

Cenário Patentário sobre Propelentes Sólidos: Conectando Formulações Clássicas de AP/Al/HTPB aos Materiais Energéticos Avançados

Luís Carlos Oliveira da Silva e Gilson da Silva
Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), Rio de Janeiro – RJ Brasil.

Resumo – A necessidade de conciliar elevado desempenho, segurança operacional e menor impacto ambiental permanece um desafio no desenvolvimento de propelentes sólidos compósitos. O artigo analisa o cenário de desenvolvimento de propelentes sólidos compósitos, conectando a formulação clássica AP/Al/HTPB a rotas de melhoria química baseadas em oxidantes verdes, ligantes energéticos e aditivos nanoestruturados. A partir de revisão bibliográfica sobre ADN, HNF, AN estabilizado, polímeros energéticos (GAP, copolímeros nitrados) e nanoingredientes/catalisadores (nano-Al, óxidos mistos, EMOFs), discute-se como essas rotas buscam conciliar desempenho, compatibilidade e menor assinatura ambiental. Em seguida, uma prospecção em patentes Espacenet (2016–2025, classes C06/F41/F42) identifica o núcleo AP/Al/HTPB e verifica em que medida oxidantes verdes, binders energéticos e aditivos avançados aparecem em famílias classificadas por países, depositantes e IPC. Os resultados mostram predominância de China, Coreia do Sul e Estados Unidos, sugerindo oportunidades estratégicas para pesquisa de base, modelagem e caracterização em contextos de defesa e espaço.

Palavras-Chave – Propelentes sólidos, prospecção tecnológica, materiais energéticos.

I. INTRODUÇÃO

Os propelentes sólidos apresentam ampla gama de aplicações militares e civis, desde motores foguete de sondagem e lançadores orbitais até dispositivos de engenharia civil, airbags e sistemas de destruição de agentes perigosos. Dependendo da composição, são classificados em propelentes de base simples, dupla, tripla e propelentes compósitos, estes últimos caracterizados pelo uso de um oxidante sólido, como o perclorato de amônio (AP), e um ligante polimérico que também atua como combustível. Entre as diversas tecnologias, os propelentes compósitos tornaram-se proeminentes em razão do intenso esforço de pesquisa dedicado ao seu desenvolvimento nas últimas décadas [1].

No contexto dos propelentes compósitos, as formulações baseadas em AP, alumínio metálico (Al) e polibutadieno com terminais hidroxila (HTPB) se consolidaram como o sistema de propulsão mais maduro atualmente empregado em foguetes e mísseis. Essas formulações AP/Al/HTPB combinam bom desempenho balístico, densidade energética elevada, processabilidade e armazenabilidade, sendo largamente utilizadas em *boosters* e motores de grande porte. O HTPB destaca-se como ligante dominante devido às propriedades mecânicas favoráveis, alta estabilidade oxidativa e hidrolítica e capacidade de incorporar altos teores de sólidos, além de facilitar o processamento industrial [2], [3] e [4].

Por outro lado, a ausência de grupos energéticos na cadeia do HTPB limita o impulso específico máximo das formulações AP/Al/HTPB, que também apresentam restrições associadas ao oxidante perclorado. Estudos sobre impacto atmosférico mostram que a decomposição do AP gera espécies contendo cloro (HCl, Cl₂, NOCl) e Al₂O₃, além de CO, CO₂, NO_x e H₂O, com potencial formação de aerossóis tóxicos, chuva ácida, perturbações locais da camada de ozônio e efeitos radiativos. Mesmo sem indicar impacto global comparável ao de outras indústrias, cada lançamento injeta grandes quantidades de produtos na atmosfera em poucos minutos, o que torna relevante a análise de impactos locais e a busca por alternativas ambientalmente mais aceitáveis [1] e [4].

A preocupação com assinaturas visuais e infravermelhas levou ao desenvolvimento de formulações *smokeless*, nas quais se reduz a fração de alumínio e o AP pode ser substituído por oxidantes como o nitrato de amônio (AN). Contudo, estudos com propelentes AN/HTPB evidenciam desafios associados à higroscopicidade do AN, às transições de fase cristalina e à consequente instabilidade dimensional do grão, que impactam a estabilidade de queima e o desempenho balístico. Esses resultados ilustram que a substituição do AP por oxidantes alternativos exige considerações de compatibilidade físico-química e operacional [4] e [5].

Nesse cenário, observa-se evolução em direção a oxidantes verdes, ligantes energéticos e aditivos nanoestruturados, com o objetivo de conciliar desempenho, redução de emissões nocivas e requisitos de segurança. Entre os oxidantes alternativos investigados, destacam-se sais energéticos como AN estabilizado, dinitramida de amônio (ADN) e nitroformato de hidrazínio (HNF), que eliminam o cloro dos produtos de combustão e, em princípio, reduzem impactos sobre a camada de ozônio e a formação de chuva ácida. Uma avaliação crítica dessas espécies mostra, contudo, desafios de estabilidade térmica, transições de fase, sensibilidade e compatibilidade com ligantes e aditivos consolidados. Estudos com sistemas polímero de azoteto de glicidila (GAP)/ADN e GAP/AP demonstram interações específicas entre grupos OH do polímero energético e cátions amônio dos oxidantes, bem como variações nas bandas de N₃ do GAP e NO₂⁺ do ADN, indicando que a combinação de oxidantes verdes com ligantes energéticos exige análise cuidadosa de compatibilidade molecular [5], [6] e [7].

No campo dos ligantes, polímeros energéticos ricos em nitrogênio, como o (GAP), e policarbonatos azido-funcionalizados, como PBAMO e PAMMO, têm sido propostos para substituir ou complementar o HTPB em propelentes compósitos. Esses ligantes energéticos apresentam maior densidade, calor de formação positivo e taxas de queima superiores às dos ligantes inertes, resultando em aumento de impulso específico em formulações baseadas em AP.

Entretanto, sua processabilidade e propriedades mecânicas nem sempre são comparáveis às do HTPB, motivando o desenvolvimento de copolímeros energéticos que combinem segmentos inertes e energéticos em uma mesma matriz. Copolímeros como GAP/PolyBAMO permitem formular propelentes AP/ligante energético com melhor processabilidade, redução de plastificantes e aumento simultâneo de taxa de queima e impulso específico, mantendo propriedades mecânicas adequadas [8].

Paralelamente, a incorporação de aditivos nanoestruturados, especialmente nanoalumínio (nAl), tem se mostrado estratégia eficaz para modificar o regime de combustão. Formulações contendo nAl apresentam aumentos significativos nas taxas de queima, em alguns casos da ordem de 1,6 a 2 vezes em relação a propelentes não aluminizados ou com alumínio micrométrico, além de redução dos tempos de ignição e do tamanho de aglomerados de Al_2O_3 nos produtos condensados. Observações da estrutura de chama revelam que o uso de nAl aproxima a zona de combustão da superfície do propelente, intensificando a realimentação térmica e alterando o expoente de pressão, o que pode reduzir a sensibilidade da taxa de queima a variações de pressão e modificar a resposta a catalisadores tradicionais. Em paralelo, catalisadores nanoestruturados baseados em óxidos mistos, como $CoWO_4$, Bi_2WO_6 e $CuCo_2O_4$ suportados em grafeno, têm sido integrados a partículas energéticas AP/Al/NC produzidas por *electrospray*, demonstrando aumento de taxa de queima, maior taxa de pressurização e redução significativa do coeficiente de sensibilidade térmica, especialmente em sistemas catalisados por Bi_2WO_6 /RGO (óxido de grafeno reduzido), [9], [10], [11].

A evolução dos catalisadores de combustão não se limita a óxidos metálicos. Estruturas metal-orgânicas energéticas, ou *Energetic Metal Organic Frameworks* (EMOFs), passaram a ser consideradas modificadores de taxa de queima e ingredientes energéticos simultaneamente. Esses materiais combinam ligantes energéticos, como triazóis e tetrazóis nitrossubstituídos, com centros metálicos, apresentando grande área específica, sítios ativos altamente dispersos e capacidade de aumentar o nível energético global do propelente, ao mesmo tempo em que reduzem o índice de pressão e modulam a sensibilidade. Exemplos recentes de EMOFs baseados em ligantes nitrotriazólicos ricos em nitrogênio mostram temperaturas de decomposição elevadas, baixa sensibilidade a impacto e fricção e desempenho competitivo, reforçando o potencial dessas estruturas para conciliar alta energia, estabilidade térmica e baixa sensibilidade [12] e [13].

Considerando esse panorama, da formulação AP/Al/HTPB, dominante e madura, para sistemas com oxidantes livres de cloro, ligantes energéticos e aditivos nanoestruturados, torna-se relevante verificar em que medida essas tendências já se refletem no cenário patentário. Trabalhos recentes em prospecção tecnológica de materiais energéticos mostram que a análise combinada de publicações científicas, em bases como Scopus, e de documentos de patente, em bases como Derwent e Espacenet, é ferramenta eficaz para identificar tendências de desenvolvimento, principais atores e áreas tecnológicas emergentes. Patentes, em particular, são reconhecidas como fontes de conhecimento de

fronteira e instrumentos estratégicos para monitorar inovações e identificar lacunas em campos como nitraminas de alto desempenho e novos materiais energéticos [14].

Neste contexto, o presente artigo discute a evolução química das formulações de propelentes compósitos, com ênfase na transição da tecnologia AP/Al/HTPB para sistemas baseados em oxidantes verdes, ligantes energéticos e aditivos nanoestruturados, e verifica em que medida essas tendências identificadas na literatura se confirmam no panorama patentário recente. A prospecção é utilizada para avaliar se os movimentos observados na revisão, em termos de oxidantes, ligantes, catalisadores e nanopartículas, se refletem em depósitos por países, inventores e depositantes.

II. METODOLOGIA

A prospecção tecnológica foi conduzida por meio da análise de documentos patentários relacionados a propelentes compósitos e materiais energéticos, permitindo identificar tendências de desenvolvimento, atores relevantes e campos de aplicação emergentes. Para os documentos patentários, utilizou-se a base Espacenet, ferramenta pública do Escritório Europeu de Patentes (EPO), com recorte temporal de 01/01/2016 a 31/12/2025, abrangendo tanto formulações clássicas AP/Al/HTPB quanto rotas com oxidantes alternativos, ligantes energéticos e aditivos avançados.

As estratégias de busca foram definidas a partir dos objetivos do estudo e organizadas em quatro grupos tecnológicos principais:

- (i) formulações baseadas em AP/Al/HTPB;
- (ii) oxidantes alternativos, com destaque para HNF, ADN e AN estabilizado;
- (iii) ligantes energéticos, incluindo polímeros azidofuncionalizados e copolímeros energéticos;
- (iv) aditivos avançados, com ênfase em nanoingredientes metálicos e catalisadores energéticos.

As palavras-chave e combinações booleanas foram adaptadas à base, considerando a terminologia técnica recorrente na literatura e nos documentos patentários relativos a propelentes compósitos. Os resultados recuperados foram triados por pertinência temática e organizados em campos analíticos típicos de prospecção tecnológica: classificação principal na Classificação Internacional de Patentes (IPC), país de prioridade, principais depositantes e inventores, famílias tecnológicas e aplicação declarada. Esse conjunto de variáveis permite observar a distribuição do esforço em inovação, a concentração institucional e o posicionamento dos diferentes grupos tecnológicos no panorama patentário. A análise foi estruturada para verificar se as tendências observadas na revisão, especialmente a transição da formulação AP/Al/HTPB para sistemas com oxidantes verdes, ligantes energéticos e aditivos nanoestruturados, também se manifestam no comportamento dos depósitos no período selecionado.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A. Formulação clássica e seus limites

Mesmo dentro do núcleo AP/Al/HTPB, observa-se a necessidade de ajustes por meio de modificadores de taxa de queima, catalisadores e aditivos de resfriamento, evidenciando que a formulação clássica, embora madura, permanece dependente de refinamentos para atender requisitos operacionais específicos.

Os resultados da prospecção patentária, obtidos a partir de buscas no Espacenet, reforçam a centralidade dessa formulação no panorama recente. As famílias recuperadas estão concentradas em IPCs ligadas a propelentes compósitos sólidos e explosivos/propelentes, com predominância de códigos C06B explosivos ou composições energéticas, sua fabricação e uso (por exemplo, C06B 33 – composições contendo partículas de metal, liga metálica, com pelo menos um material fornecedor de oxigênio que seja um óxido metálico ou um sal, orgânico ou inorgânico, capaz de produzir um óxido metálico – e C06B 23) e C06D meios para gerar propulsão (Por exemplo C06D 5 - geração de gás sob pressão, por exemplo, para cartuchos explosivos, cartuchos de partida, foguetes), frequentemente combinados com classes de aplicação como F42B (cargas propelentes) o que indica foco em composições de AP/Al/HTPB e seus processos de preparação.

Em termos geográficos, a Fig 1. a) mostra a predominância de depósitos na China, com 47,5% das famílias, seguida pelos Estados Unidos (18% das famílias), documentos sob jurisdição europeia (EP, 9,8% das famílias), além de participações mais modestas de Japão (JP, 4,9%), Canadá e Coreia do Sul (3,3%), e outros (13% das famílias). A Fig. 1. b) já demonstra que, apesar de haver uma predominância do depósito em território chinês, a maioria das patentes no mundo são de depositantes americanos, seguidos de chineses, alemães, sul-coreanos, indianos e canadenses. Essa distribuição revela um esforço recente e intenso, especialmente na China e nos Estados Unidos, em tecnologias ainda associadas as composições que contém AP/Al/HTPB, compatível com a forte atividade de desenvolvimento de veículos lançadores e mísseis nesses países.

Entretanto, comparando os dados à uma busca mais abrangente que envolve todos os propelentes sólidos e composições dentro das classificações C06, F41 e F42, os propelentes AP/Al/HTPB na década investigada apresentou uma baixa expressão, 13,2% das famílias de patentes encontradas. Uma das causas para a baixa representatividade, que será investigada a frente, poderia ser a migração para novas composições.

Do ponto de vista temporal, observa-se na Fig. 2 um crescimento entre 2016 e 2017, com pico em 2017 (9 famílias) e valores ainda elevados em 2019, seguido de atividade contínua entre 2020 e 2024 (tipicamente 3–4 famílias/ano), o que indica que o “núcleo AP/Al/HTPB” ainda ativo, embora parte do esforço inovativo, possivelmente se deslocou para oxidantes verdes, ligantes energéticos e nanoingredientes.

Do ponto de vista temporal, observa-se na Fig. 2 um crescimento entre 2016 e 2017, com pico em 2017 (9 famílias) e valores ainda elevados em 2019, seguido de atividade contínua entre 2020 e 2024 (tipicamente 3–4 famílias/ano), o

que indica que o “núcleo AP/Al/HTPB” ainda ativo, embora parte do esforço inovativo, possivelmente se deslocou para oxidantes verdes, ligantes energéticos e nanoingredientes.

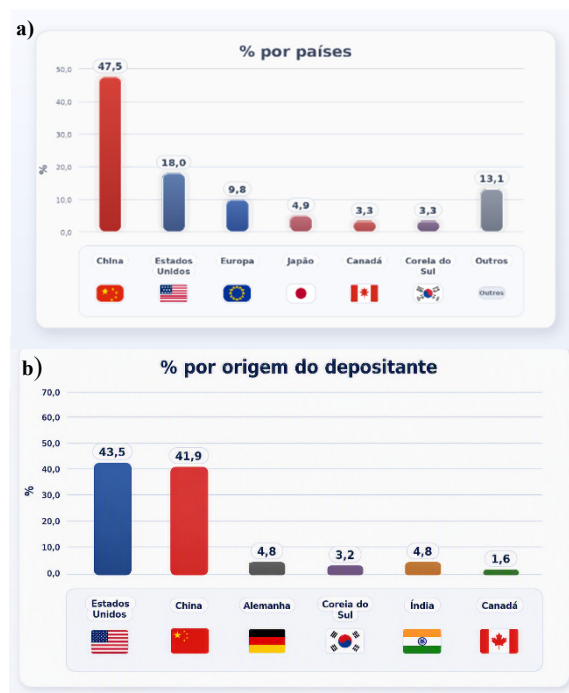


Fig. 1. a) Percentual de famílias de patentes para composições AP/Al/HTPB por países publicadas entre 2016 até 2025; b) Origem do depositante.

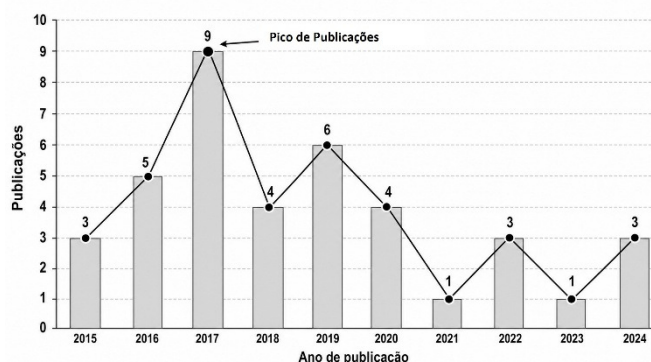


Fig. 2. Publicações de patentes com AP/Al/HTPB entre 2015-2026.

As tecnologias identificadas nas patentes podem ser agrupadas em aprimoramento da formulação base (variações de teor e granulometria de AP e Al, tipos de agentes de cura), introdução de modificadores balísticos (catalisadores e *coolants* amídicos), ajustes de pluma e assinaturas (redução de fumaça mantendo AP/HTPB) e processos de preparação e estabilidade (mistura, cura, microestrutura). Em conjunto, esses dados confirmam que documentos classificados em IPCs de propelentes compósitos sólidos e explosivos/propelentes continuam sendo a base do campo, validando a centralidade histórica e contemporânea da formulação clássica AP/Al/HTPB, ao mesmo tempo em que explicitam seus limites e motivam a transição gradual para sistemas com

oxidantes verdes, ligantes energéticos e aditivos nanoestruturados.

B. Rotas de melhoria química

As rotas de melhoria química em propelentes compósitos concentram-se na substituição parcial do sistema AP/Al/HTPB por oxidantes livres de cloro, ligantes energéticos e aditivos funcionais capazes de modificar simultaneamente desempenho, compatibilidade e assinatura ambiental. Nesse contexto, a dinitramida de amônio (ADN), o nitroformato de hidrazínio (HNF) e o nitrato de amônio (AN) estabilizado figuram como oxidantes recorrentes na literatura, por eliminarem o cloro dos produtos de combustão e reduzirem a formação de HCl e espécies correlatas associadas ao uso de percloratos. Revisões dedicadas ao HNF destacam seu elevado potencial energético, mas também ressaltam limitações relevantes de estabilidade térmica, sensibilidade mecânica e complexidade de síntese, que restringem sua adoção ampla em comparação com sistemas baseados em AP. No caso de ADN e AN estabilizado, além dos ganhos ambientais associados à ausência de cloro, a literatura resalta problemas de higroscopicidade, transições de fase e compatibilidade com ligantes e aditivos, exigindo estratégias específicas de estabilização e controle de microestrutura para garantir desempenho e segurança comparáveis aos propelentes tradicionais.

Em paralelo, ligantes ou aglutinantes energéticos têm sido propostos para superar as limitações energéticas do HTPB, mantendo ou melhorando propriedades mecânicas e processabilidade. O polímero de azida de glicidila (GAP) é o exemplo mais citado, apresentando elevada densidade, calor de formação positivo e taxas de queima superiores às de ligantes inertes, o que resulta em aumento de impulso específico em composições com oxidantes inorgânicos e energéticos. Copolímeros nitrados, incluindo combinações de GAP com monômeros do tipo BAMO e segmentos inertes, são discutidos como estratégias para modular simultaneamente energia, propriedades mecânicas e comportamento reológico, de forma a compatibilizar desempenho elevado com requisitos industriais de processamento. Estudos espectroscópicos por FTIR em sistemas GAP/ADN e GAP/AP evidenciam interações intermoleculares específicas entre grupos OH do ligante energético e cátions amônio dos oxidantes, além de alterações em bandas associadas a grupos azida e nitro, indicando que a introdução de ligantes energéticos reconfigura a rede de interações químicas da formulação e requer avaliação cuidadosa de compatibilidade e estabilidade. As Fig. 3. e Fig. 4. Apresentam esquemas dos avanços tecnológicos.

O terceiro eixo de melhoria química envolve aditivos avançados, com destaque para nanoalumínio (nano Al), modificadores de morfologia de partículas oxidantes e catalisadores de queima em micro e nanoescala. Estudos experimentais com nano Al indicam aumentos significativos na taxa de queima, redução do tempo de ignição e diminuição do tamanho de aglomerados de Al_2O_3 , bem como deslocamento da zona de combustão para mais próximo da superfície do grão, modificando o expoente de pressão e a sensibilidade balística.

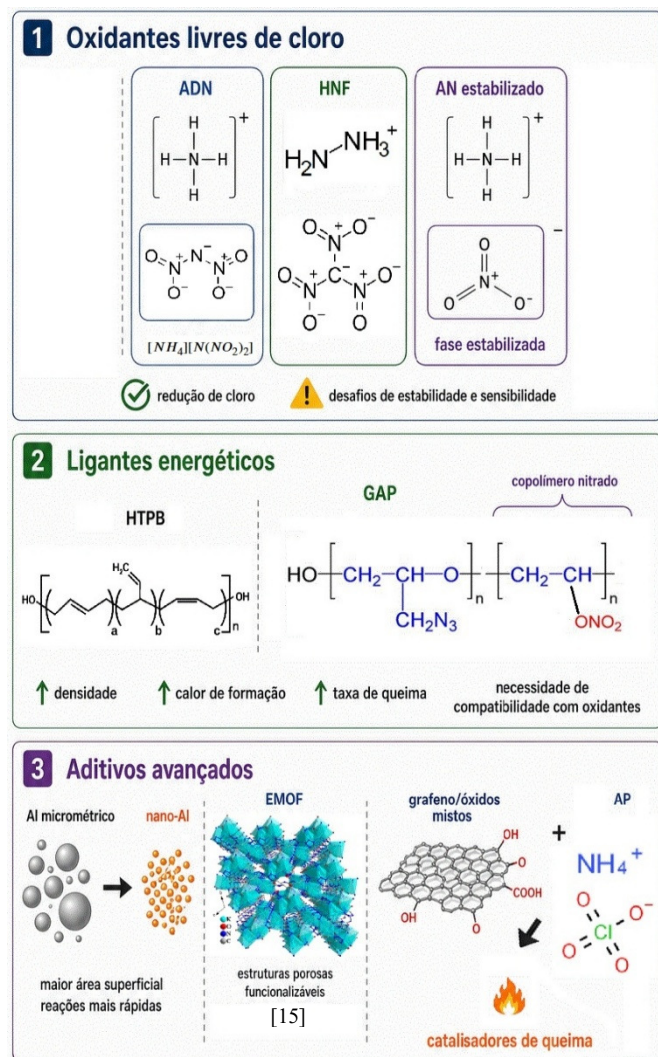


Fig. 3. Esquema das alternativas tecnológicas.

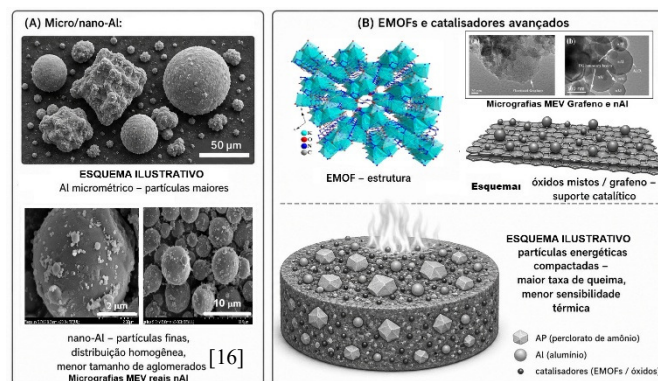


Fig. 4. Micro/nano Al e estruturas EMOF com aditivos avançados: Influência da Morfologia e da estrutura na taxa de queima, expoente de pressão e sensibilidade [12], [13] e [16].

Catalisadores baseados em óxidos mistos de metais de transição e estruturas metal orgânicas energéticas (EMOFs) são descritos como materiais multifuncionais, capazes de atuar simultaneamente como modificadores de taxa e ingredientes energéticos, combinando ligantes nitrogenados (tetrazóis, triazóis) com centros metálicos e promovendo redução do índice de pressão e da sensibilidade sem penalizar o

desempenho, Em conjunto, a revisão bibliográfica indica que essas rotas de melhoria química, oxidantes livres de cloro, ligantes energéticos e aditivos nanoestruturados, não se limitam a aumentar a energia específica, elas buscam, de forma integrada, otimizar compatibilidade química, estabilidade térmica, sensibilidade e assinatura ambiental, preparando o terreno para as tendências geográficas, institucionais e tecnológicas que serão examinadas à luz dos resultados de prospecção no item seguinte.

C. Tendências confirmadas por prospecção

A prospecção patentária realizada a partir das buscas no Espacenet corrobora a centralidade da formulação clássica AP/Al/HTPB e, ao mesmo tempo, confirma que as rotas de melhoria química descritas na seção B vêm adquirindo expressão tecnológica relevante no período recente. No conjunto geral de 296 famílias identificadas para os termos *solid propellant* e *composite propellant* nas classes C06, F41 e F42 entre 2016 e 2025, a busca refinada, construída para recuperar composições contendo ADN, HNF, AN, oxidantes verdes e ligantes do tipo glycidyl azide/GAP, respondeu por 66 famílias, o que corresponde a 22,3% do universo recuperado. Esse percentual indica que as tecnologias discutidas na revisão já não ocupam posição marginal, mas constituem um bloco expressivo dentro do panorama patentário de propelentes compósitos.

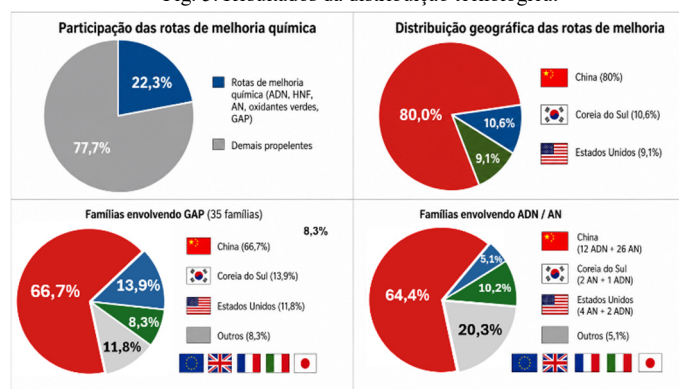
No plano geográfico, observa-se forte concentração na Ásia, sobretudo na China, onde 53 das 66 famílias têm prioridade chinesa, correspondendo a cerca de 80% do total, seguidas por Coreia do Sul, com 7 famílias (10,6%), e Estados Unidos, com 6 (9,1%). Esse padrão também se repete nos subconjuntos tecnológicos. Para GAP, a China lidera com 24 de 35 famílias, seguida pela Coreia do Sul (5) e pelos Estados Unidos (3). Para ADN, 12 das 14 famílias têm prioridade chinesa, enquanto AN apresenta 26 de 33 famílias na China, 4 nos Estados Unidos e 2 na Coreia do Sul. Já HNF aparece com apenas uma família, também chinesa, o que sugere estágio ainda pouco consolidado em comparação com ADN e AN estabilizado, em relação às patentes. Em conjunto, esses resultados indicam que China, Coreia do Sul e Estados Unidos são os países mais ativos nas rotas de melhoria química, embora com claro predomínio chinês, especialmente para oxidantes alternativos e ligantes energéticos. Um recorte destes resultados pode ser observado na Fig. 5.

A análise de depositantes indica que a diversificação química é conduzida pelos mesmos atores que dominam o núcleo AP/Al/HTPB, sem ruptura da base institucional. Destacam-se o Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology (19 famílias), o Xian Modern Chemistry Research Institute (7), Hubei Sanjiang Aerospace Jianghe Chemical Tech Co. Ltd. (5), Agency for Defense Development e University of North China (4 cada). Nos recortes específicos, Hubei e Xian permanecem entre os principais depositantes para GAP, acompanhados pela Agency for Defense Development, e voltam a ocupar posições de destaque para ADN. Esses dados sugerem que as linhas tecnológicas mais maduras, em especial AN estabilizado, GAP e, em menor grau, ADN, são justamente aquelas com maior concentração

institucional e continuidade de investimento por institutos chineses de materiais energéticos e centros de defesa asiáticos.

Do ponto de vista da classificação tecnológica, as três classes IPC mais citadas são C06D5, com 32 ocorrências, C06B45, com 30, e C06B21, com 27. A classe C06D5 está associada a processos de preparação de composições explosivas e propelentes, indicando que parte importante da inovação se concentra no modo de obtenção, mistura, granulação, cura e estabilização dessas formulações. A classe C06B45 corresponde a composições de propelentes ou explosivos contendo componentes especiais, o que a torna particularmente representativa das rotas de melhoria química baseadas em oxidantes alternativos, ligantes energéticos e aditivos funcionais. Já C06B21 se refere a composições contendo oxidantes inorgânicos, confirmando que, mesmo nas rotas de melhoria, o campo permanece ancorado em sistemas oxidantes inorgânicos como ADN, AN e, em escala muito menor, HNF. Em seguida aparecem C06B23, ligada a composições com combustíveis metálicos, e C06B33, relacionada a composições com ligantes poliméricos, o que completa o quadro estrutural típico dos propelentes compósitos sólidos.

Fig. 5. Resultados da distribuição tecnológica.



Essas distribuições permitem identificar diferenças de maturidade entre as linhas tecnológicas avaliadas. AN estabilizado, com 33 famílias em um universo de 296 (cerca de 11,1%), aparece como uma das rotas mais maduras, especialmente porque 26 dessas famílias (aproximadamente 78,8%) têm prioridade na China, 12,1% nos Estados Unidos e o restante se distribui entre KR, EP, IT etc., indicando forte concentração, mas com presença em múltiplas jurisdições. GAP, com 35 famílias (aproximadamente 11,8%), apresenta padrão semelhante: cerca de 68,6% das famílias são chinesas, 14,3% coreanas e 8,6% norte americanas, o que sugere que os ligantes energéticos do tipo GAP ocupam posição comparável à de AN em termos de relevância relativa no panorama de patentes. ADN, com 14 famílias (cerca de 4,7% do total), concentra aproximadamente 85,7% das prioridades na China, com poucas famílias em EP, US, FR, IT, JP e KR, configurando uma rota intermediária, em que o interesse técnico é reconhecido, mas com base patentária menor que AN e GAP. HNF, por sua vez, aparece com apenas uma família dentre as 296 analisadas (aproximadamente 0,3%), o que a coloca como linha claramente menos consolidada do ponto de vista patentário, em consonância com as restrições de

estabilidade e sensibilidade apontadas na revisão bibliográfica. Já nanoingredientes metálicos, óxidos mistos, grafenos e estruturas metal orgânicas energéticas, embora dispersos em diferentes queries específicas, surgem associados a classes complementares como B22F1, B82Y30, B82Y40, B33Y10 e B33Y70 em combinação com C06B e C06D, indicando um eixo emergente de nanoengenharia e catálise avançada ainda com contagens menores, mas já integrado, de forma consistente, ao esforço de depósito. Assim, a prospecção confirma que as tendências descritas na revisão não apenas se refletem no panorama patentário, mas também evidenciam uma transição incremental do campo, na qual a formulação clássica permanece como base enquanto AN estabilizado, GAP e, em menor grau, ADN se destacam como as rotas de melhoria química quantitativamente mais promissoras sob a ótica tecnológica.

D. Implicações para desenvolvimento e pesquisa

Os resultados da revisão e da prospecção sugerem que os campos mais promissores para investimento em pesquisa incluem a compatibilidade entre aglutinantes inertes e energéticos (HTPB, GAP, copolímeros nitrados) com oxidantes como ADN e AN estabilizado, o controle de morfologia cristalina de oxidantes (granulometria e estabilidade de fase) e a engenharia da taxa de queima por meio de nanoalumínio, óxidos mistos, grafeno e EMOFs, sempre com atenção à estabilidade térmica e à sensibilidade mecânica.

Esses tópicos são diretamente relevantes para aplicações em defesa (motores de mísseis, cargas propelentes de grande porte) e espaço (*boosters* de lançadores, estágios de sondagem), nas quais desempenho específico, assinaturas reduzidas e confiabilidade de queima são requisitos críticos. A prospecção mostra que China, Coreia do Sul e Estados Unidos concentram a maior parte dos depósitos em oxidantes verdes, ligantes energéticos e aditivos avançados, o que configura uma oportunidade estratégica para o Brasil atuar em nichos de pesquisa de base, modelagem numérica, simulação de combustão e caracterização físico-química detalhada (FT-IR, DSC/TG, SEM/TEM) dessas formulações, contribuindo com conhecimento fundamental e ferramentas de análise em um cenário no qual o desenvolvimento industrial direto é fortemente dominado por poucos países.

IV. OBSERVAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos indicam que o eixo clássico AP/Al/HTPB permanece como referência tecnológica central em propelentes compósitos, mas tanto a literatura quanto a prospecção patentária apontam uma migração gradual para sistemas mais limpos e energeticamente ajustados, com destaque para novos oxidantes livres de cloro, *binders* energéticos ricos em nitrogênio e modificações microestruturais baseadas em nanoingredientes e catalisadores avançados. O desafio que se coloca não é apenas elevar o desempenho balístico, mas também garantir processabilidade industrial, segurança (sensibilidade mecânica e térmica) e

compatibilidade químico-física entre oxidantes, ligantes e aditivos, em ambientes operacionais exigentes como defesa e espaço. A concentração de depósitos em países e instituições líderes, evidenciada pela prospecção, reforça que essas rotas de melhoria química já são alvo de investimento estratégico e apoia a pertinência do tema como fronteira de pesquisa, abrindo espaço para contribuições brasileiras em modelagem, caracterização e desenvolvimento de materiais energéticos avançados.

REFERÊNCIAS

- [1] Lysien et al., "Solid Propellant Formulations: A Review of Recent Progress and Utilized Components", *Materials*, vol. 14, p. 6657, Novembro 2021.
- [2] S. C. Rufino, G. Silva, K. Iha, "An Overview of the Technological Progress in Propellants Using Hydroxyl-Terminated Polybutadiene as Binder During 2002–2012", *J. Aerosp. Technol. Manag.*, vol. 5, p. 267–278, Maio 2013.
- [3] D. Trache et al., "Thermal behavior and decomposition kinetics of composite solid propellants in the presence of amide burning rate suppressants", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 132, p.1601–1615, Março 2018.
- [4] N. Slavinskaya, M. Wiegand, U. Riedel, "The potential impact of solid rocket propellants on the atmosphere: An overview", 5th European Conference for Aeronautics and Space Sciences, Munich, Germany, 1–5, Julho 2013.
- [5] J. Andrade et al., "Estudo da decomposição térmica de propelente sólido compósito de baixa emissão de fumaça", *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 2, p. 301–305, 2008.
- [6] J. I. S. Oliveira, R. C. L. Dutra, J. Sciamarelli, M. Diniz, "Avaliação por FT-IR de interações entre polímero energético e oxidante: GAP/ADN e GAP/AP", *Polímeros*, vol. 24, p. 620–627, Outubro 2014.
- [7] L. Bansal, P. Jindal, V. K. Rath, "A Critical Review of Limitations and Challenges in Advancement of HNF as a Green Oxidizer for Composite Solid Propellant Formulations", *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 50, p. e12072, Abril 2025.
- [8] S. Toudjine et al., "Review on energetic copolymer binders for propulsion applications: Synthesis and properties", *J. Polym. Sci.*, vol. 61, p. 2254–2275, Junho 2023.
- [9] L. T. DeLuca, "Overview of Al-based nanoenergetic ingredients for solid rocket propulsion", *Defence Technology*, vol. 14, p. 357–365, Junho 2018.
- [10] K. Jayaraman et al., "Combustion Characteristics of Nanoaluminium-Based Composite Solid Propellants: An Overview", *J. Chem.*, vol. 2021, p. 1–12, Maio 2021.
- [11] Z. Tang et al., "Regulation of Catalysts on Tightly Packaged Solid Propellant Energetic Particles: High Combustion Performance with Low Temperature Sensitivity", *Langmuir*, vol. 40 (34), p. 18122–18132, Agosto 2024.
- [12] B. Tan et al., "Research Progress of EMOFs-Based Burning Rate Catalysts for Solid Propellants", *Frontiers in Chemistry Inorganic Chemistry*, vol. 10, p. 01–30, Outubro 2022.
- [13] S. Chen et al., "Synthesis and Properties of Energetic MOFs Based on Bis(3-Nitro-1H-1,2,4-triazole-5-yl) Amine: Advancing High Thermal Stability and Low Sensitivity", *Molecules*, Vol. 30, p. 2478, Junho 2025.
- [14] T. A. B. Oliveira, G. Silva, E. C. Mattos, "Trends and Prospects in the Use of Energetic Materials: A Comprehensive Analysis of Cyclotrimethylenetrinitramine, Cyclotetramethylene-tetranitramine, and Hexanitrohexaazaisowurtzitane", *J. Aerosp. Technol. Manag.*, vol. 16, p. e1326, Fevereiro 2024.
- [15] R. Rajak, P. Kumar, V. D. Ghule, S. Dharavath, Poly Tetrazole Containing Thermally Stable and Insensitive Alkali Metal-Based 3D Energetic Metal–Organic Frameworks, *Inorg. Chem.*, Vol. 62 (21), p. 8389–8396, Maio 2023.
- [16] X. Wu et al., Energy release effect of micro-nano self-assembled aluminum powders and application in composite explosives, *Case Studies in Thermal Engineering*, v. 61, p. 105024, Agosto 2024.