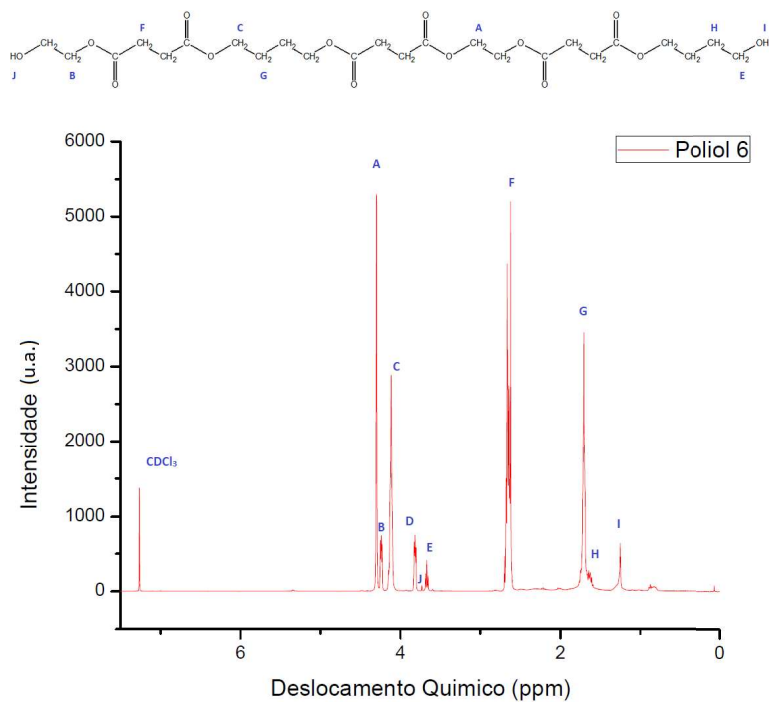


Figura D.8: Espectro de ¹H-RMN do poliol 6.

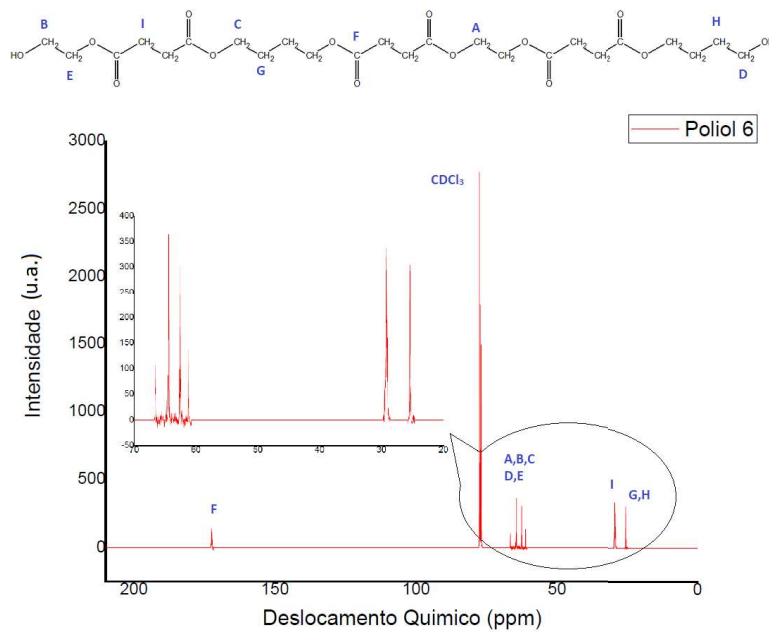


Figura D.9: Espectro de ¹³C-RMN do poliol 6.

Apêndice E

GPC dos Polímeros da Fase 1

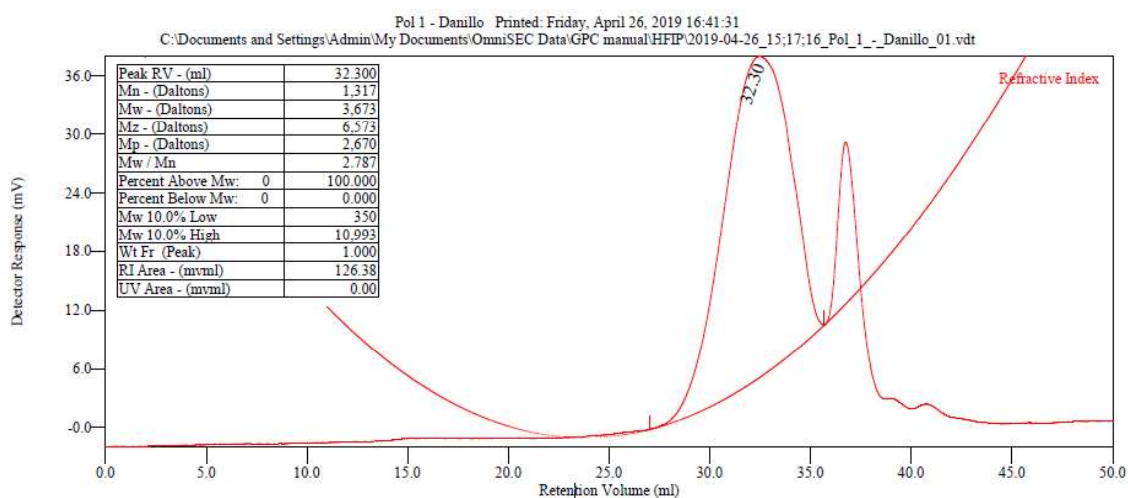


Figura E.1: Análise de GPC do poli 1.

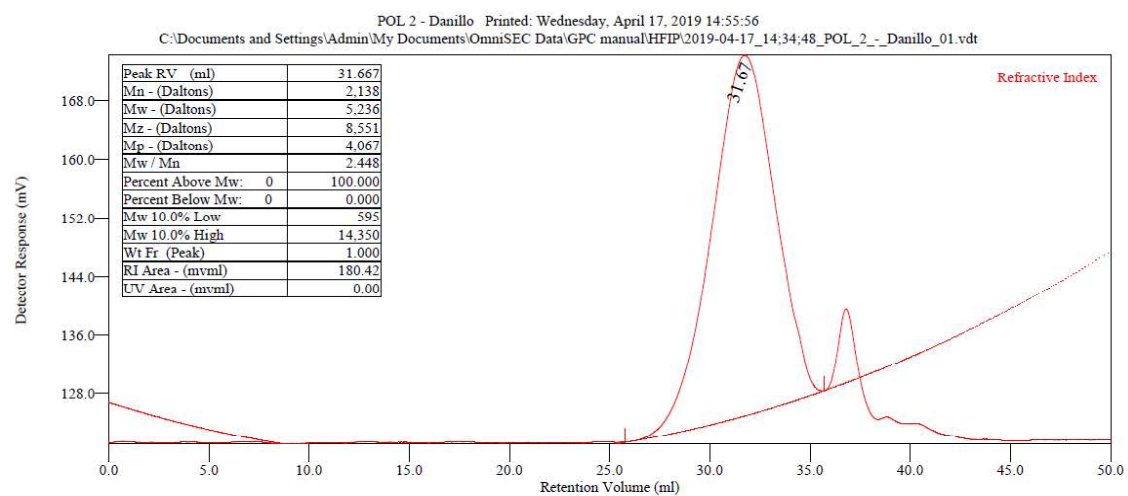


Figura E.2: Análise de GPC do poli 2.

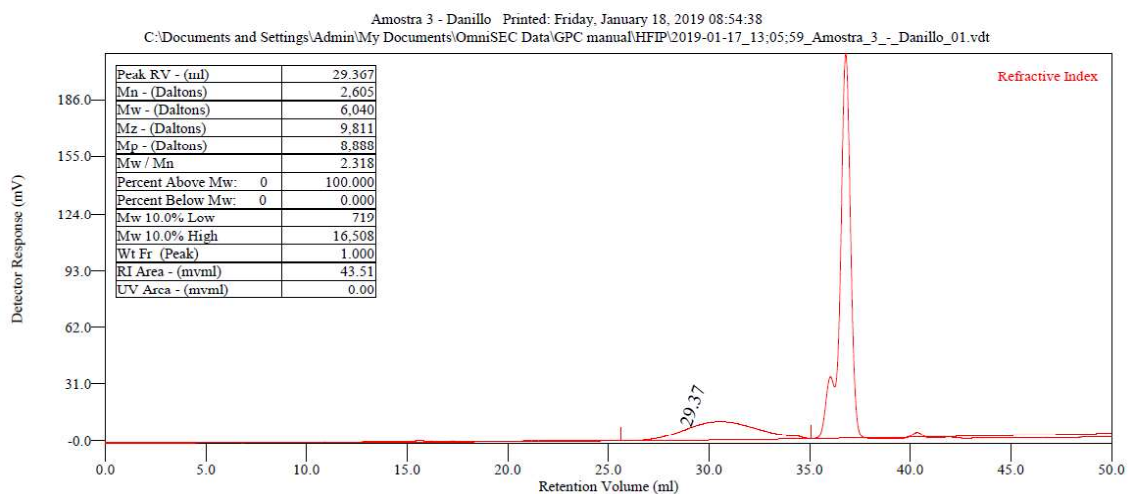


Figura E.3: Análise de GPC do poliol 3.

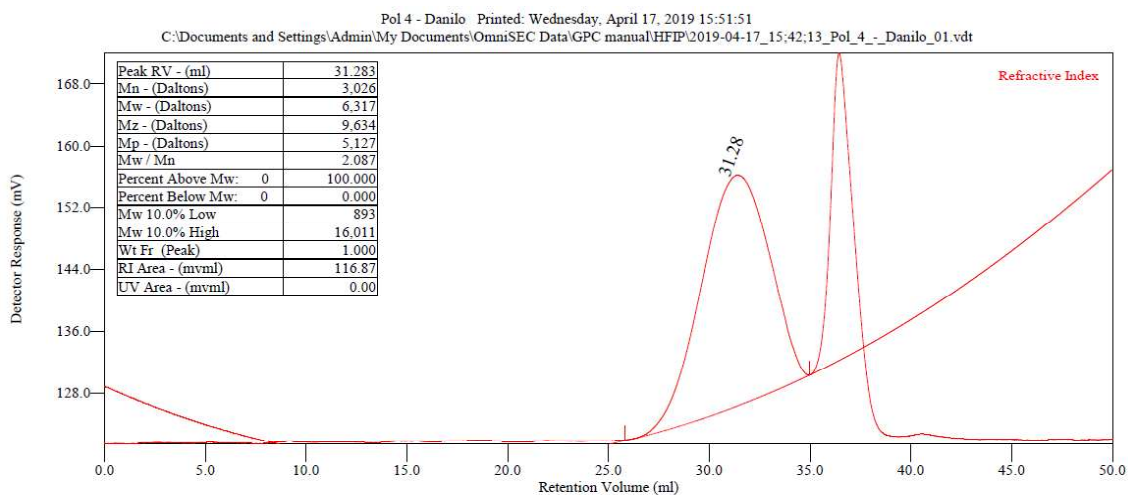


Figura E.4: Análise de GPC do poliol 4.

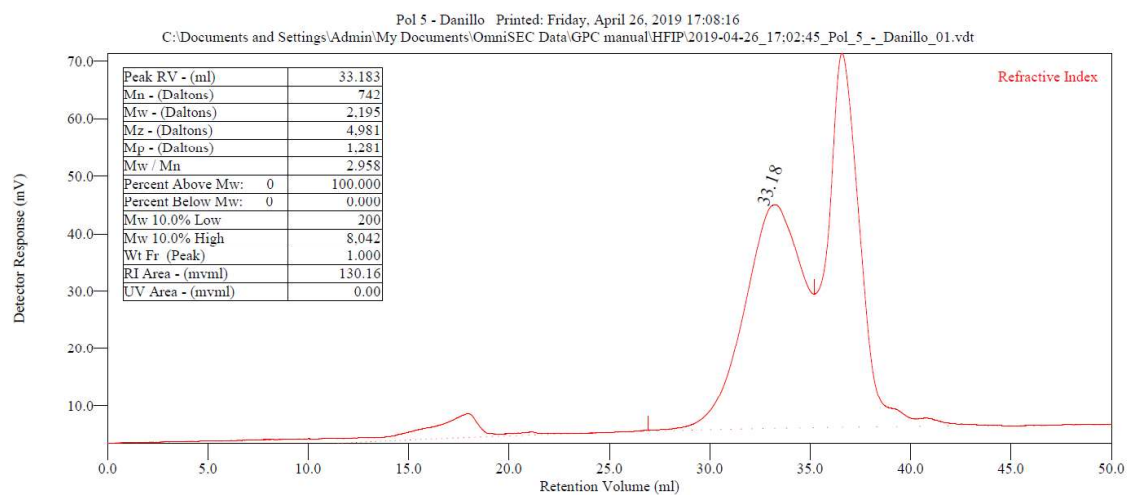


Figura E.5: Análise de GPC do poliol 5.

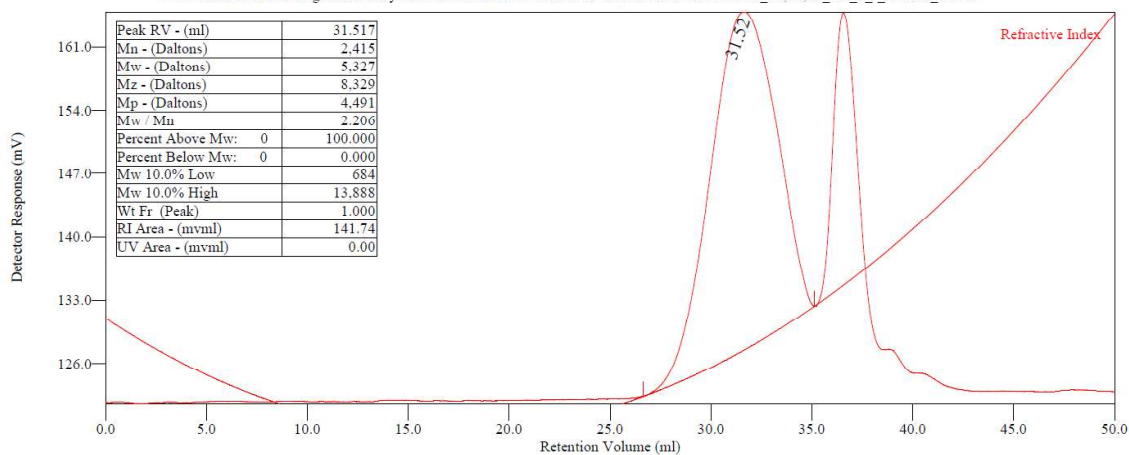


Figura E.6: Análise de GPC do poliol 6.

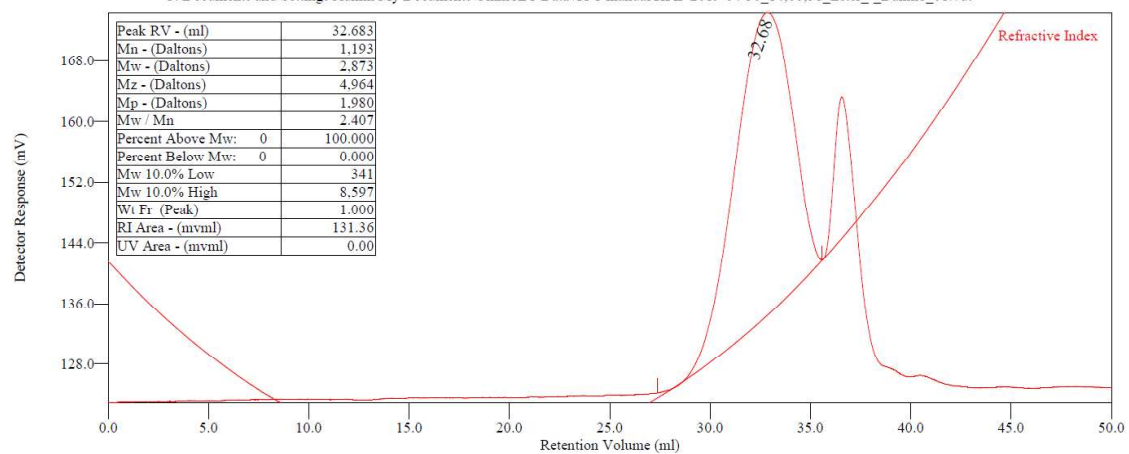


Figura E.7: Análise de GPC do éster 6.

Apêndice F

DSC dos Polímeros da fase 1

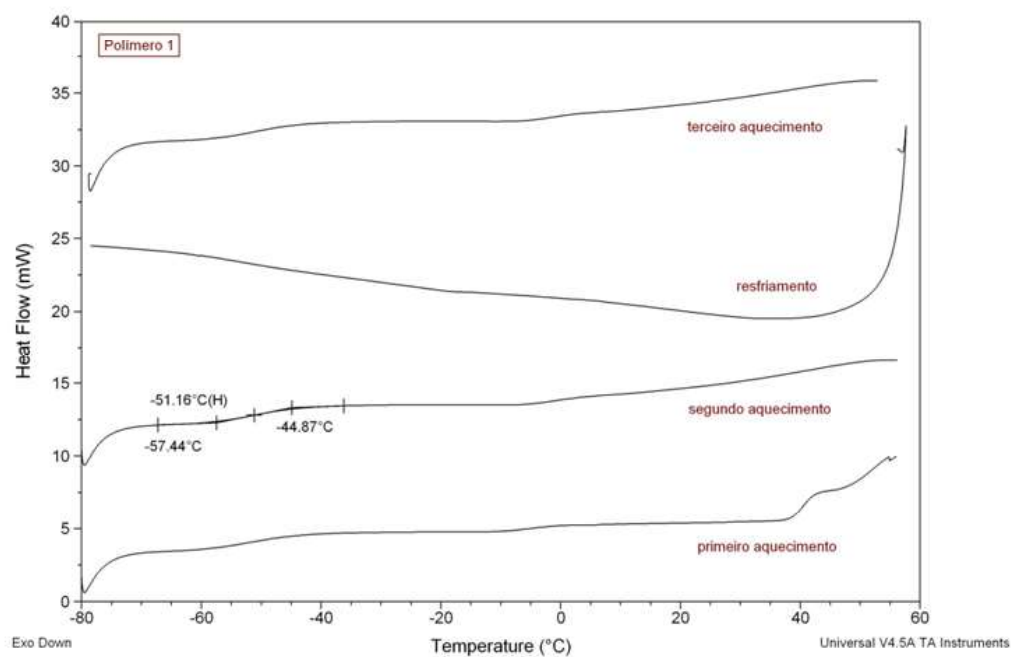


Figura F.1: Termograma de DSC do poliol 1.

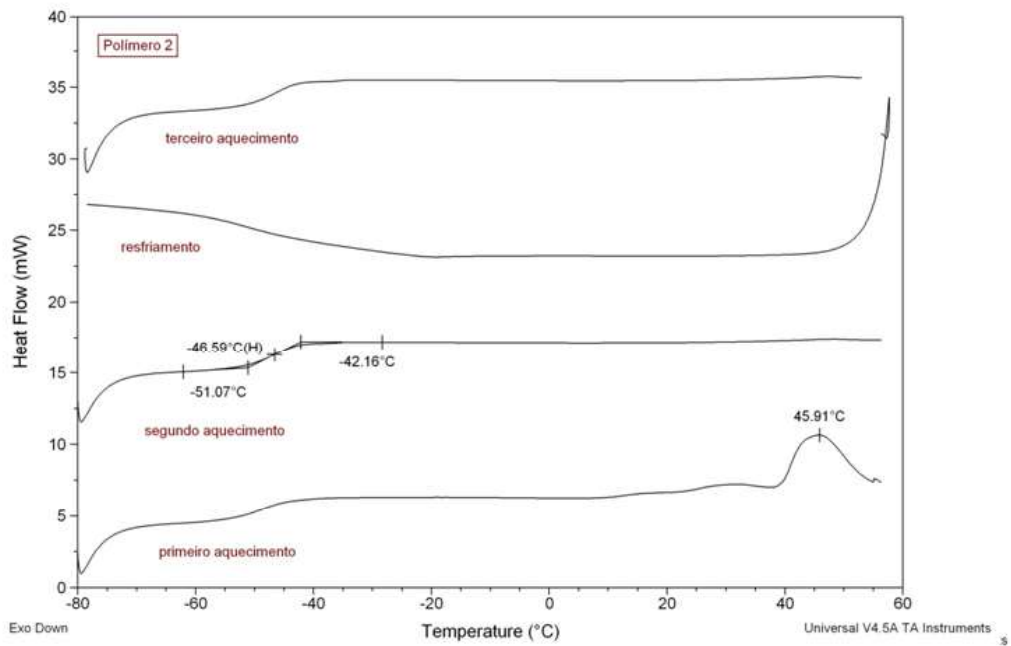


Figura F.2: Termograma de DSC do polioli 2.

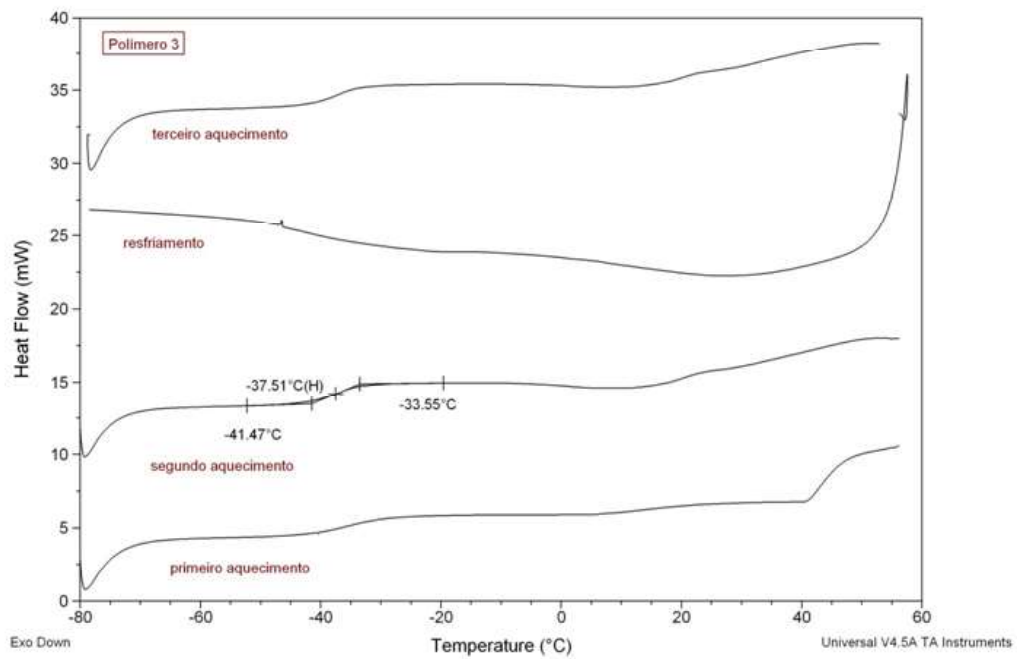


Figura F.3: Termograma de DSC do polioli 3.

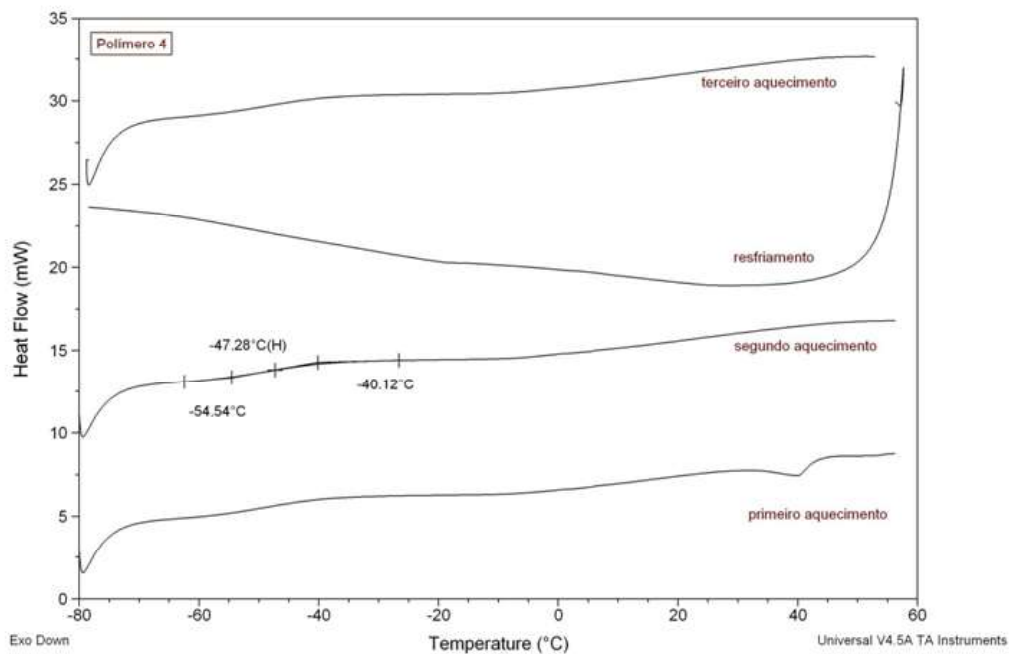


Figura F.4: Termograma de DSC do poliol 4.

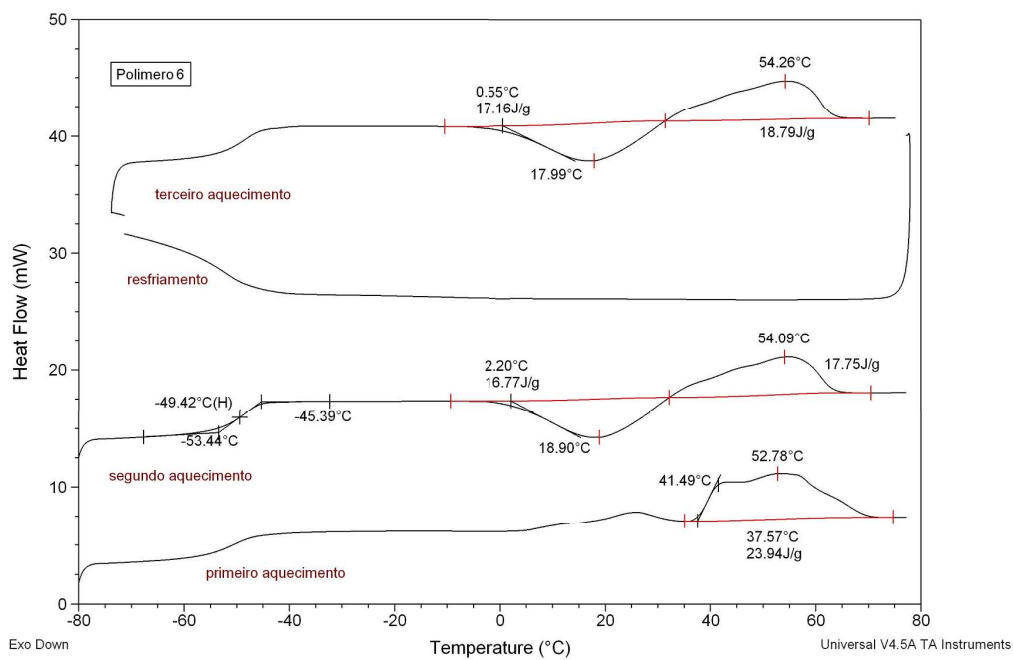


Figura F.5: Termograma de DSC do poliol 6.

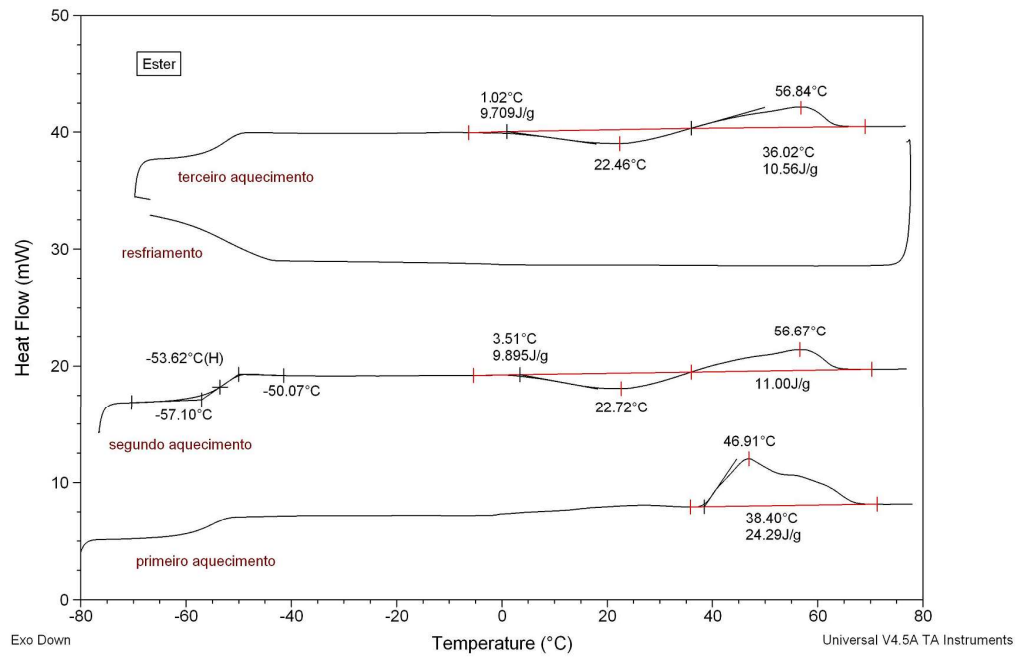


Figura F.6: Termograma de DSC do éster 6.

Apêndice G

FTIR dos Produtos da Fase 2

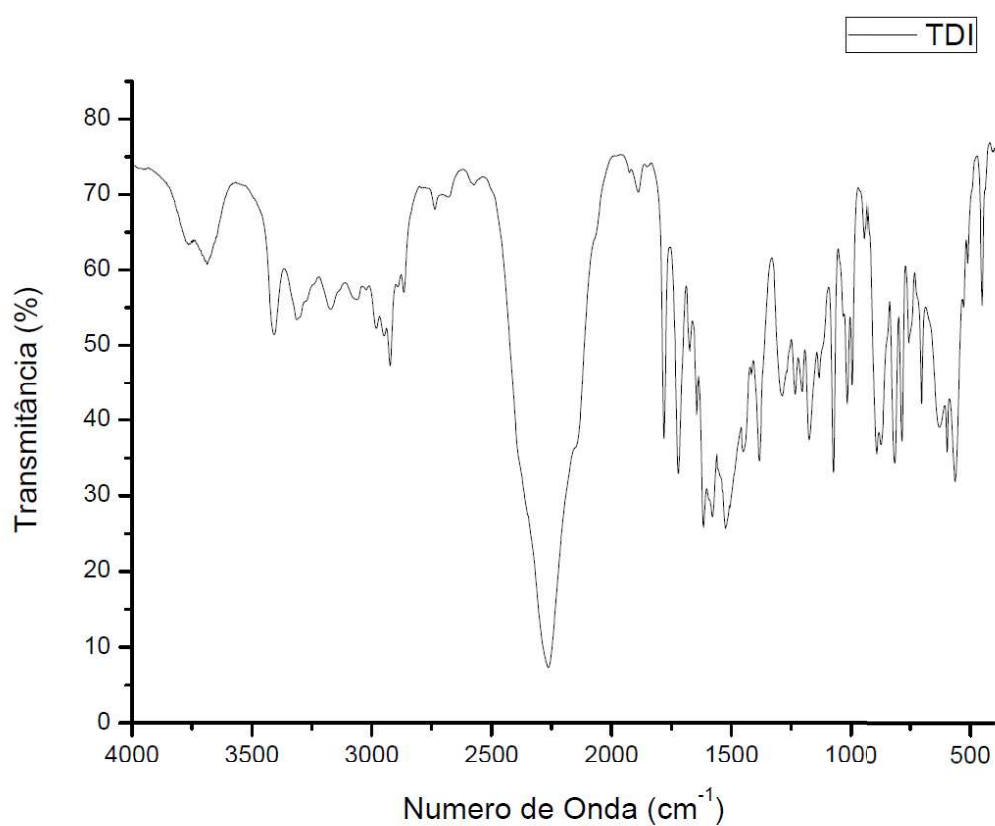


Figura G.1: Espectro de FTIR do TDI.

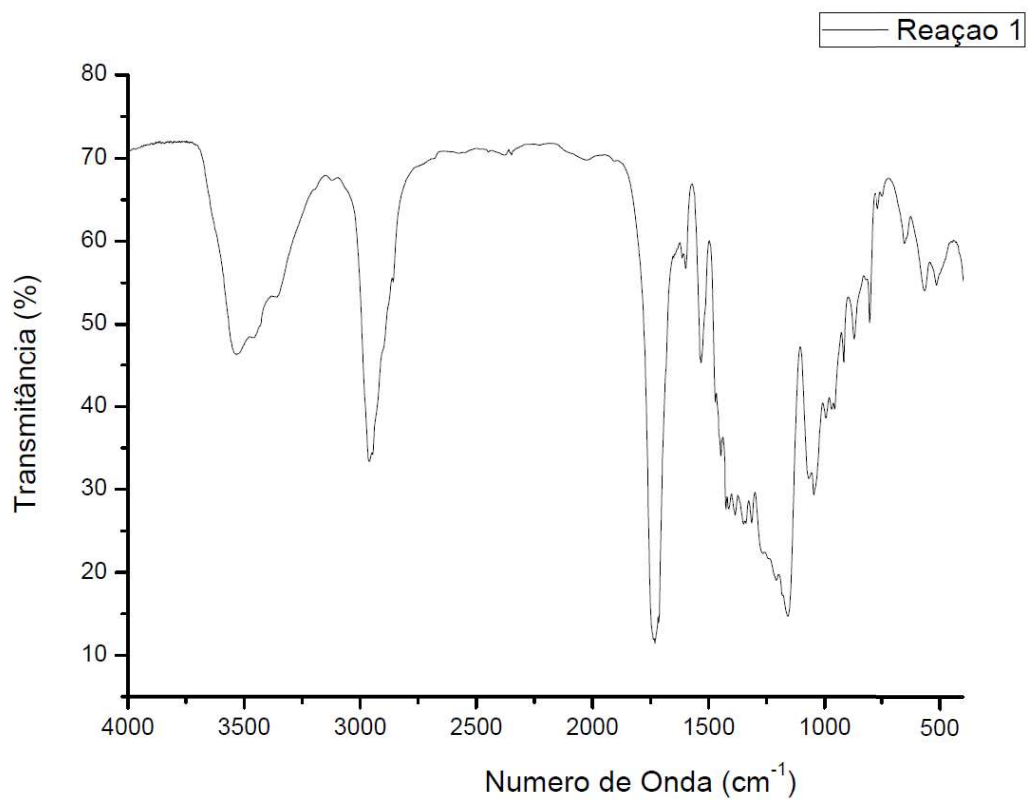


Figura G.2: Espectro de FTIR do produto da reação 1 da Fase 2.

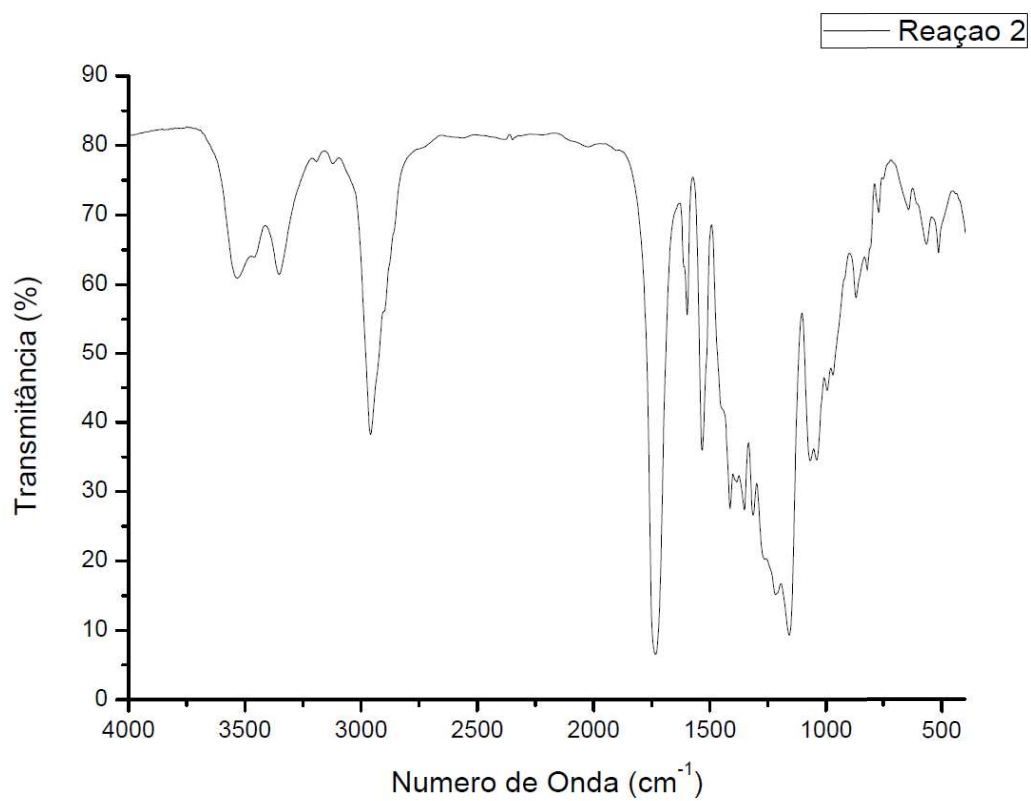


Figura G.3: Espectro de FTIR do produto da reação 2 da Fase 2.

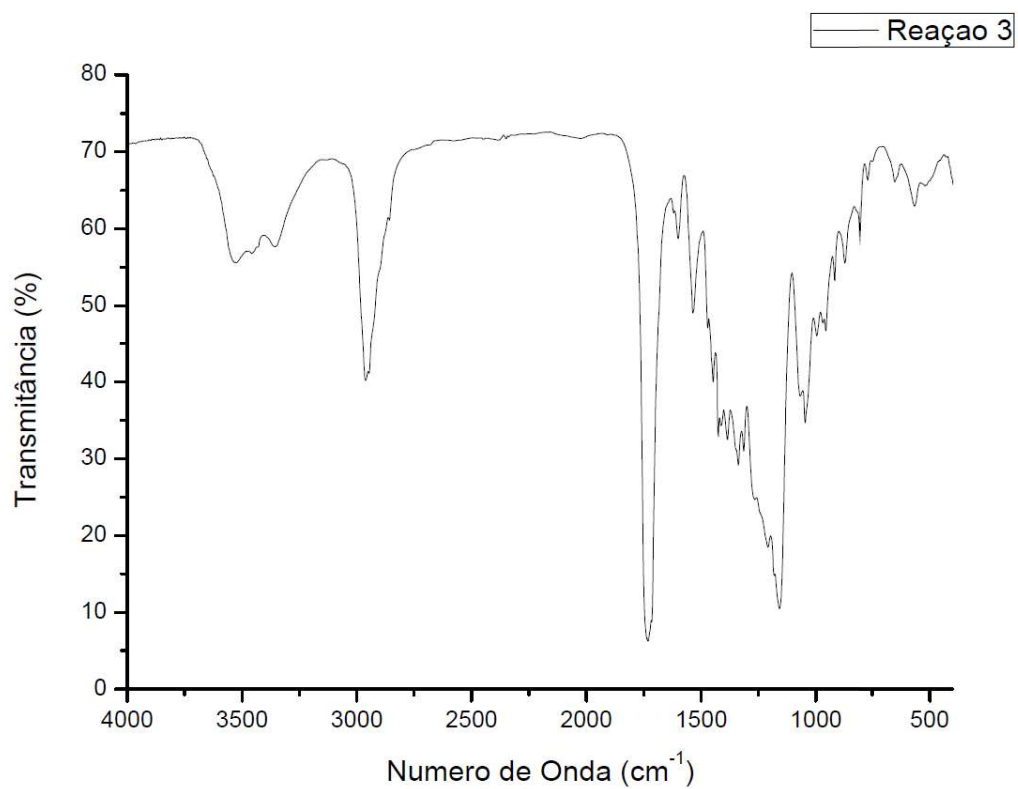


Figura G.4: Espectro de FTIR do produto da reação 3 da Fase 2.

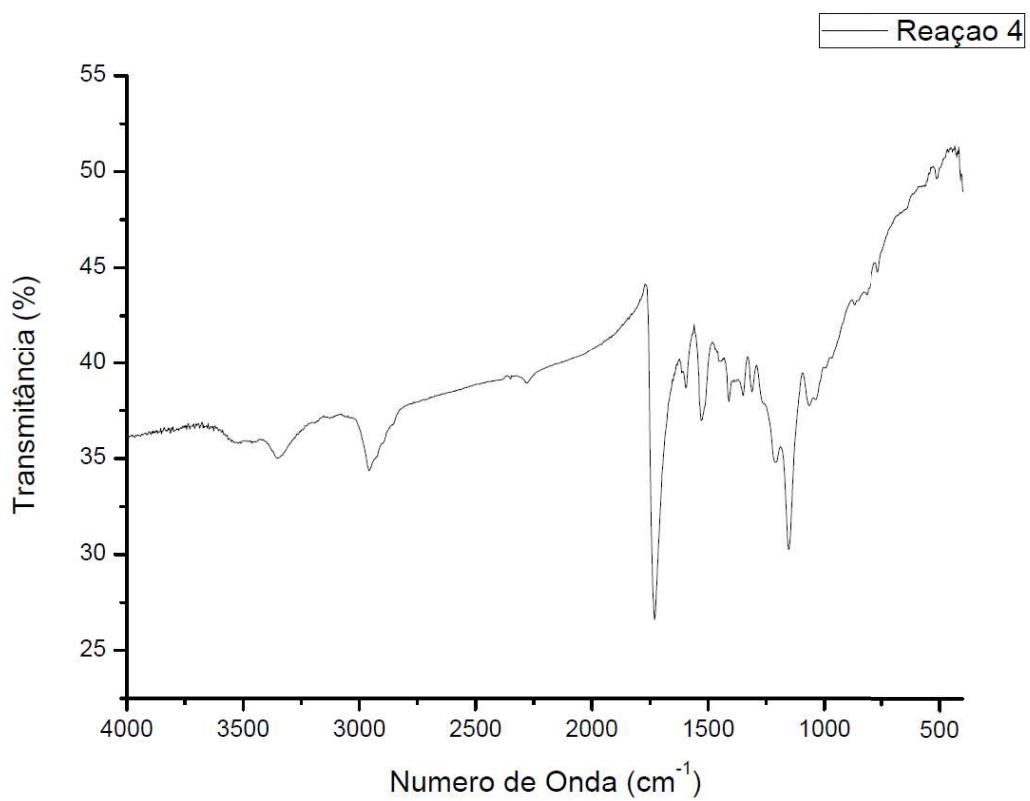


Figura G.5: Espectro de FTIR do produto da reação 4 da Fase 2.

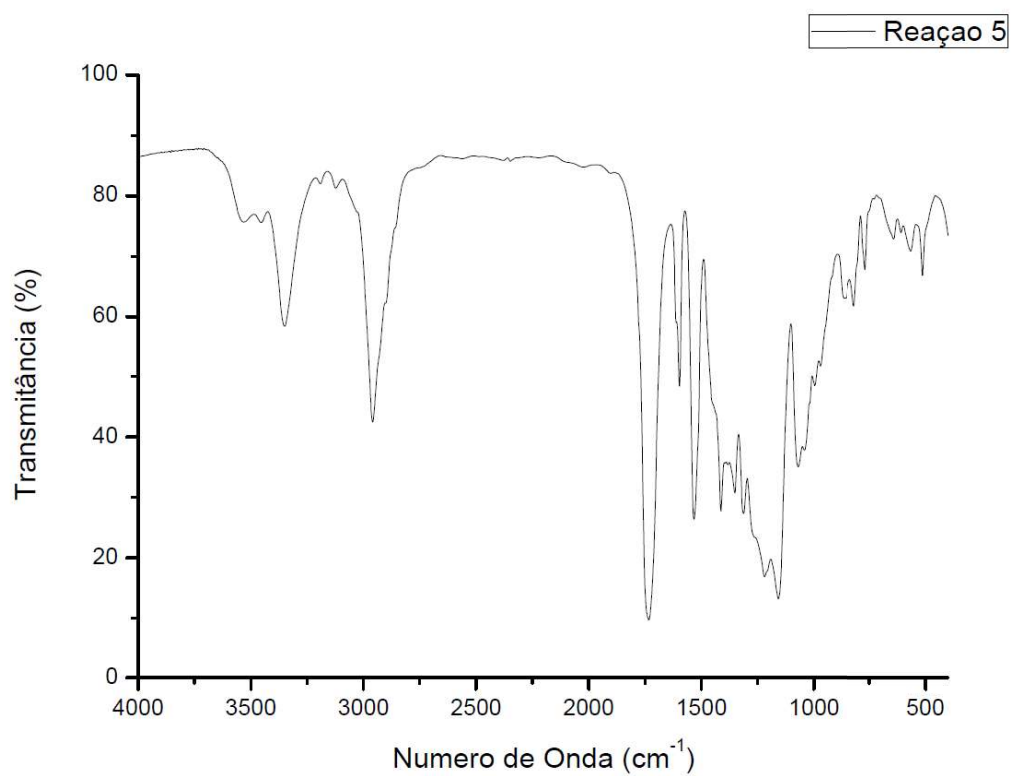


Figura G.6: Espectro de FTIR do produto da reação 5 da Fase 2.

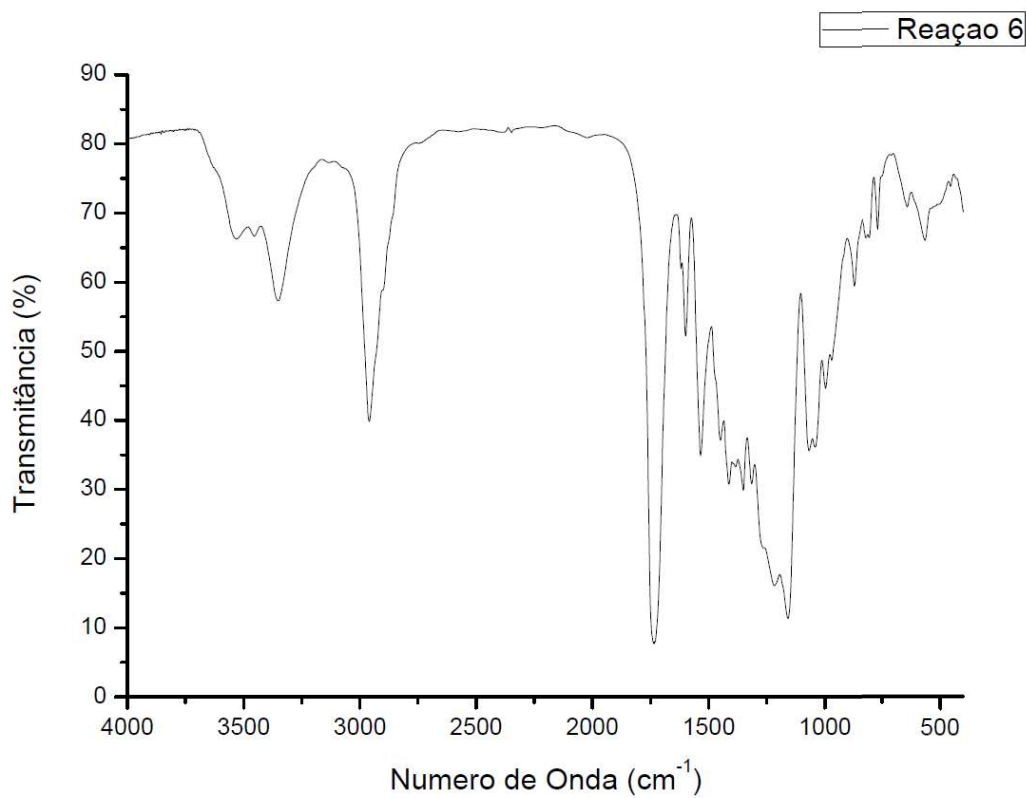


Figura G.7: Espectro de FTIR do produto da reação 6 da Fase 2.

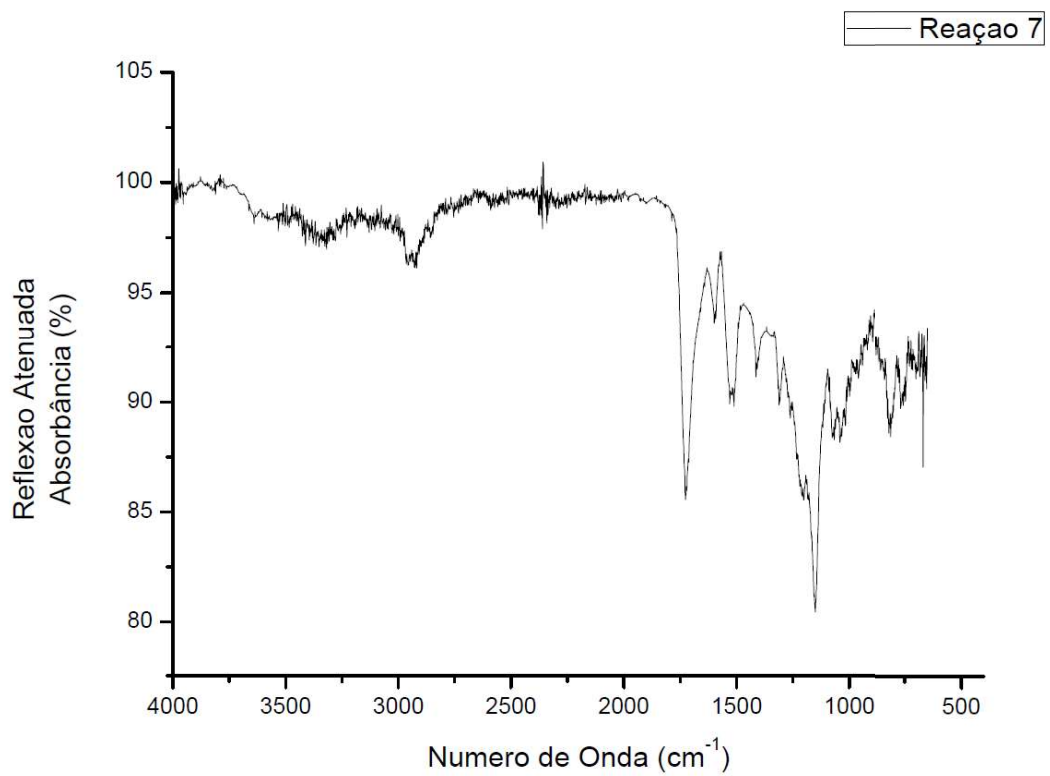


Figura G.8: Espectro de FTIR do produto da reação 7 da Fase 2.

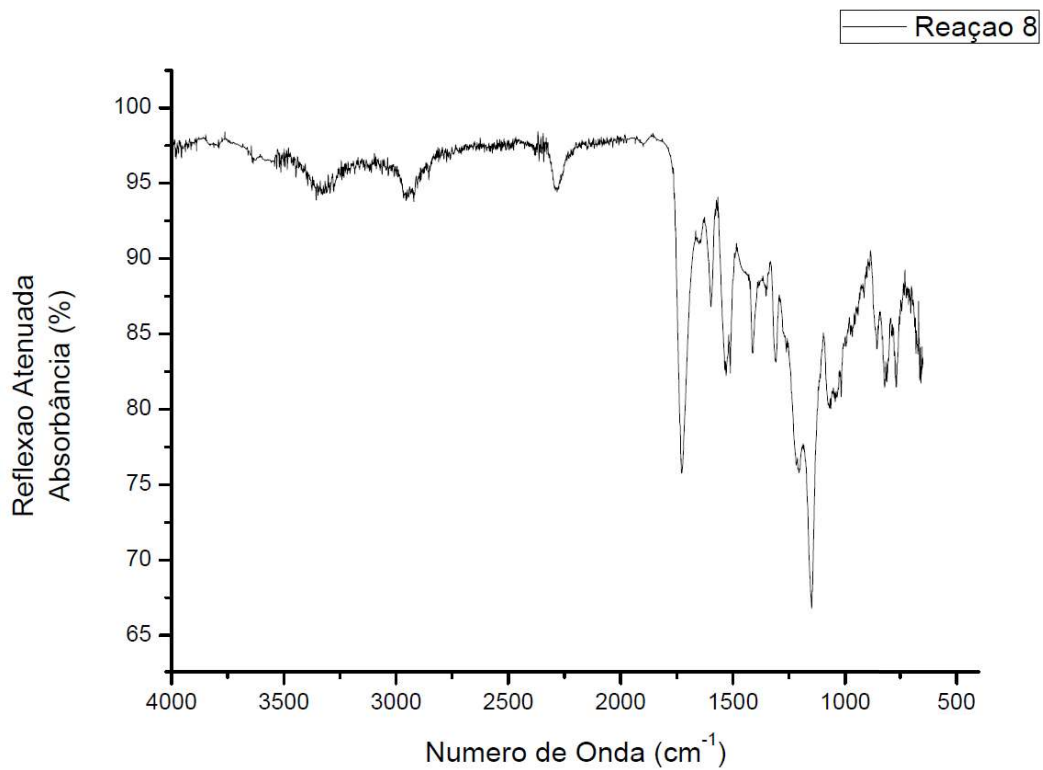


Figura G.9: Espectro de FTIR do produto da reação 8 da Fase 2.

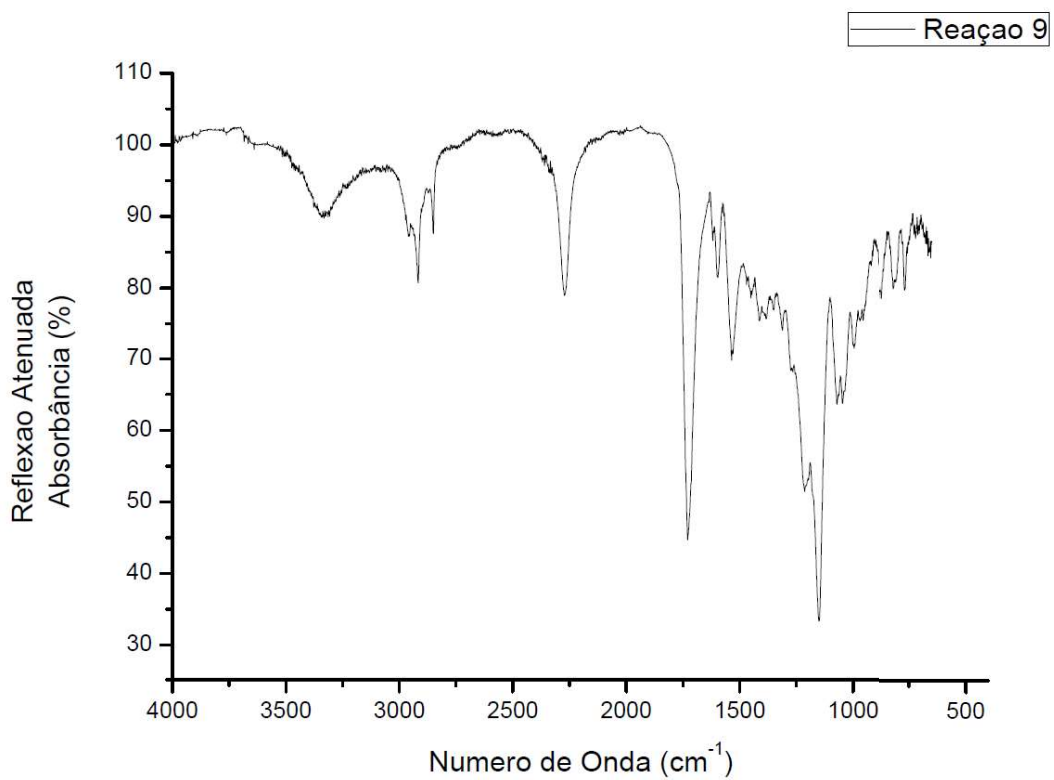


Figura G.10: Espectro de FTIR do produto da reação 9 da Fase 2.

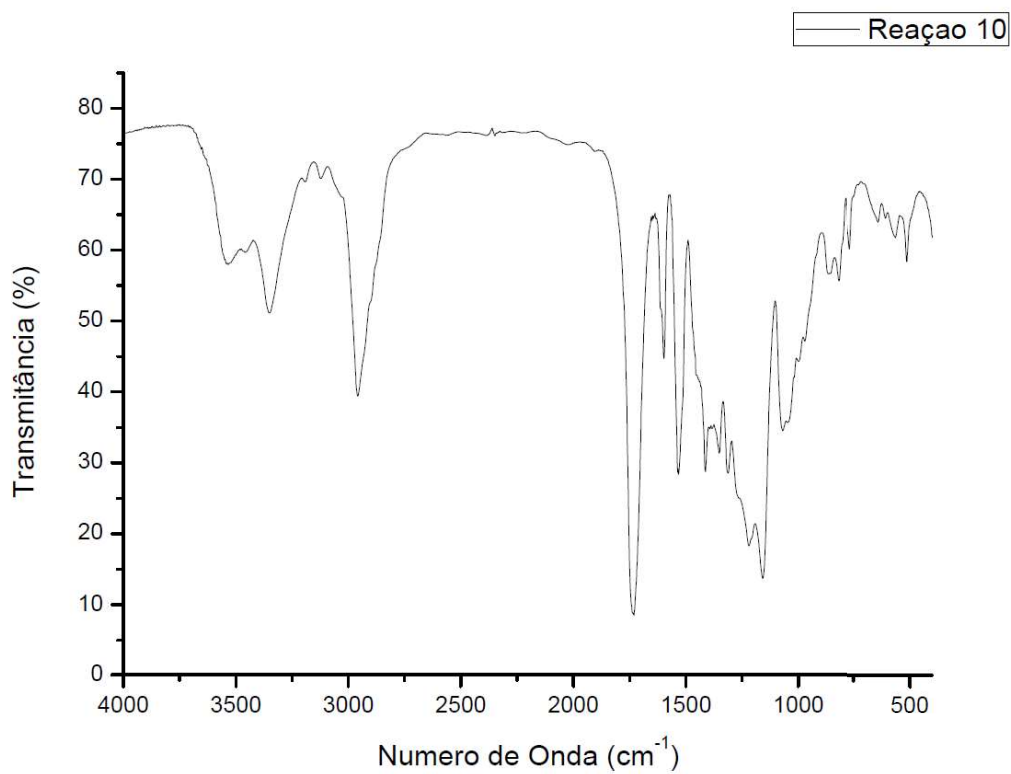


Figura G.11: Espectro de FTIR do produto da reação 10 da Fase 2.

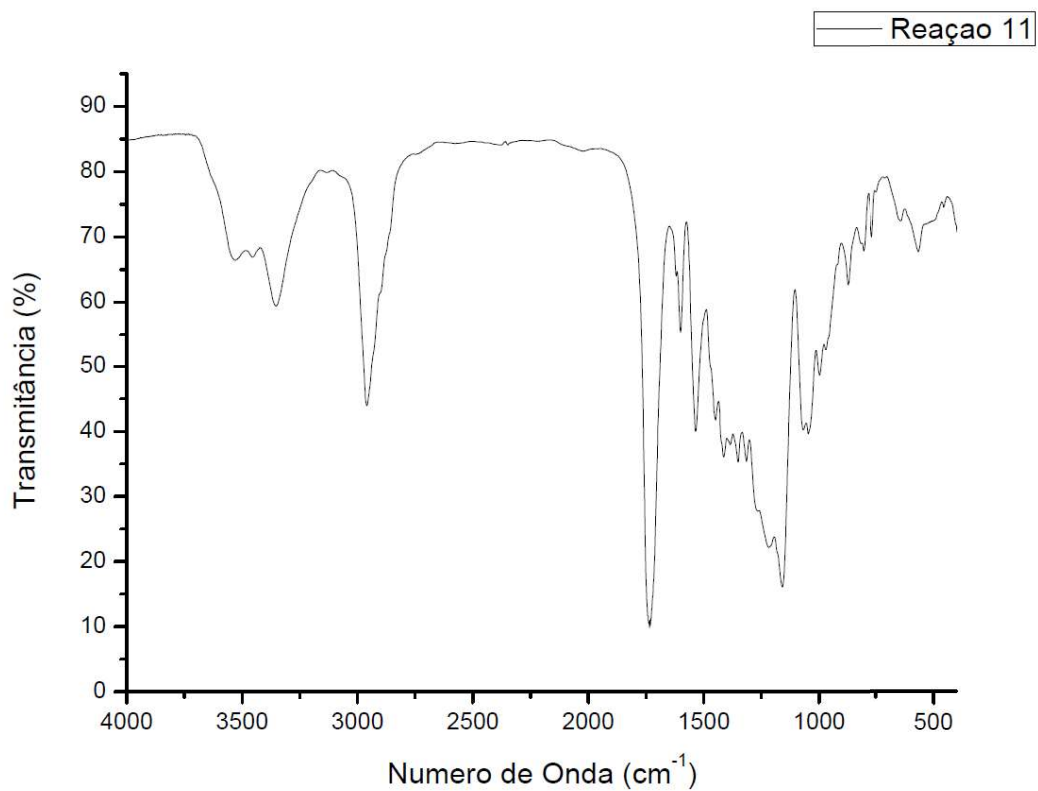


Figura G.12: Espectro de FTIR do produto da reação 11 da Fase 2.

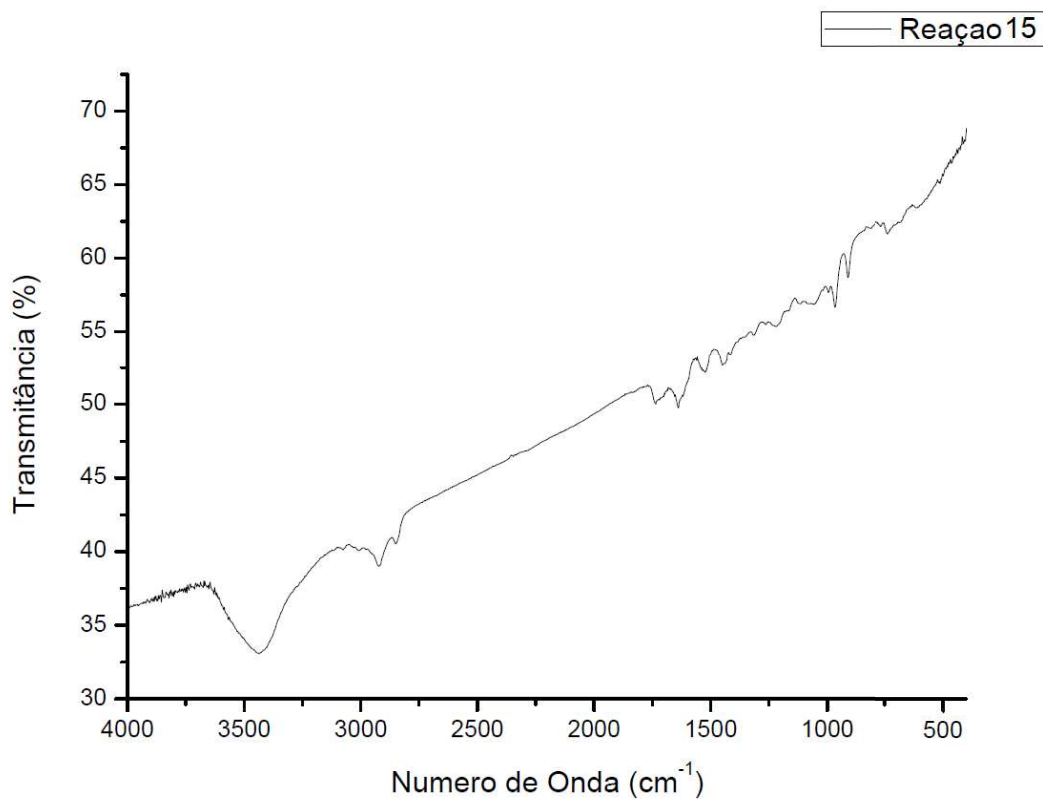


Figura G.13: Espectro de FTIR do produto da reação 15 da Fase 2.

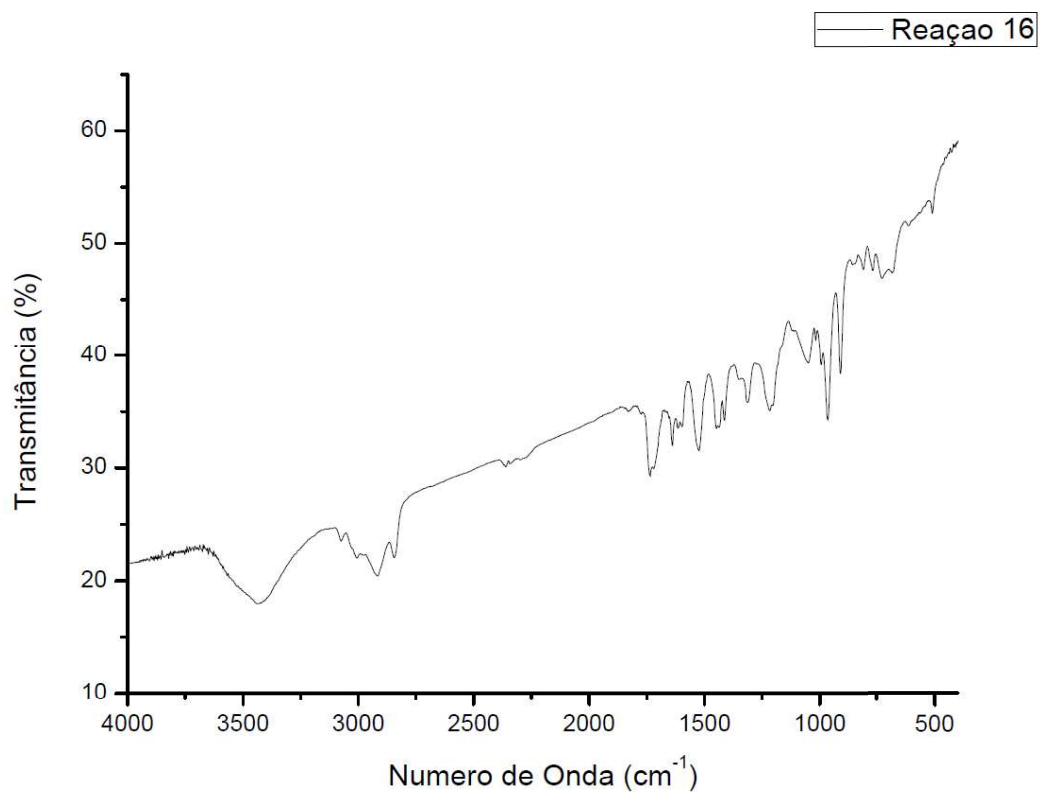


Figura G.14: Espectro de FTIR do produto da reação 16 da Fase 2.

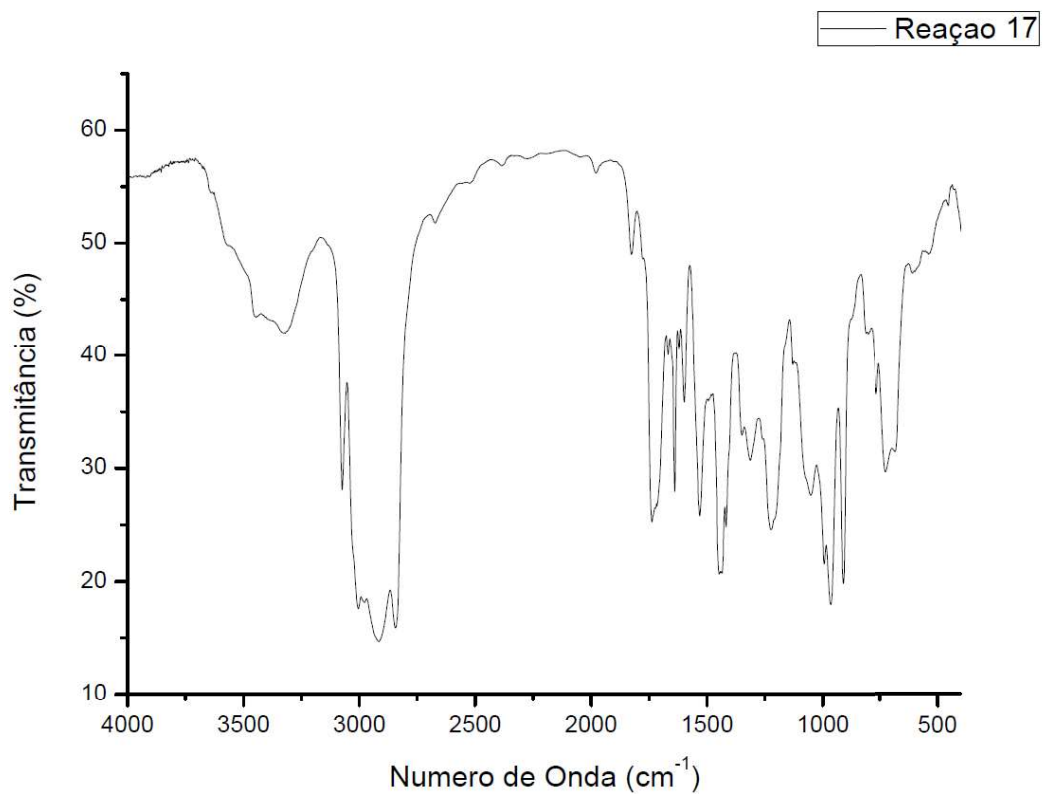


Figura G.15: Espectro de FTIR do produto da reação 17 da Fase 2.

Apêndice H

RMN dos Polímeros obtidos da Fase 2

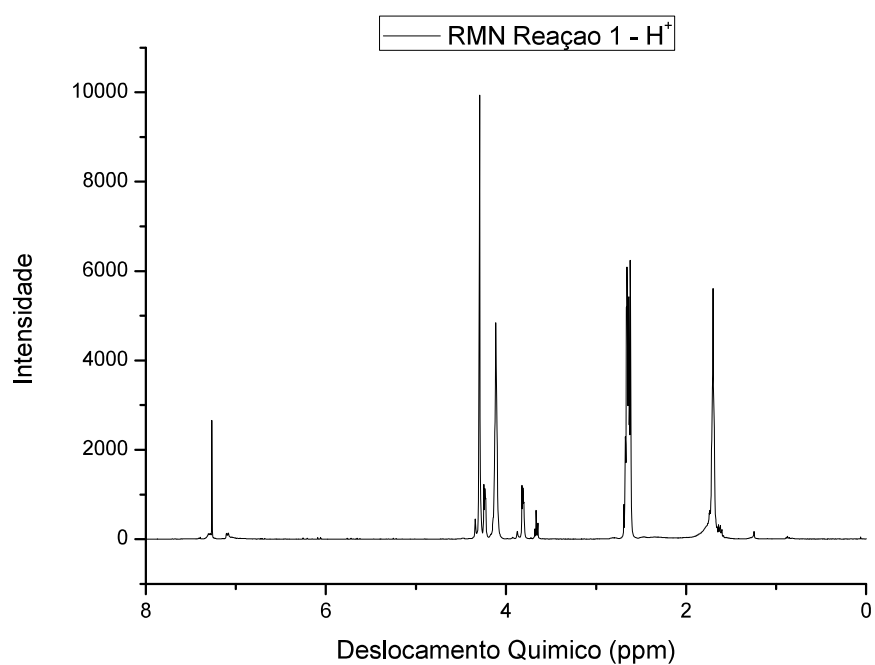


Figura H.1: Espectro de ¹H-RMN do produto da reação 1 da Fase 2.

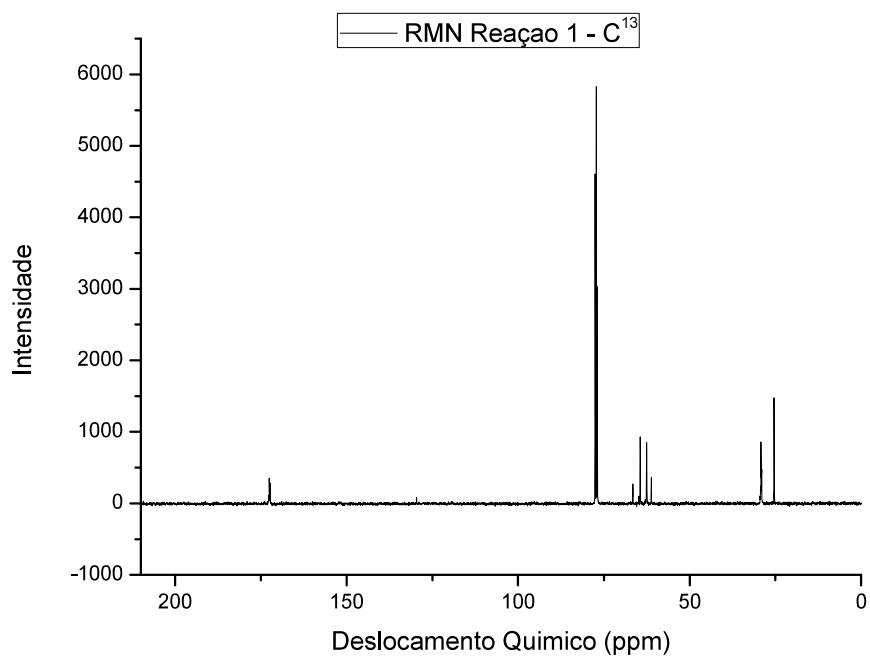


Figura H.2: Espectro de ¹³C-RMN do produto da reação 1 da Fase 2.

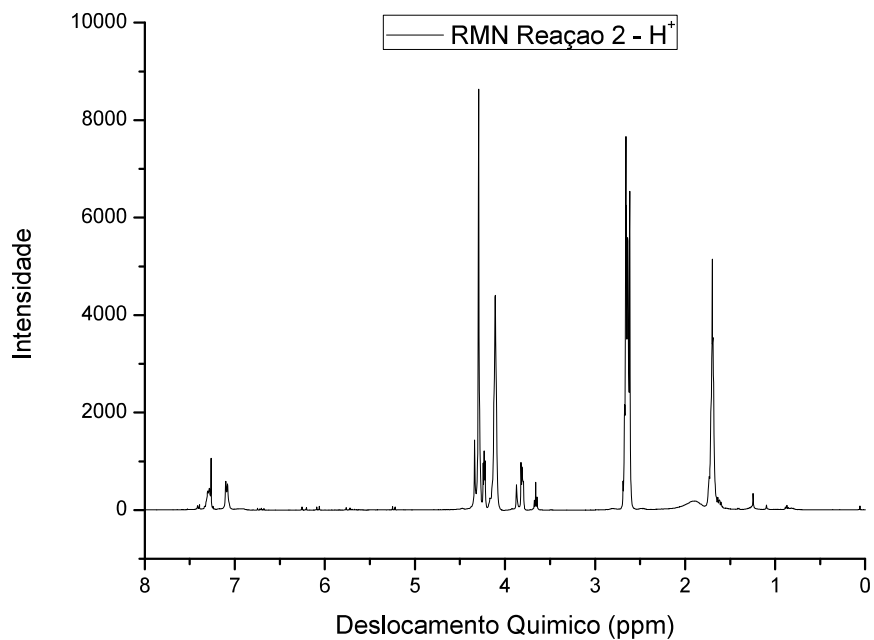


Figura H.3: Espectro de ¹H-RMN do produto da reação 2 da Fase 2.

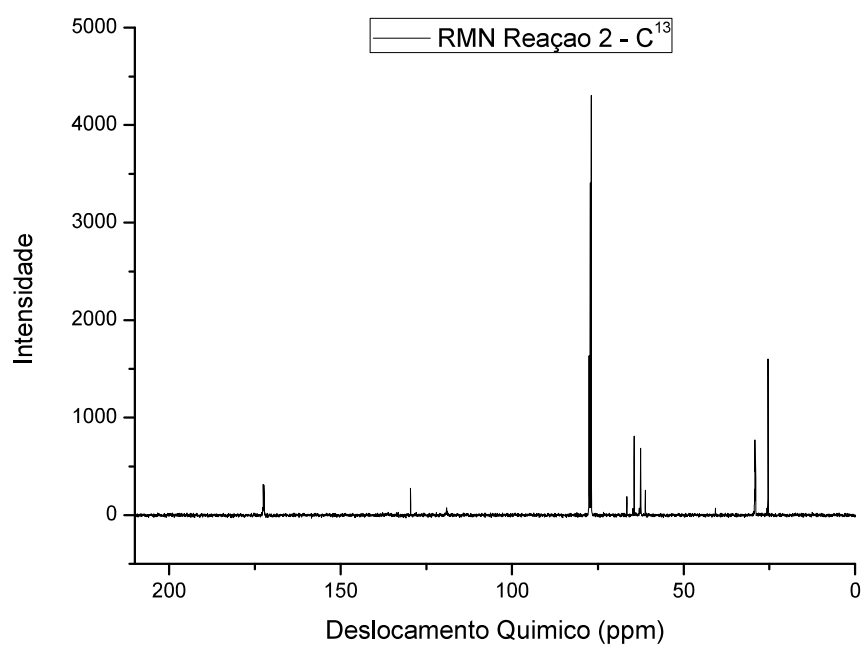


Figura H.4: Espectro de ¹³C-RMN do produto da reação 2 da Fase 2.

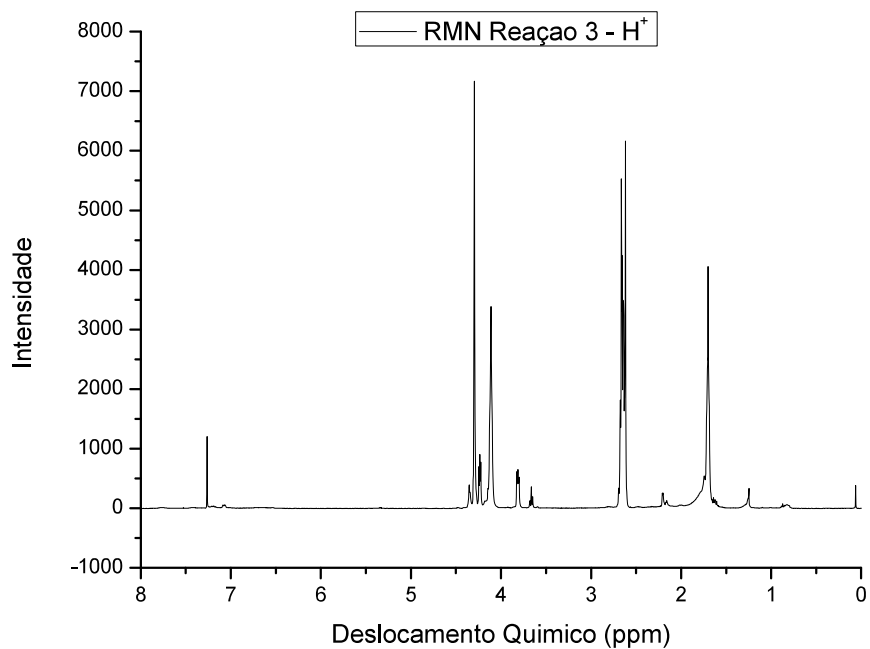


Figura H.5: Espectro de ¹H-RMN do produto da reação 3 da Fase 2.

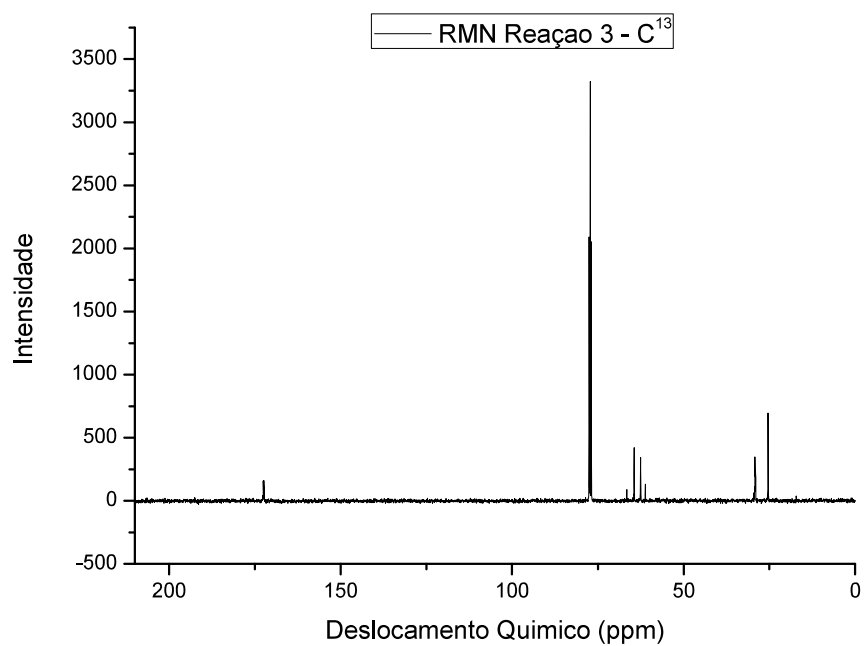


Figura H.6: Espectro de ¹³C-RMN do produto da reação 3 da Fase 2.

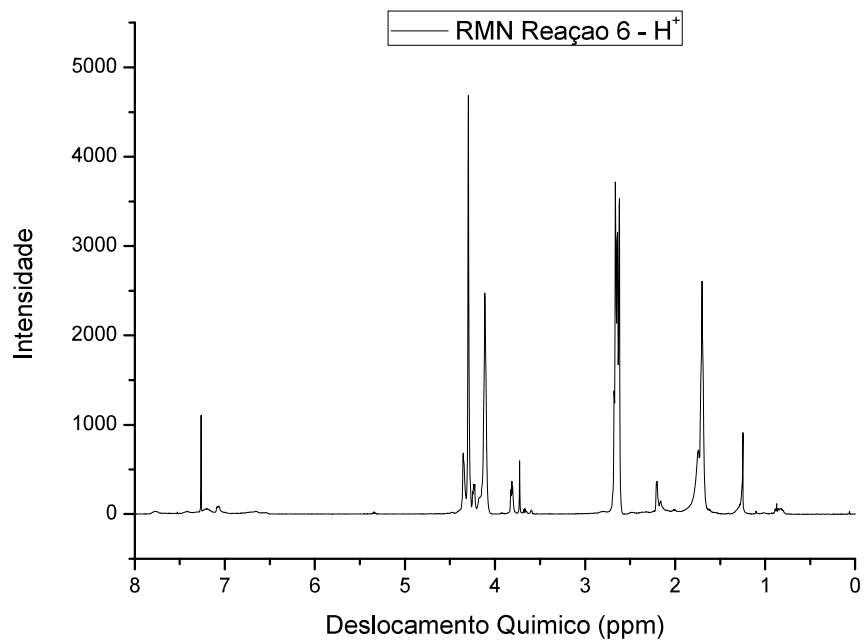


Figura H.7: Espectro de ¹H-RMN do produto da reação 6 da Fase 2.

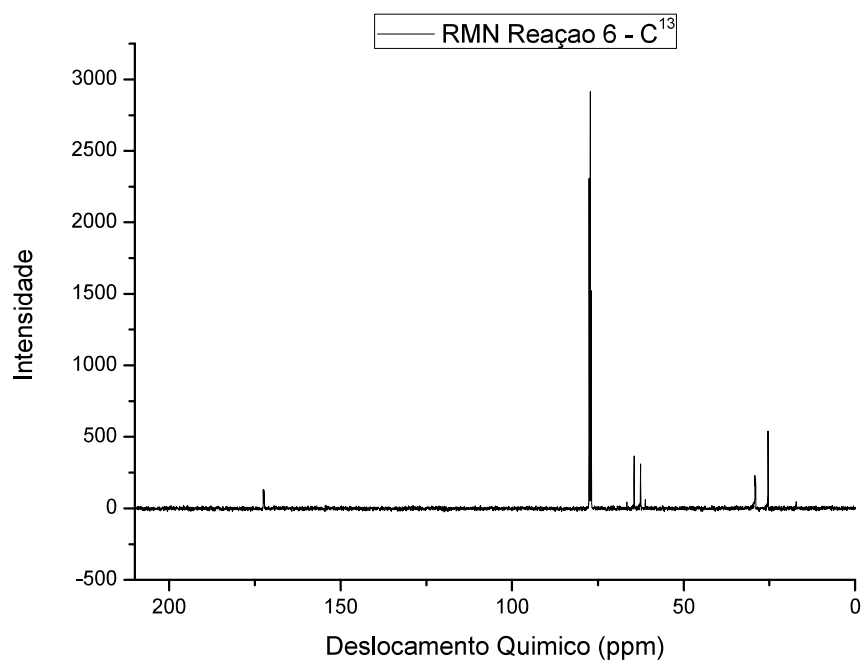


Figura H.8: Espectro de ^{13}C -RMN do produto da reação 6 da Fase 2.

Apêndice I

GPC dos Polímeros da Fase 2

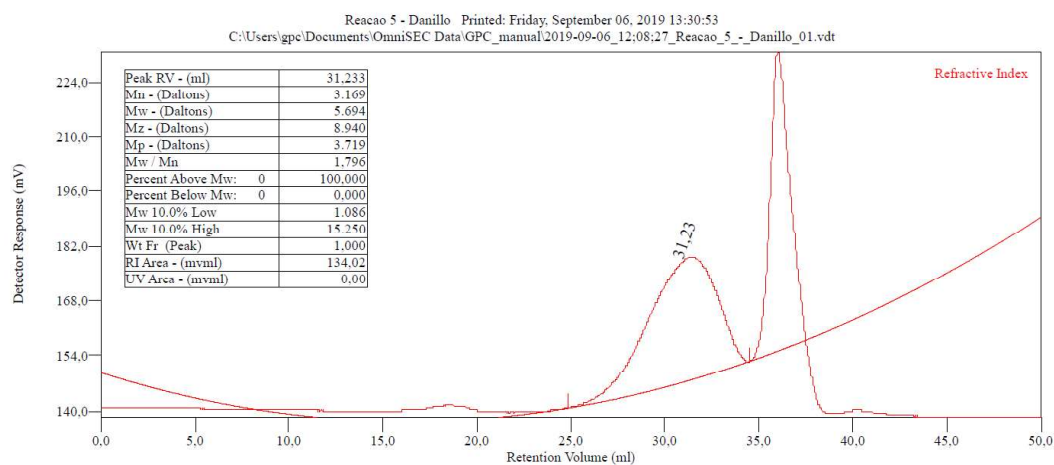


Figura I.1: Análise de GPC do produto da reação 1 da Fase 2.

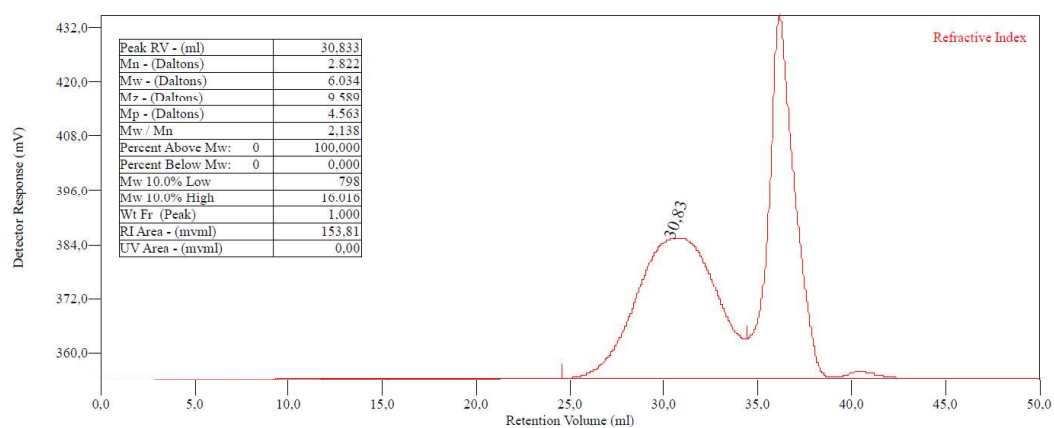


Figura I.2: Análise de GPC do produto da reação 2 da Fase 2.

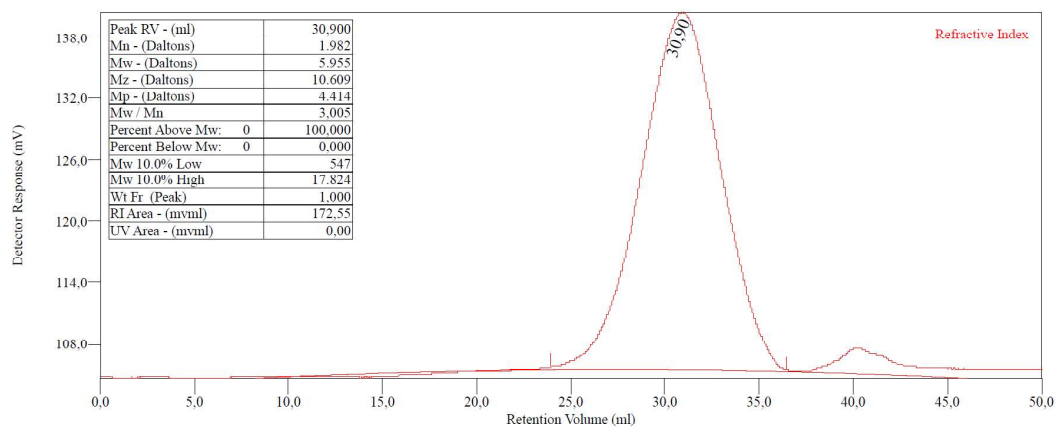


Figura I.3: Análise de GPC do produto da reação 3 da Fase 2.

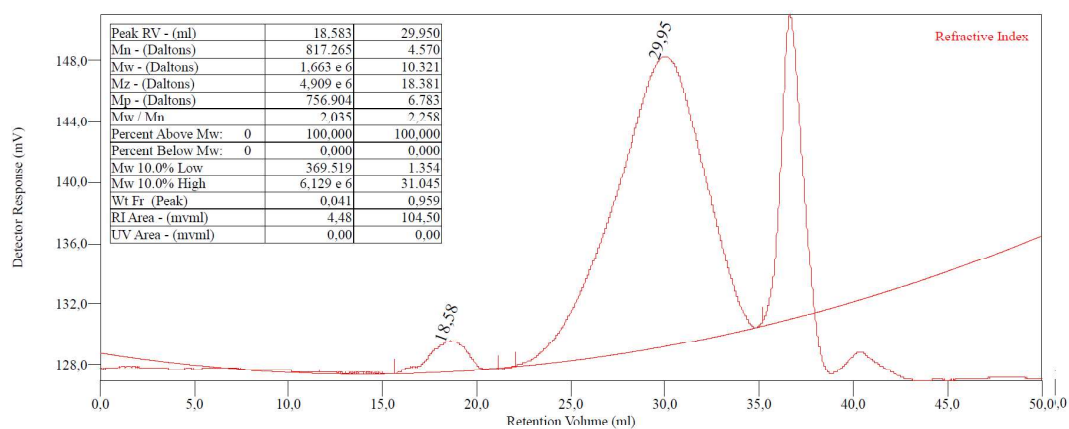


Figura I.4: Análise de GPC do produto da reação 4 da Fase 2.

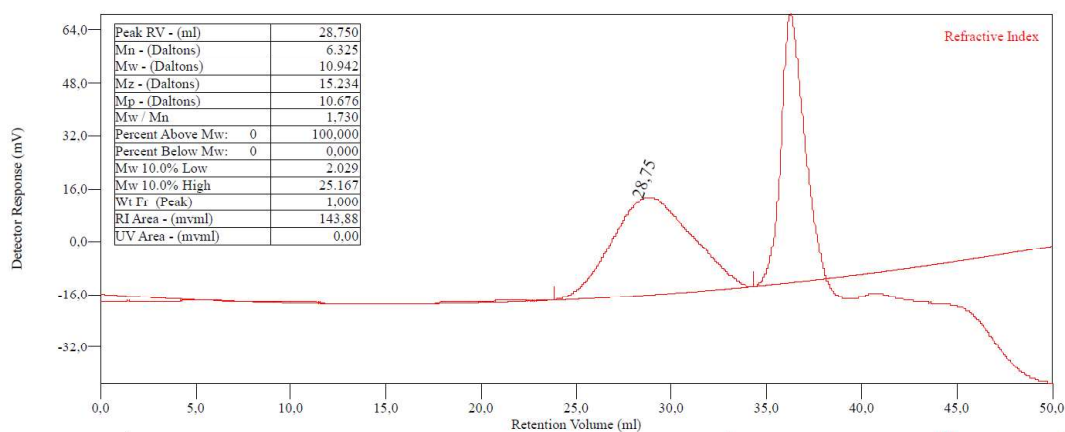


Figura I.5: Análise de GPC do produto da reação 5 da Fase 2.

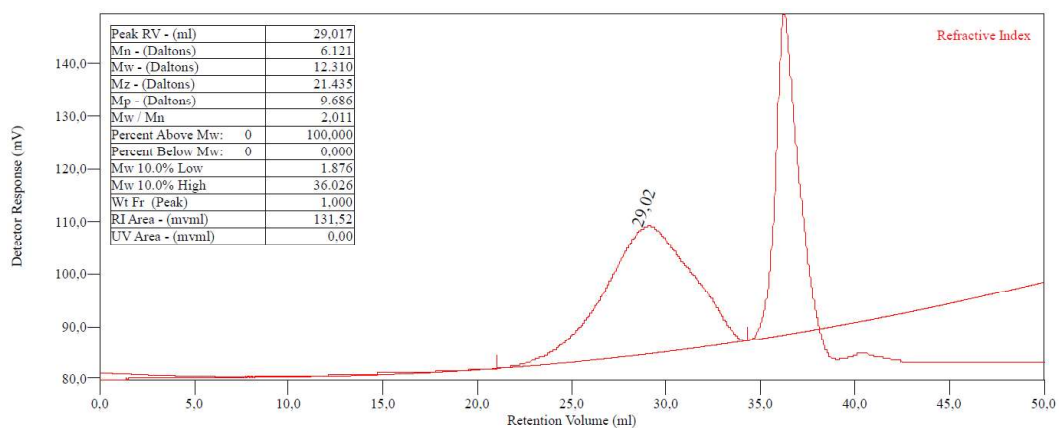


Figura I.6: Análise de GPC do produto da reação 6 da Fase 2.

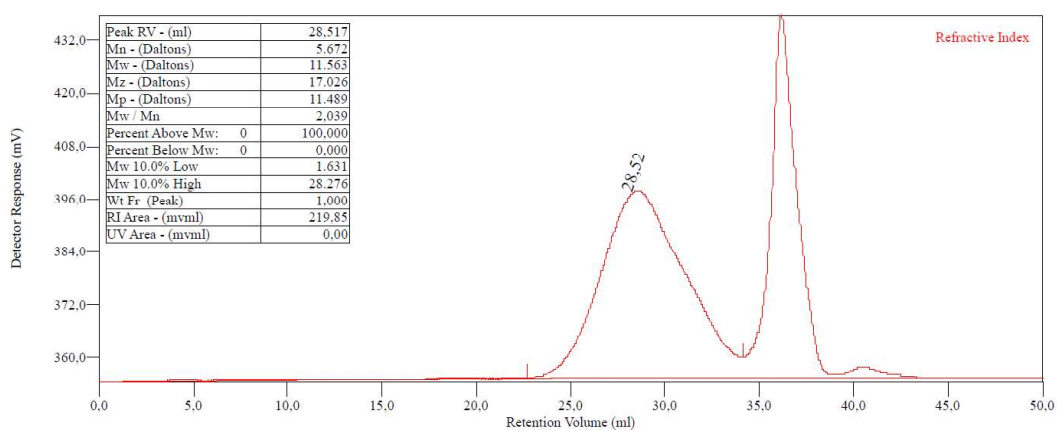


Figura I.7: Análise de GPC do produto da reação 10 da Fase 2.

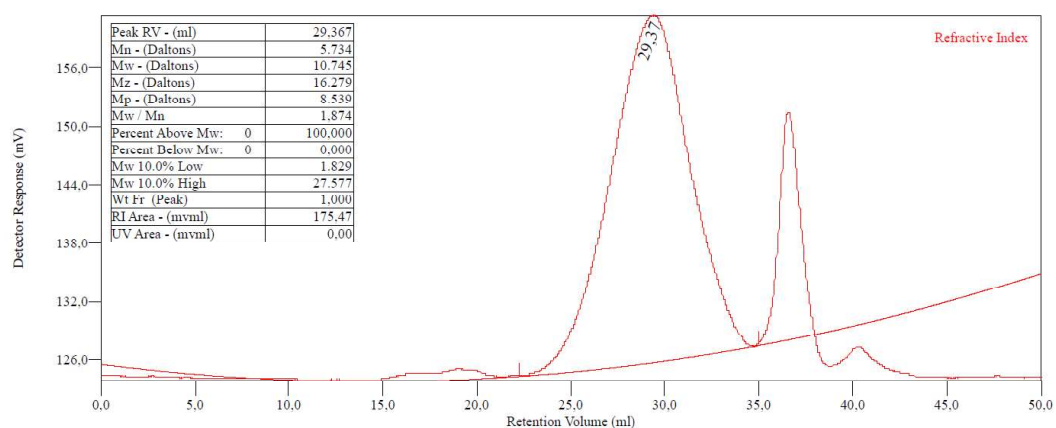


Figura I.8: Análise de GPC do produto da reação 11 da Fase 2.

Apêndice J

DSC dos produtos da Fase 2

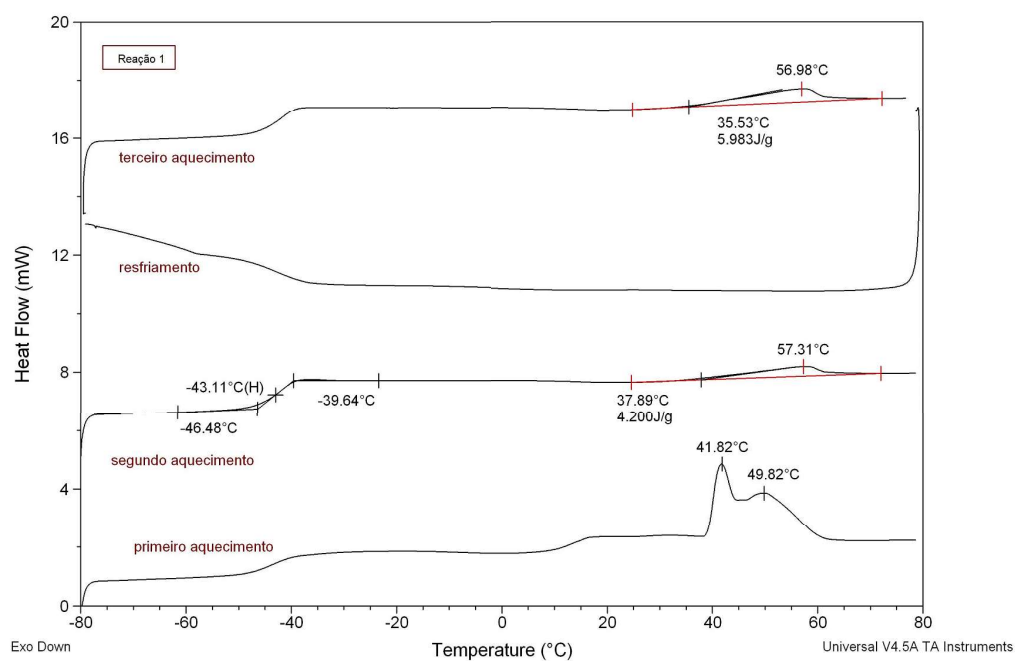


Figura J.1: Termograma de DSC do produto da reação 1 da Fase 2.

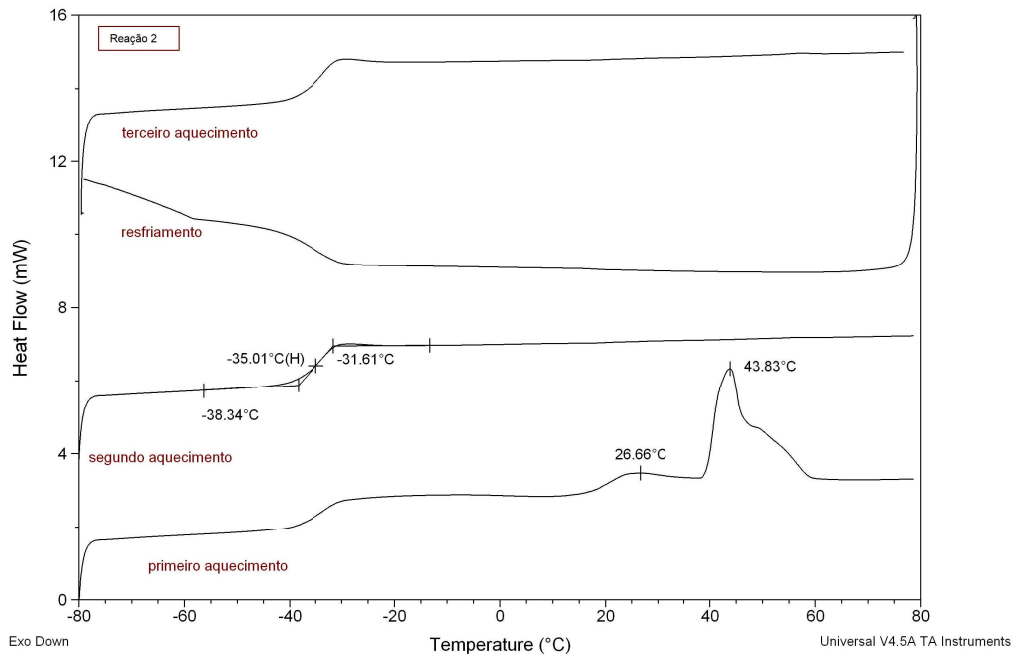


Figura J.2: Termograma de DSC do produto da reação 2 da Fase 2.

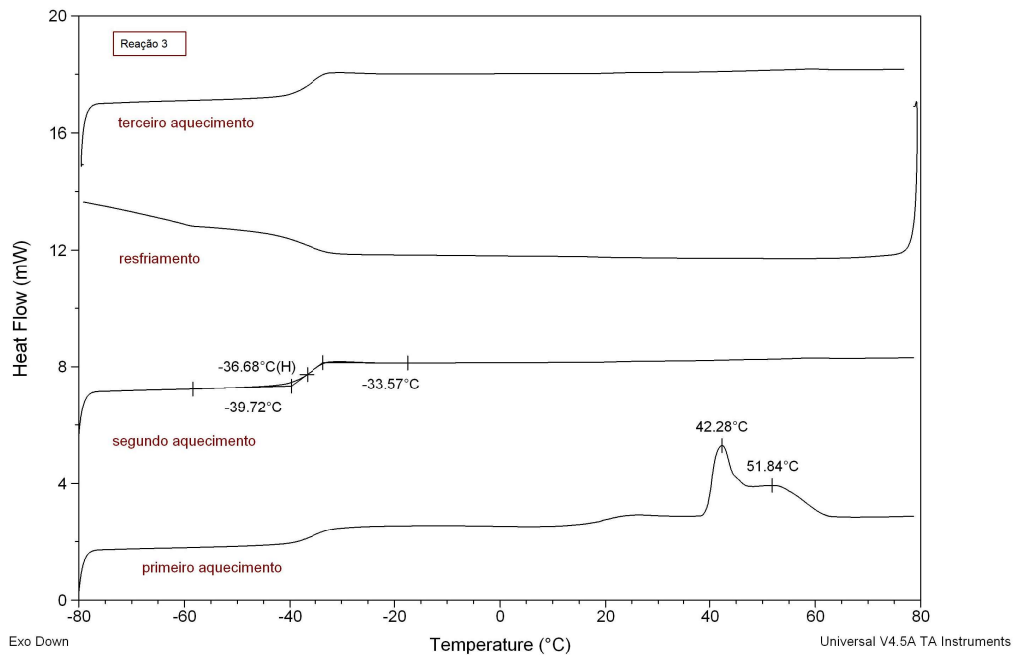


Figura J.3: Termograma de DSC do produto da reação 3 da Fase 2.

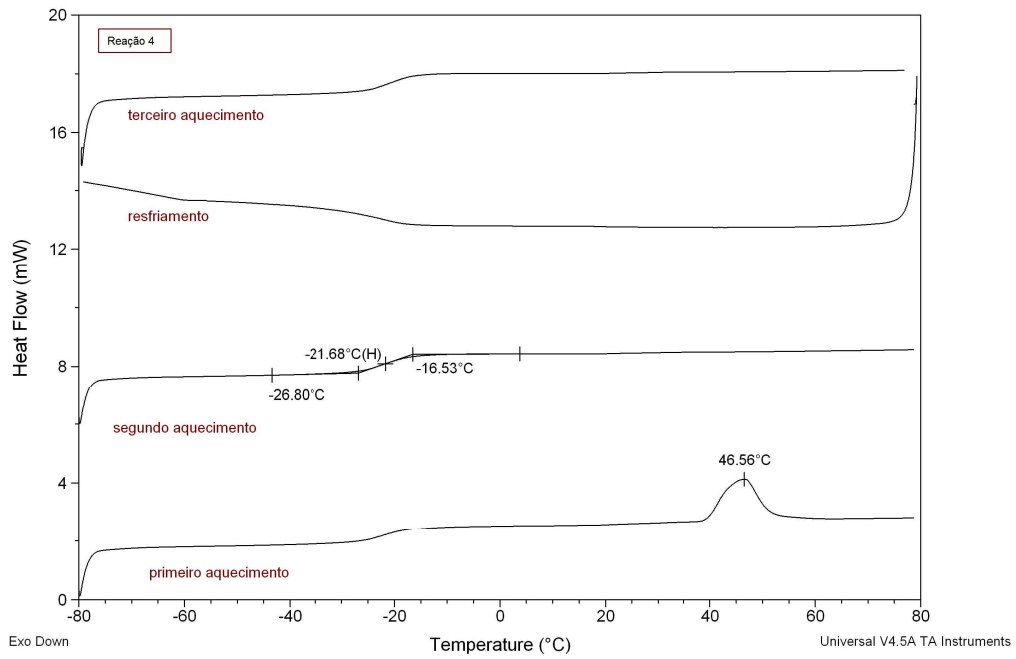


Figura J.4: Termograma de DSC do produto da reação 4 da Fase 2.

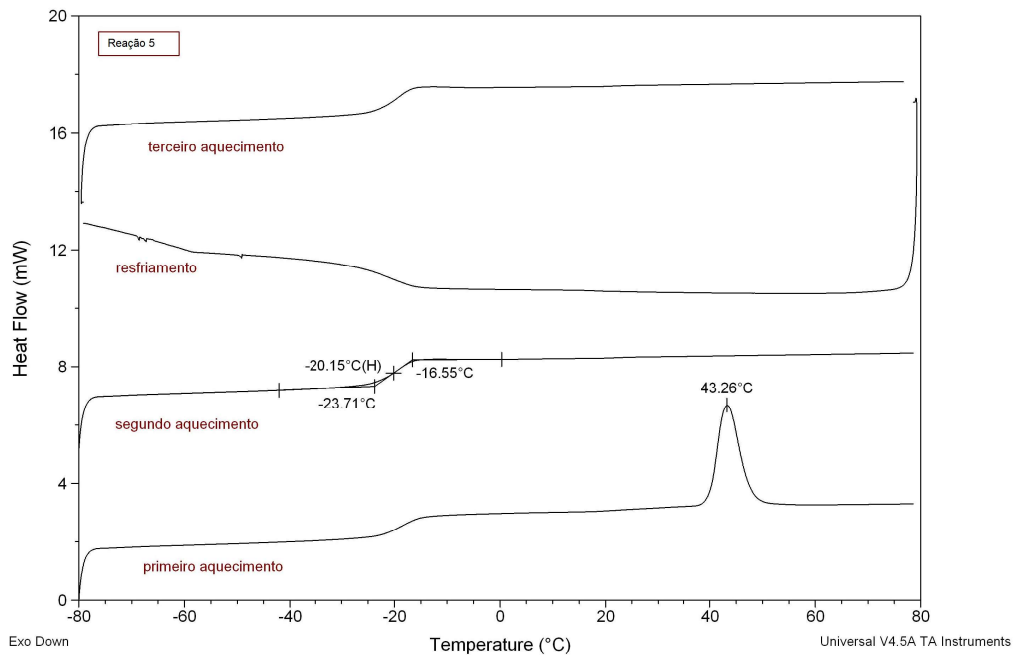


Figura J.5: Termograma de DSC do produto da reação 5 da Fase 2.

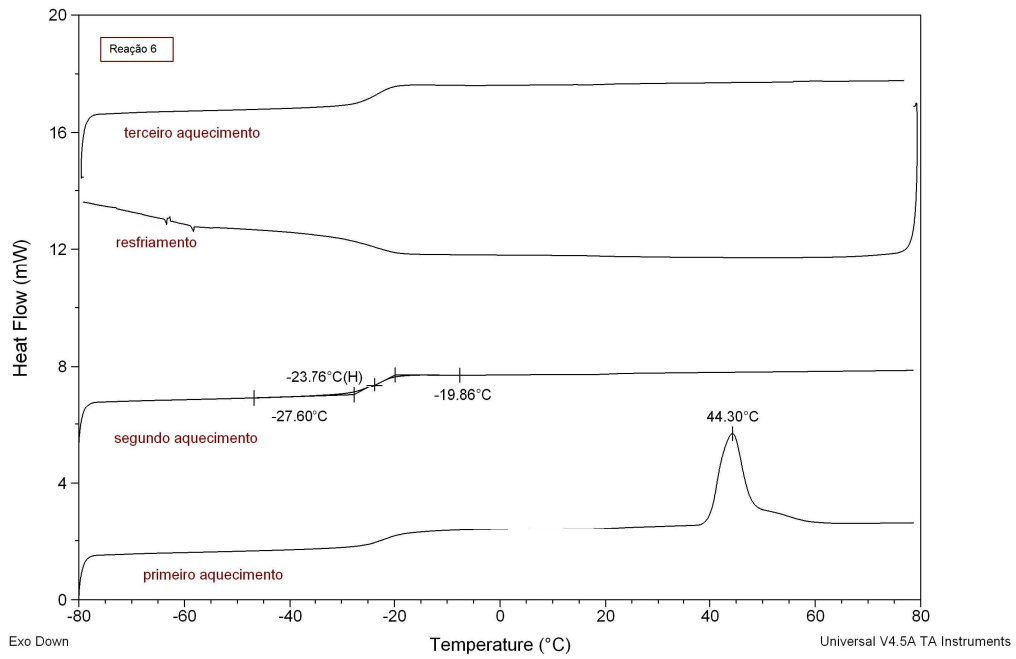


Figura J.6: Termograma de DSC do produto da reação 6 da Fase 2.

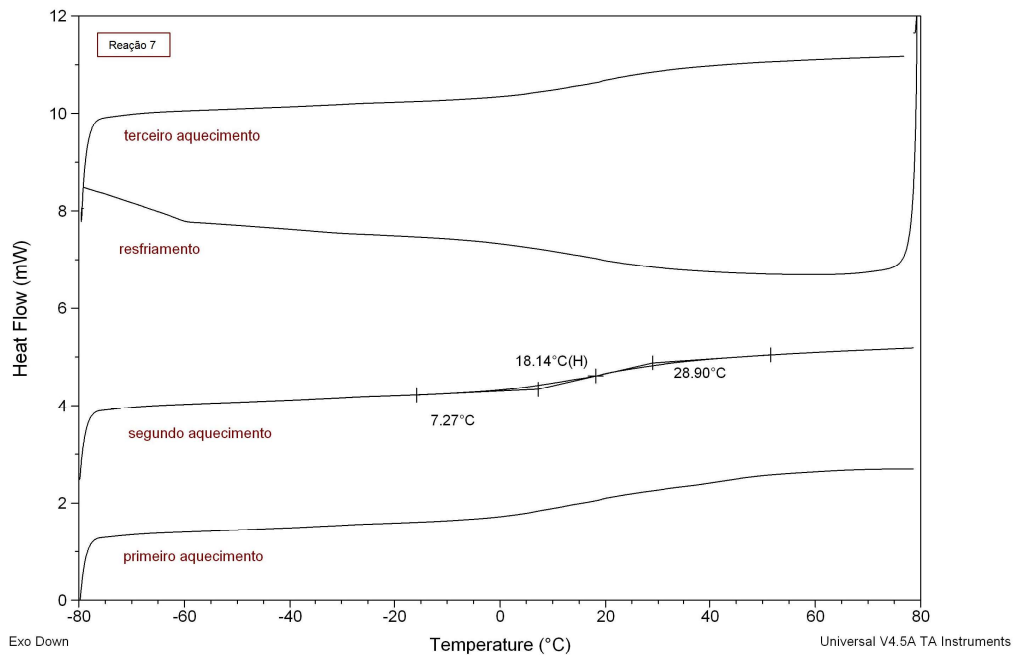


Figura J.7: Termograma de DSC do produto da reação 7 da Fase 2.

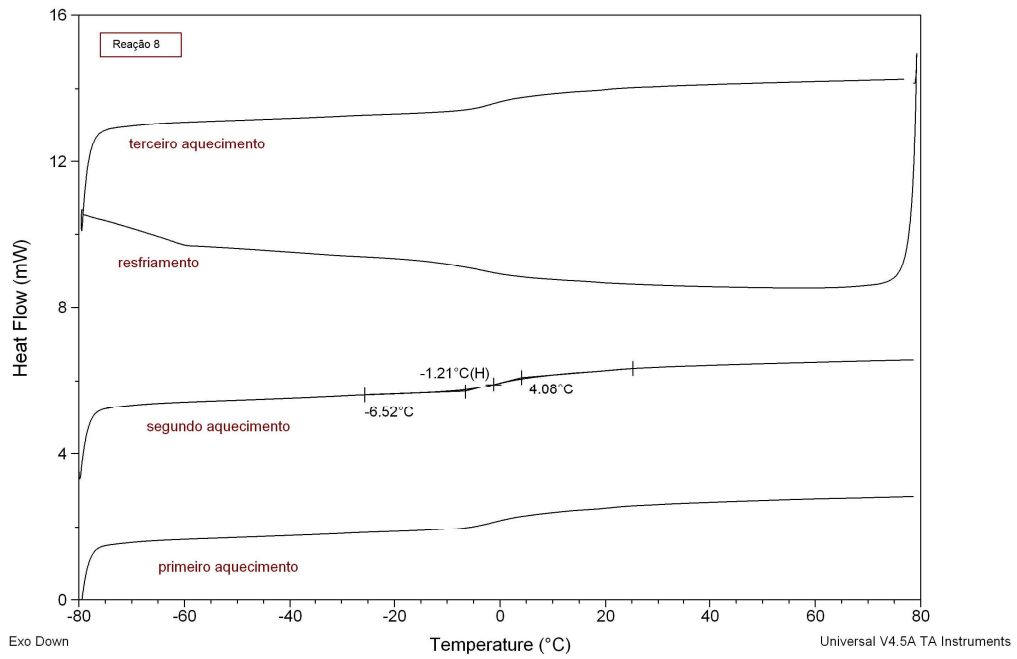


Figura J.8: Termograma de DSC do produto da reação 8 da Fase 2.

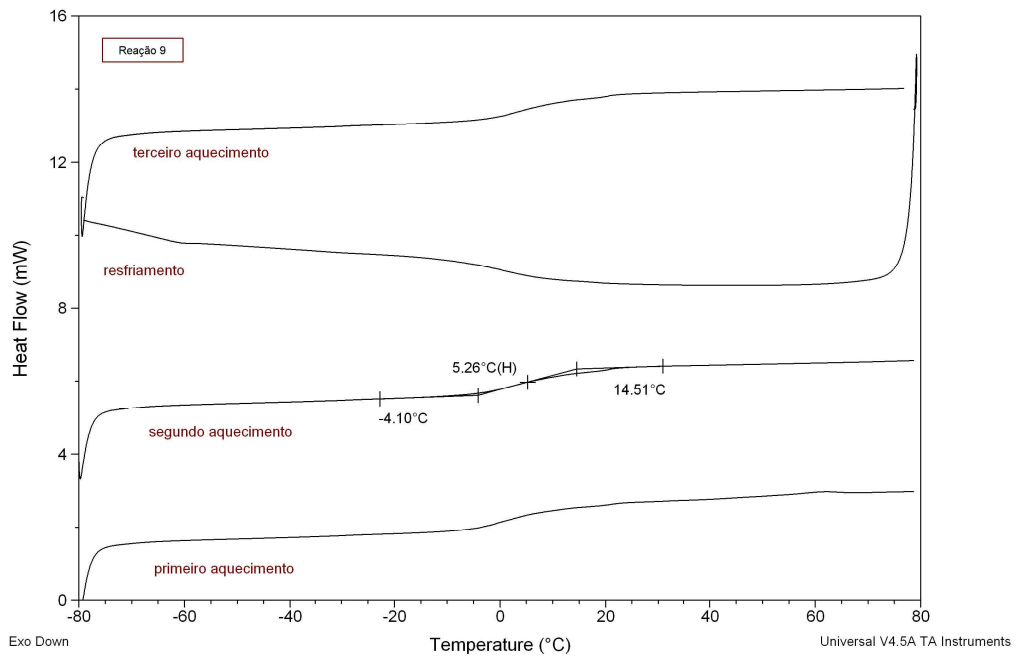


Figura J.9: Termograma de DSC do produto da reação 9 da Fase 2.

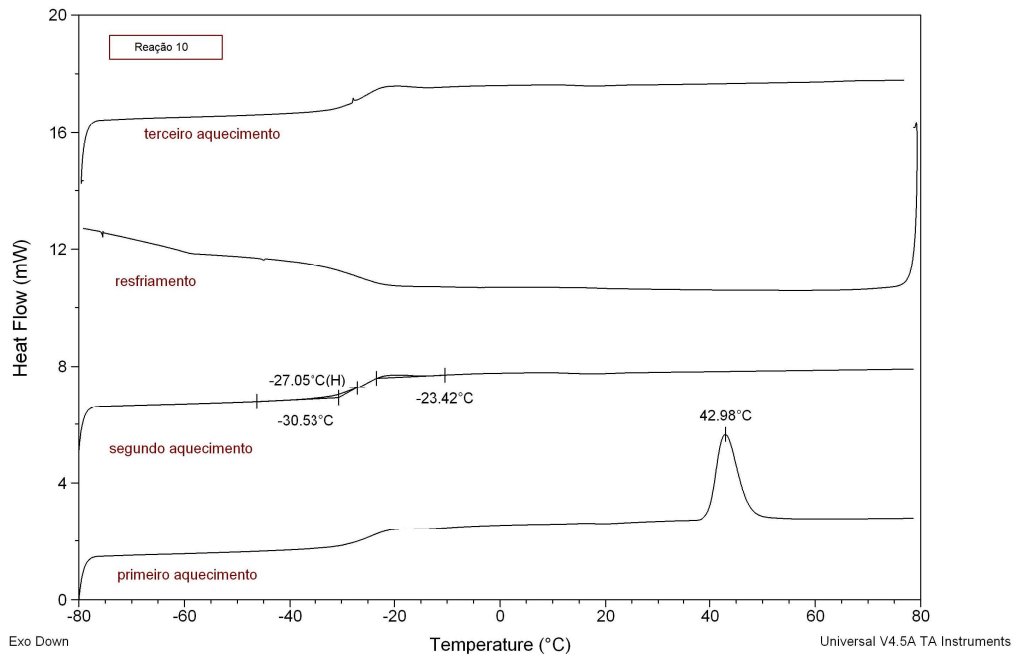


Figura J.10: Termograma de DSC do produto da reação 10 da Fase 2.

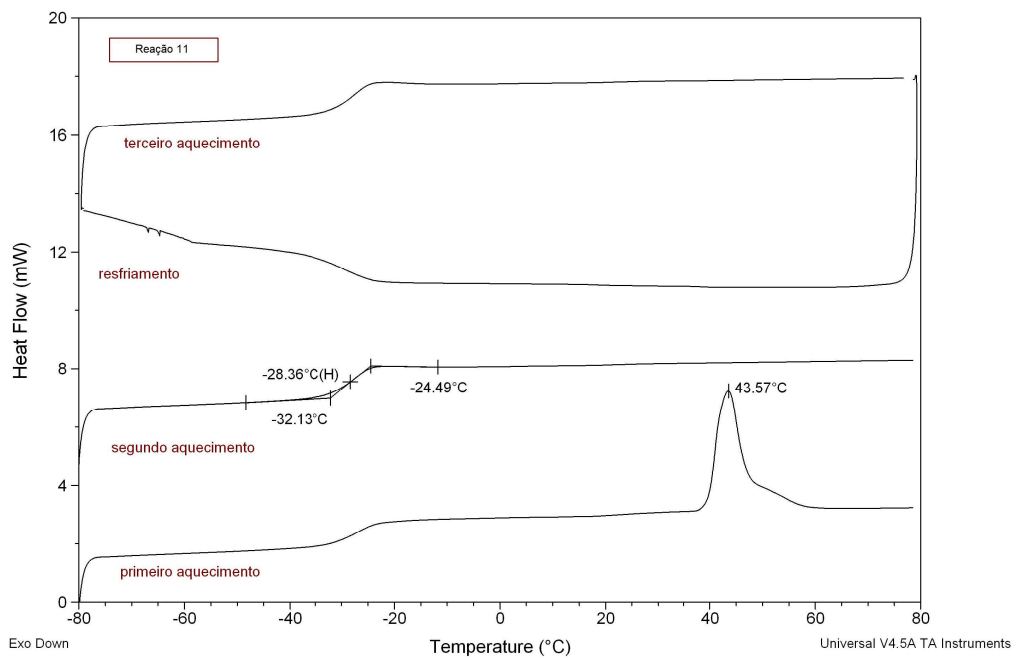


Figura J.11: Termograma de DSC do produto da reação 11 da Fase 2.

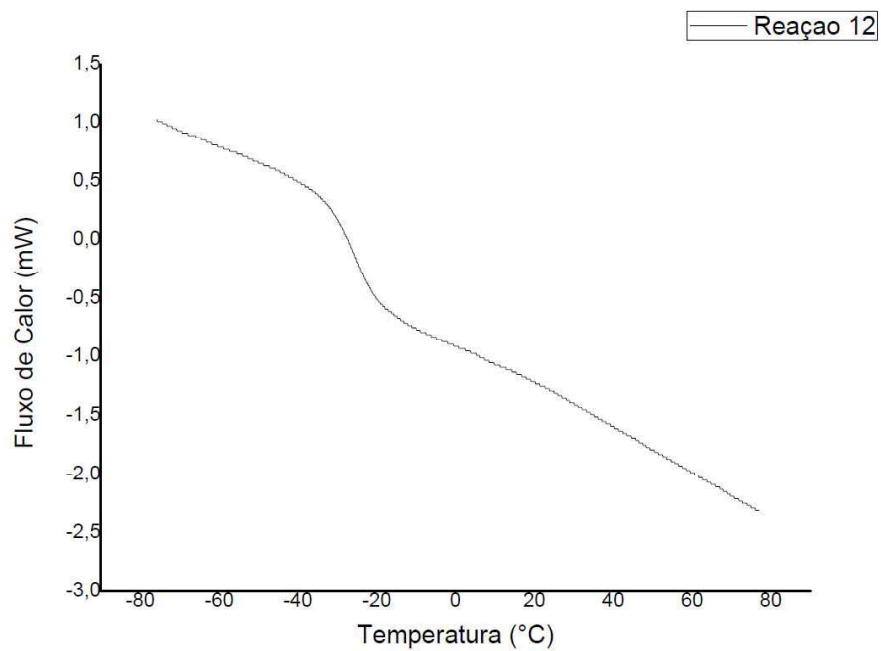


Figura J.12: Termograma de DSC do produto da reação 12 da Fase 2.

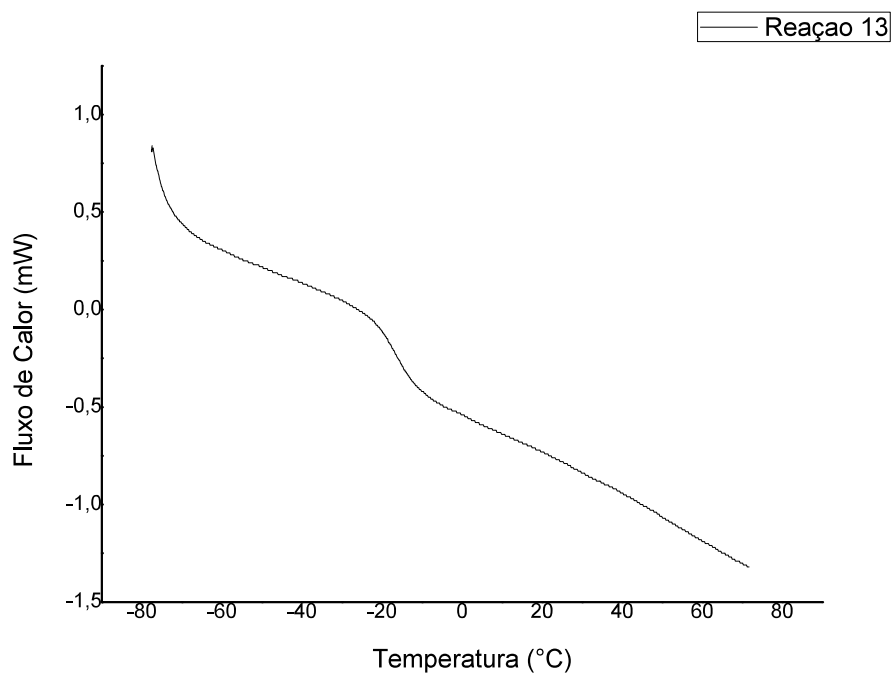


Figura J.13: Termograma de DSC do produto da reação 13 da Fase 2.

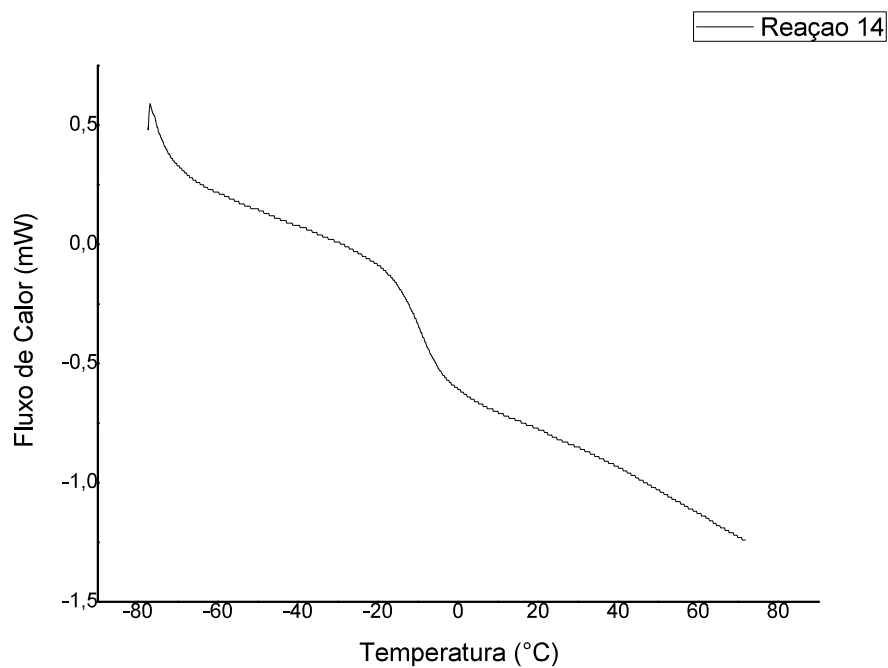


Figura J.14: Termograma de DSC do produto da reação 14 da Fase 2.

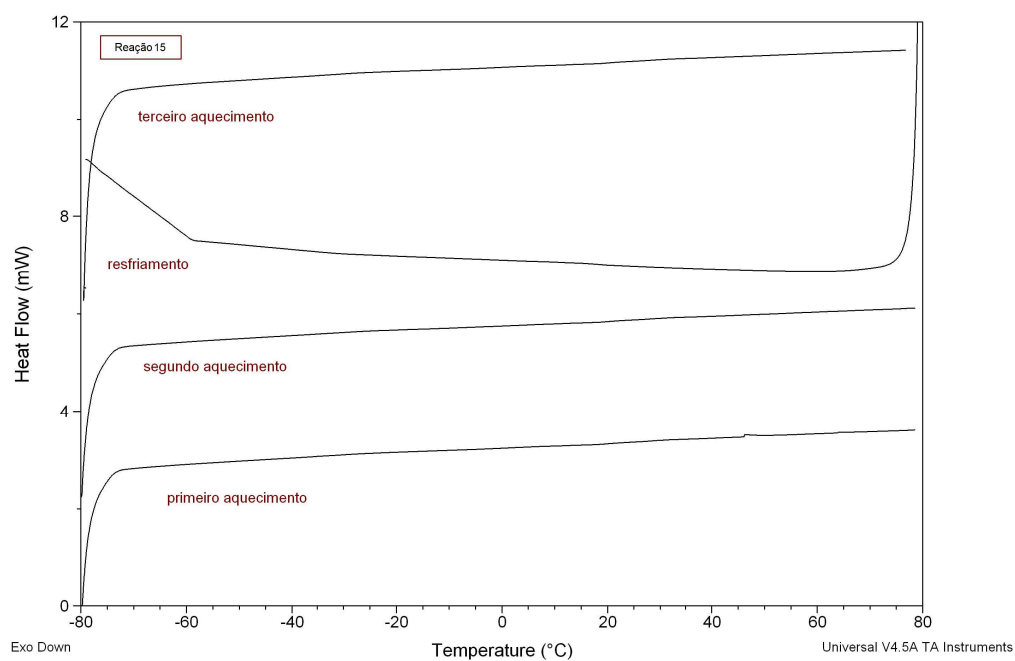


Figura J.15: Termograma de DSC do produto da reação 15 da Fase 2.

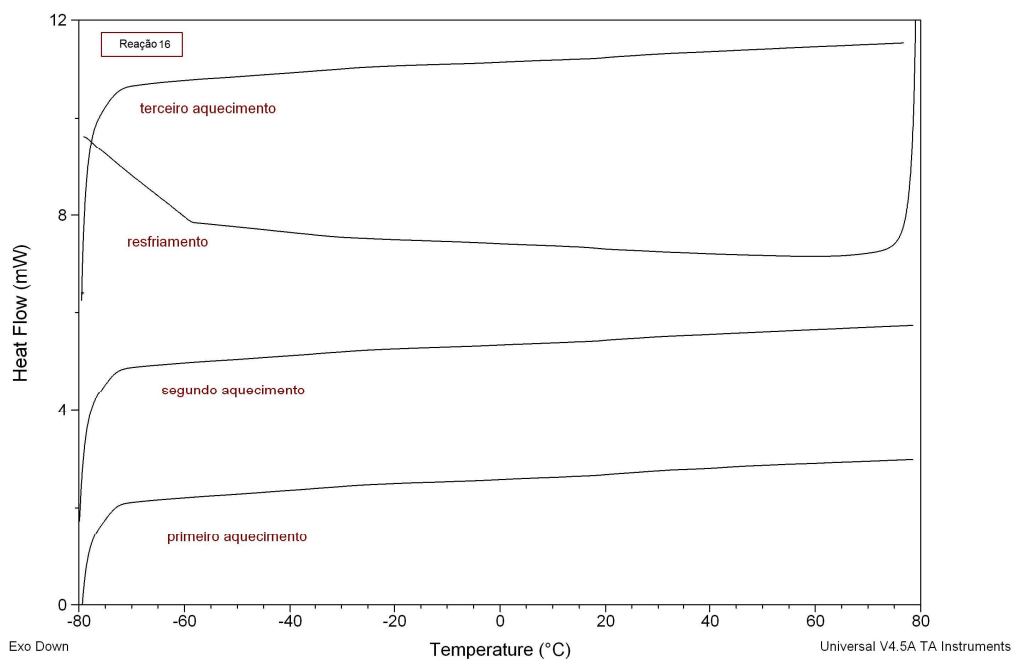


Figura J.16: Termograma de DSC do produto da reação 16 da Fase 2.

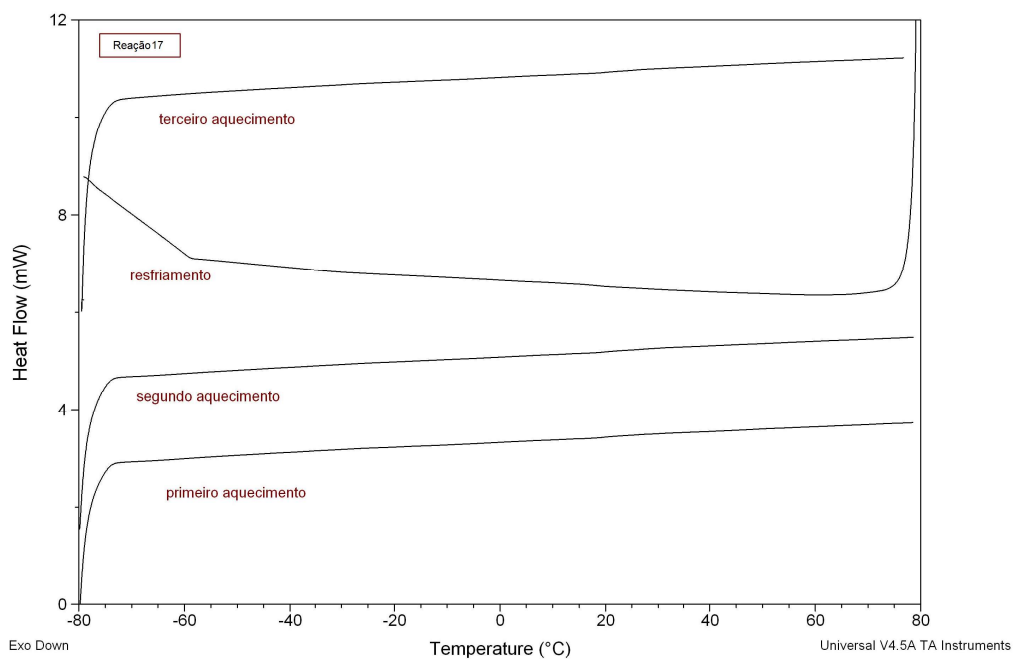


Figura J.17: Termograma de DSC do produto da reação 17 da Fase 2.

Apêndice K

DSC e GPC dos Polímeros da fase 3

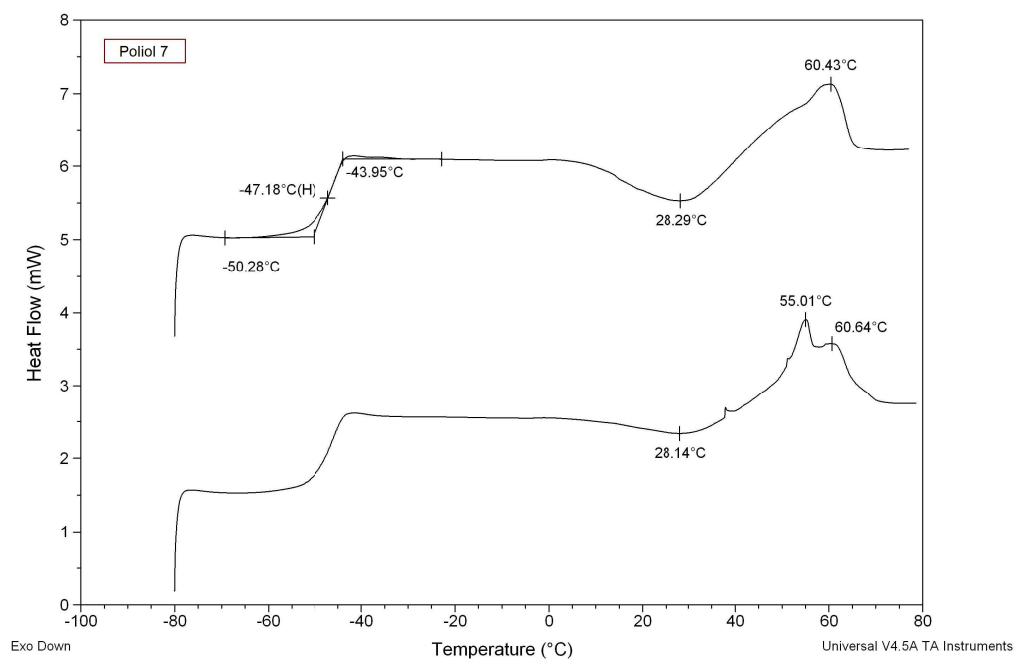


Figura K.1: Termograma de DSC do polioli 7 da Fase 3.

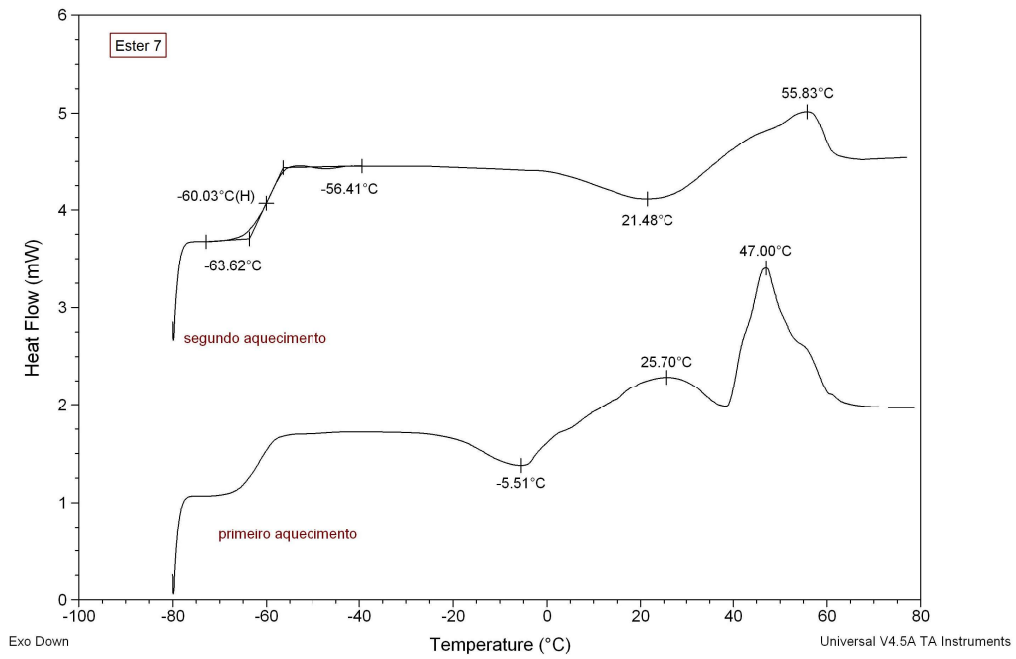


Figura K.2: Termograma de DSC do éster 7 da Fase 3.

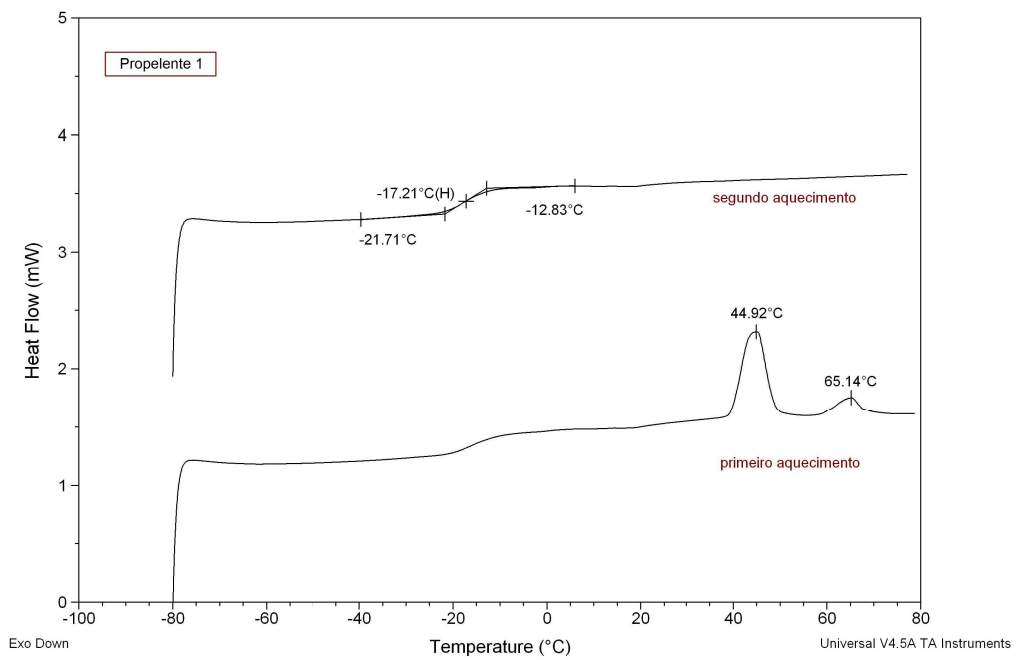


Figura K.3: Termograma de DSC do propelente final 1 da Fase 3.

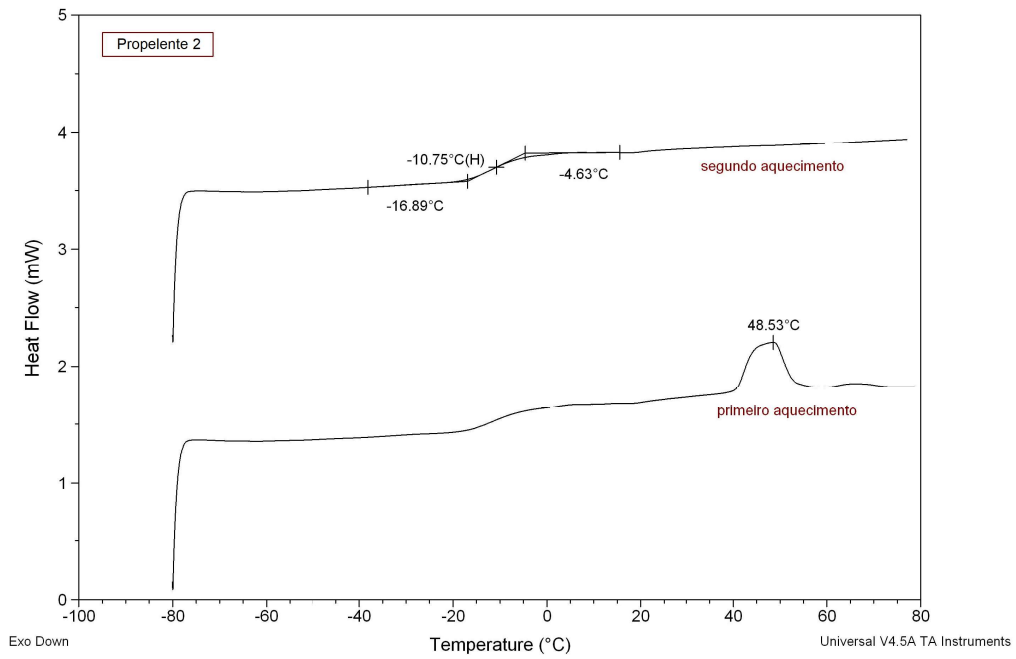


Figura K.4: Termograma de DSC do propelente final 2 da Fase 3.

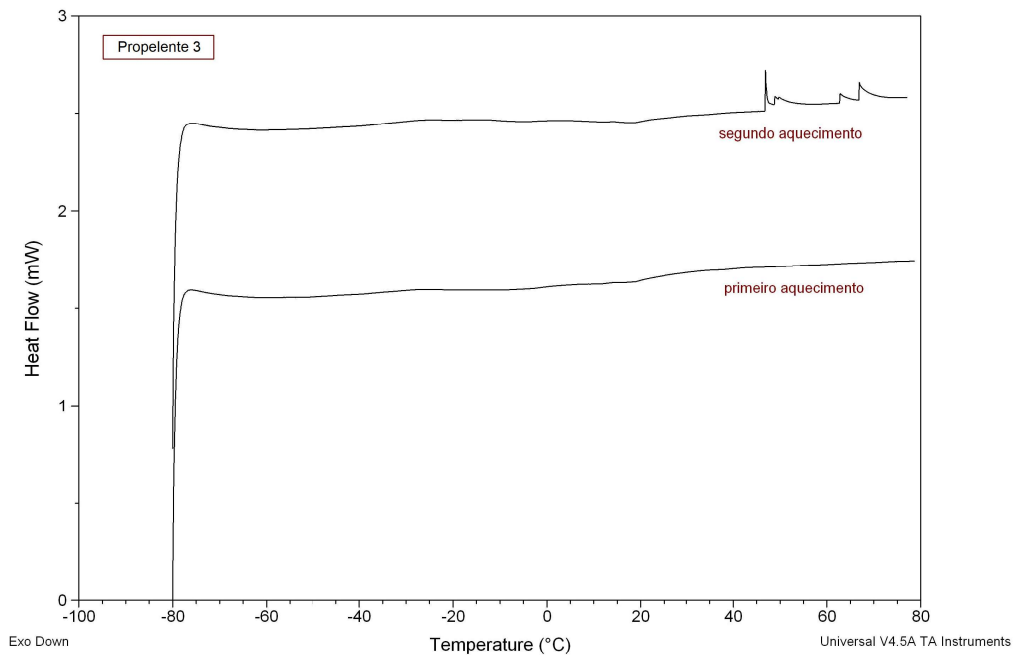


Figura K.5: Termograma de DSC do propelente final 3 da Fase 3.

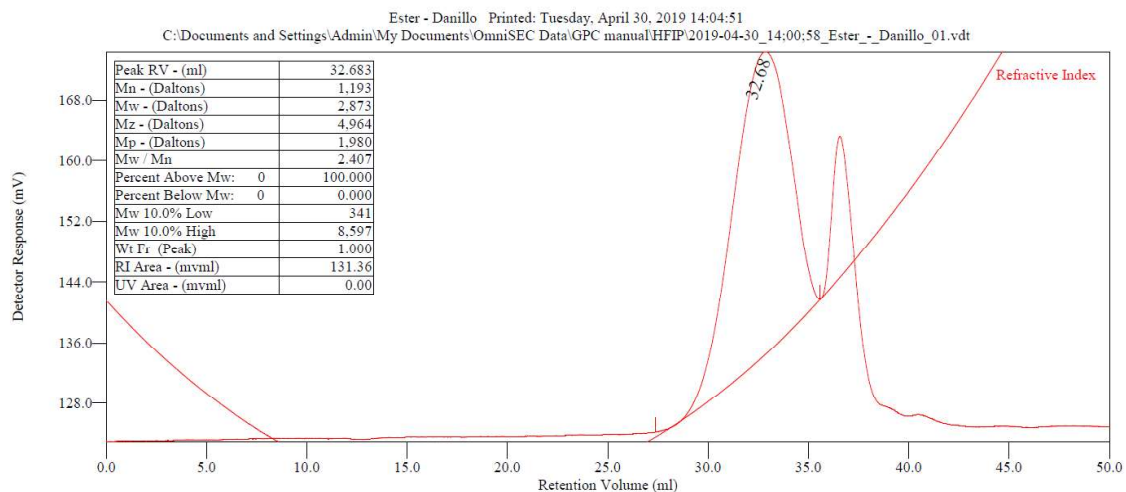


Figura K.6: Análise de GPC do éster 7.

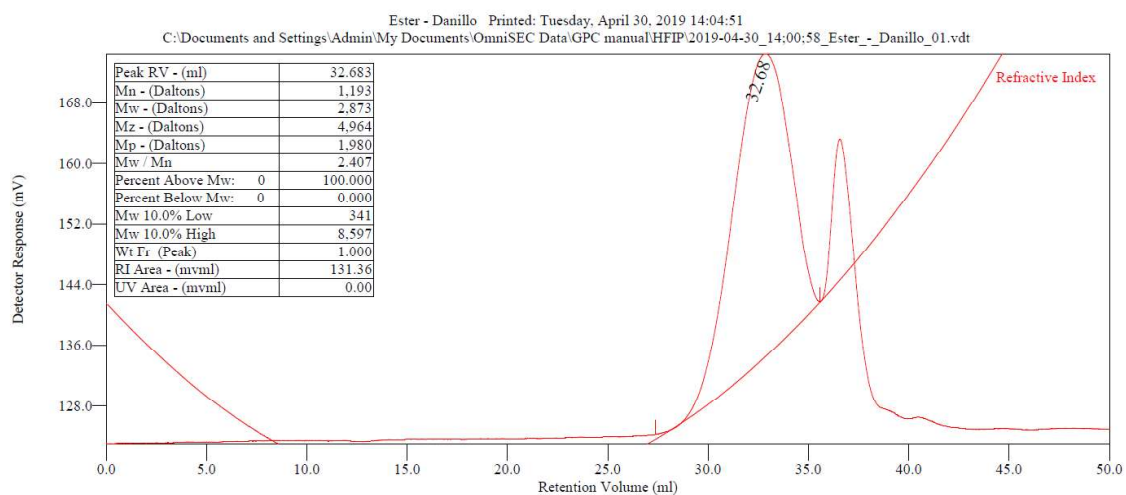


Figura K.7: Análise de GPC do poliol 7.