Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Virginia Ribeiro da Silva

Espumas Rígidas de Poliuretano Baseadas em Óleos Vegetais Utilizando Rejeitos Industriais Inorgânicos como Carga e Retardante de Chamas

Belo Horizonte
2013

UFMG/ICEx/DQ – 954ª
T. 427ª

Virginia Ribeiro da Silva

Espumas Rígidas de Poliuretano Baseadas em Óleos Vegetais Utilizando Rejeitos Industriais Inorgânicos como Carga e Retardante de Chamas

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências - Química

Belo Horizonte
2013

Silva, Virginia Ribeiro da
S586e Espumas rígidas de poliuretano baseadas em óleos
2013 vegetais utilizando rejeitos industriais inorgânicos
T como carga e retardante de chamas / Virgínia Ribeiro
da Silva. 2013.
xi, 115 f. : il.

Orientadora: Maria Irene Yoshida.
Coorientadora: Mercês Coelho da Silva.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química Inorgânica - Teses 2. Alumina – Teses 3. Resíduos – Teses 4. Sílica - Teses 5. Espuma – Teses I. Yoshida, Maria Irene, Orientadora II. Silva, Mercês Coelho da, Coorientadora III. Título.

CDU 043

UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@.qui.ufmg.br

"Espumas Rígidas de Poliuretano Baseada em Óleos Vegetais Utilizando Rejeitos Industriais Inorgânicos como Carga e Retardante de Chamas "

Virgínia Ribeiro da Silva

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Maria Irene Yoshida - Orientadora
UFMG

Profa. Mercês Coelho da Silva - Co-Orientadora
UNIFEI

Prof. Cláudio Gouvêa dos Santos
UFOP

Prof. Aparecido Junior de Menezes
UFSCar

Prof. Tulio Matencio
UFMG

Prof. Vito Modesto De Bellis
UFMG

Belo Horizonte, 07 de março de 2013.

Trabalho desenvolvido no Departamento de Química da UFMG, sob orientação da Professora Doutora Maria Irene Yoshida (DQ – UFMG) e co-orientação da Professora Doutora Mercês Coelho da Silva (UNIFEI – *Campus* Itabira).

"...claro que quando chegar ao fim do meu passeio saberei mais, mas também é certo que saberei menos, precisamente por mais saber, por outras palavras, a ver se me explico, a consciência de saber mais conduz-me à consciência de saber pouco, aliás, apetece perguntar, que é saber..."

José Saramago em "*A História do Cerco de Lisboa*".

Dedicatória

Este trabalho é dedicado à minha querida família:

À minha mãe Izabel Ribeiro da Silva e ao meu pai, José Manoel Dionízio da Silva. Vocês são meu suporte, meu norte, minha vida. Amo vocês. Obrigada por tudo, sempre!

Ao meu irmão Leonardo, minha cunhada Paulla e ao meu sobrinho João, meu pequeno grande amor!

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ter sido realizado sem a ajuda de muitas pessoas e instituições. O apoio delas foi fundamental para a execução de todas as etapas deste doutorado. A vocês, meu respeito e meus mais sinceros e profundos agradecimentos pelo apoio dedicado a mim e a este projeto.

- Às minhas orientadoras Profª. Drª. Maria Irene Yoshida e Profª. Drª. Mercês Coelho da Silva, pela confiança, pelo carinho, apoio incondicional e incentivo durante todos os períodos do trabalho, nos bons e maus momentos. Quero que saibam o quanto aprendi e cresci com vocês, profissionalmente e pessoalmente. Serei eternamente grata a vocês pela orientação e amizade.

- À minha orientadora durante o período de Doutorado Sanduíche na Argentina, Prof. Drª. Norma E. Marcovich, por me receber com tanto carinho no Laboratório de Polímeros da *Universidad Nacional de Mar del Plata* (UNMdP). Obrigada pelo apoio profissional e pessoal, pelas discussões sobre materiais poliméricos, pelo cuidado e pela atenção dedicada ao trabalho de produção das espumas a partir de poliol de óleo de tungue.

- À aluna de iniciação científica Bruna Berger Jacobsem, pela amizade e pelo apoio no trabalho de síntese das espumas e compósitos de poliol ricinoleico.

- Ao Prof. Dr. Cornélio de Freitas da UFOP (Ouro Preto – MG) pela doação do rejeito industrial da fabricação de alumina, utilizado neste trabalho.

- Aos meus familiares pela força e carinho, especialmente à tia Rachel e ao Tio Argentino.

- Aos meus amados amigos (Irmãos) André, Daniel, Marcela, Mário, Mirian, Héder, Luciana e Camila, por todos estes anos de convivência e amizade. Nos momentos alegres vocês estavam presentes para comemorar comigo. Nos momentos tristes, vocês estavam presentes me dando força. Nos momentos "impossíveis", quando pensei em desistir de tudo, vocês estavam lá, para me manter viva e me apoiar incondicionalmente. Amo muito todos vocês!

- Aos meus queridos amigos do Departamento de Química Liliane Catone, Marcelo Rosmaninho e Fernando Fulgêncio, pelo apoio, força, amizade e pelas agradáveis conversas, nestes quatro anos de trabalho.

- Carinhosamente, agradeço a todo o pessoal do Laboratório de Polímeros do INTEMA (UNMdP – Mar del Plata – Argentina), pelo carinho e apoio. Especialmente agradeço a Oscar Casemayor, Diana Fasce, David D'Amico, Cristina Hope, Hernán Romeo, Ulises Casado, Emiliano Ciannamea, Facundo Altuna, Lívia Dias, Diana Marin, Úrsula Montoya, Laura Neira, Daysi Gonzáles, Maria Miguel, Luciana Saiz, Mirna Mosiewicki e Prof. Pablo Stefani. Obrigada a vocês pelo apoio no Laboratório e por tornar minha passagem por Mar del Plata tão agradável e feliz!

- A todo pessoal dos laboratórios 137 e 141 do Grutam – DQ - UFMG, pelo apoio e auxilio. Um agradecimento especial aos meus queridos colegas Alex Borges, Ana Paula, Alice, Lilian e Patrícia, pelo apoio e convivência.

- Ao Emerson Vilaça, da *Poly-Urethane* Indústria e Comércio LTDA (Ibirité – MG), pelo fornecimento das amostras de poliol ricinoleico BIOPOL®411 e de outros reagentes, além das preciosas discussões sobre formulações de espumas.

- Ao Clodoaldo Silvério, Celso Toyoshima e Agesislau Silva, do Laboratório de Poliuretanos da *Evonik Industries* (Americana – SP), pela doação das amostras de surfactante, por nos receber tão bem nas dependências do Laboratório e pelas valiosas discussões sobre poliuretanos em geral.

- Ao Prof. Dr. Cézar Petzold, à aluna de mestrado Melissa Heinen e ao técnico Julio Vaghetti, do LaMat – IQ – UFRGS (Porto Alegre – RS), por me receber no laboratório e pelas análises de Condutividade Térmica e Índice de Consumo de Oxigênio das espumas ricinoleicas.

- Ao Prof. Dr. Rodrigo Oréfice e ao aluno de doutorado Tadeu Henrique Lima, do LEPCom – Escola de Engenharia – UFMG, por me receber no laboratório para a realização dos ensaios mecânicos das espumas ricinoleicas.

- Ao funcionário do Departamento de Química da UFMG Anderson Perpétuo de Souza pela confecção da caixa de queima, para os ensaios de propagação de chamas das amostras de espuma.

- A todos os funcionários do Departamento de Química da UFMG que de alguma forma, contribuíram para este trabalho.

- A Capes e ao CNPq pela concessão das bolsas de Doutorado e Doutorado Sanduíche.

Este trabalho contou com o apoio das instituições

















Sumário

Índice de Figuras I
Índice de Tabelas V
Siglas e Abreviaturas VII
Resumo IX
Abstract X
Resumen XI
Introdução 1
Objetivos 4
Capítulo 1 – Aspectos Gerais 5
1.1 - Espumas Rígidas de Poliuretano (ERPU) 5
1.1.1 - Materiais de Partida e Aditivos para Confecção de Espumas Rígidas de Poliuretano 9
1.2 - Polióis e Poliuretanos a Partir de Óleos Vegetais 10
1.2.1 – Polióis Derivados de Óleo de Rícino 11
1.2.2 – Polióis Derivados de Óleo de Tungue 13
1.3 - Cargas Inorgânicas em Polímeros: Alumina e Sílica 15
1.4 – Produção de Alumina/Alumínio e Rejeitos Industriais do Processo 16
1.5 - Cinzas de Casca de Arroz – Um Rejeito da Indústria de Beneficiamento do Arroz 20
Capítulo 2 - Materiais e Metodologias 21
2.1 – Reagentes e Insumos 21
2.1.1 - Rejeito da Produção de Alumina (Rejeito P3) 21
2.1.2 – Cinzas de Casca de Arroz (CCA) 21
2.1.3 – Reagentes Utilizados para Produção de Espumas Rígidas de Poliuretano (EPUR), a Partir de Poliol Ricinoleico 21
2.1.4 – Reagentes Utilizados para Produção de Espumas Rígidas de Poliuretano (EPUR), a Partir de Poliol Derivado de Óleo de Tungue (FT) 23
2.1.5- Outros reagentes 23
2.2 - Metodologia 25
2.2.1- Metodologia para Estudo do Rejeito P3 25
2.2.2- Metodologia para o Estudo das Cargas Mistura AlAl e Alumina P.A. 26
2.2.3 – Metodologia para o Estudo da Carga CCA (cinzas de casca de arroz) 27
2.2.4 - Metodologia para a Formulação das Espumas Rígidas de Poliuretano a Partir de Poliol Derivado de Óleo de Rícino 27
2.2.4.1 - Caracterização do Biopol® MDI 28
2.2.4.2 - Caracterização do Poliol Biopol® 411 34

2.2.4.3 - Formulações 40
2.2.5 - Metodologia para a Formulação das Espumas Rígidas de Poliuretano a Partir de Poliol Derivado de Óleo de Tungue 42
2.2.5.1 – Caracterização do Poliol PT 42
2.2.5.2 – Formulação das ERPU a partir de Poliol de Tungue (FT) 44
2.2.6 - Caracterização das Espumas e seus Compósitos 45
Capítulo 3 – Resultados e Discussão: Caracterização das Cargas Inorgânicas 52
3.1 - Cargas Inorgânicas I: Rejeito da Produção de Alumina (Rejeito P3) 52
3.2 - Cargas Inorgânicas II: Alumina e Mistura AlAl 58
3.3 - Cargas Inorgânicas III: Cinzas de Casca de Arroz 61
Capítulo 4 – Resultados e Discussão para F5E e F5G: Formulações Contendo Poliol Ricinoleico (Biopol®411) e Etilenoglicol como Extensor de Cadeia (F5E) ou Glicerol como Reticulador (F5G) 64
4.1 - FTIR 64
4.2 - Caracterização Térmica das Espumas Rígidas 71
4.2.1 - Termogravimetria 71
4.2.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA) - Propriedades de Retardância de Chamas (I) 77
4.3 – Índice de Oxigênio e Teste de Propagação de Chamas – Propriedades de Retardância de Chamas (II) 79
4.4 - Caracterização Morfológica 81
4.5 – Densidade Aparente 85
4.6 - Condutividade Térmica 87
4.7 - Propriedades Mecânicas 89
Capítulo 5: Resultados e Discussão para FT - Formulação Contendo Poliol Derivado de Óleo de Tungue 92
5.1 – FTIR 92
5.2 - Termogravimetria 94
5.3 - Propriedades de Retardância de Chamas: DTA e Teste de Propagação de Chamas 96
5.4 – Caracterização Morfológica 97
5.5 - Densidade Aparente e Condutividade Térmica 100
5.6 – Propriedades Mecânicas e Análise Dinâmico-Mecânica 101
6 – Conclusões 105
7 – Referências Bibliográficas 108
Anexos: Trabalhos Produzidos 116
Congressos e Simpósios 117

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema básico de para formação de grupo uretano 5
Figura 2: Mecanismo geral de formação do poliuretano 5
Figura 3: Porcentagem de consumo de poliuretanos por segmento. 6
Figura 4: Domínios rígidos e flexíveis em espumas rígidas de poliuretano 7
Figura 5: Reações entre o isocianato com grupos álcool, amina, uréia e uretano. 8
Figura 6: Triglicerídeo do ácido ricinoleico 12
Figura 7: Esquema de transesterificação do triglicerídeo do ácido ricinoleico. 12
Figura 8: Triglicerídeo do ácido elaosteárico, principal constituinte químico do óleo de tungue. 13
Figura 9: Esquema para produção de poliol a partir de óleo de tungue (Mosiewicki *et al.*, 2010) 14
Figura 10: Diagrama simplificado do Processo Bayer para produção de hidróxido de alumínio e alumina a partir de bauxita. 18
Figura 11: Dimetilcicloexilamina (A), trietanolamina (B), etilenoglicol (C) e glicerol (D). 22
Figura 12: Fórmula estrutural da DMBA - n,n-dimetilbenzilamina 23
Figura 13: Espectroscopia na região do Infravermelho para o MDI - Biopol®MDI 29
Figura 14: Fórmulas estruturais do MDI difuncional e trifuncional. 30
Figura 15: Proporção esperada entre a relação de carbono alifático (C_{Al}) e carbonos aromáticos mais o carbono do grupo isocianato ($C_{(Ar\ e\ NCO)}$) e a proporção esperada entre os hidrogênios alifáticos (H_{al}) e hidrogênios aromáticos (H_{ar}) em função da fração de MDI difuncional. (Autorizada cópia de Silva, 2008). 31
Figura 16: Espectro de ^{1}H 200 MHz para o isocianato Biopol®MDI em DMSO. 32
Figura 17: Espectro de ^{13}C 200 MHz para o isocianato Biopol®MDI, em $CDCl_3$ 33
Figura 18: Fórmulas estruturais para os ácidos graxos que compõem os triglicerídeos do óleo de mamona. 34
Figura 19: Espectro na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} para o Biopol®411. 36
Figura 20: Espectro de ^{13}C 200 MHz para o Biopol®411, em $CDCl_3$. 39
Figura 21: Esquema de preparo da matriz polimérica via sistema de dois componentes 41
Figura 22: Espectro na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} para o óleo de tungue modificado quimicamente (poliol derivado de óleo de tungue) 43

Figura 23: Equipamento para medidas de condutividade térmica LaseComp FOX200HT, com compartimento de amostra fechado (A) e aberto (B) 49
Figura 24: Equipamento *Fire Testing Technology*, modelo *Oxygen Index*, para teste de flamabilidade (medidas de consumo de oxigênio). 50
Figura 25: Dispositivo horizontal para queima de amostra, para avaliação da influência das cargas na propagação de chama das ERPU (Com base na NBR 9178 – 2003). 51
Figura 26: Microanálise EDS do Rejeito P3 52
Figura 27: Imagens obtidas por MEV do Rejeito P3. Aumento de 750x (a) e 8.000x (b)..... 53
Figura 28: Mapeamento EDS para o Rejeito P3, elementos alumínio, carbono e oxigênio. 54
Figura 29: Difratograma de raios X para o Rejeito P3 e identificação das fases presentes..... 55
Figura 30: Curvas TG e DTG para o Rejeito P3. 55
Figura 31: Curva DTA para o Rejeito P3. 56
Figura 32: Espectro FTIR para o Rejeito P3. 57
Figura 33: Curvas TG para a mistura AlAl e rejeito P3, em atmosfera dinâmica de ar. 59
Figura 34: Curvas DTA para a mistura Rejeito P3 e mistura AlAl, em atmosfera dinâmica de ar.59
Figura 35: Curvas TG e DTG para o $Al(OH)_3$ (A) e Al_2O_3 (B) comerciais, em atmosfera dinâmica de ar..... 60
Figura 36 Espectro FTIR para o mistura AlAl e comparação com o Rejeito P3 61
Figura 37: Espectroscopia na região do infravermelho para amostra de CCA, em comparação com sílica comercial. 62
Figura 38: Curva TG para amostra de cinza de casca de arroz..... 63
Figura 39: Espectroscopia na região do infravermelho, entre 4500 a 500 cm^{-1}, para a espuma matriz..... 65
Figura 40: Espectroscopia na região do infravermelho para a série F5E-P3: ampliação da região entre 2000 e 700 cm^{-1}. 66
Figura 41: Espectroscopia na região do infravermelho para ERPU série F5G-P3: ampliação da região entre 2000 e 700 cm^{-1}. 67
Figura 42: Espectroscopia na região do infravermelho para série F5E AlAl: ampliação na região de 2000 a 700 cm^{-1}. 68
Figura 43: Espectroscopia na região do infravermelho para ERPU série F5G AlAl: ampliação na região de 2000 a 700 cm^{-1}. 68

Figura 44: Espectroscopia na região do infravermelho para ERPU série F5E Al_2O_3: ampliação na região de 2000 a 700 cm^{-1}. 69
Figura 45: Espectroscopia na região do infravermelho para ERPU série F5G Al_2O_3: ampliação na região de 2000 a 700 cm^{-1}. 69
Figura 46: Curvas TG para a série F5E P3, em atmosfera dinâmica de ar..... 72
Figura 47: Curvas TG para a série F5E AlAl, em atmosfera dinâmica de ar. 72
Figura 48: Curvas TG para a série F5E Al_2O_3, em atmosfera dinâmica de ar. 72
Figura 49: Curvas TG para a série F5G P3, em atmosfera dinâmica de ar. 73
Figura 50: Curvas TG para a série F5G AlAl, em atmosfera dinâmica de ar. 73
Figura 51: Curvas TG para a série F5G Al_2O_3, em atmosfera dinâmica de ar. 73
Figura 52: Curvas DTA, em atmosfera de ar, para ERPU, séries F5E (A, C, E) e F5G (B, D, F). 78
Figura 53: MEV para as amostras das séries F5E P3 (A, B, C), F5E AlAl (D, E, F) e F5E Al_2O_3 (G, H, I), sem carga e com 5 e 20% de carga. Aumento de 35X. 83
Figura 54: MEV (imagem gerada por elétrons retroespalhados e secundários) para ERPU série F5G, mostrando distribuição da carga pela matriz polimérica da espuma. Aumentos de 35x (A), 250x (B) e 850x (C). 83
Figura 55: MEV para as amostras das séries F5G P3 (A, B, C), F5G AlAl (D, E, F) e F5G Al_2O_3 (G, H, I), sem carga e com 5 e 20% de carga. Aumento de 35X. 84
Figura 56: Sinais da microssonda EDS para rejeito P3 presente na ERPU ricinoleica. 84
Figura 57: Condutividade térmica para as amostras das séries F5E e F5G, para espumas sem carga e compósitos com cargas P3, AlAl e Al_2O_3. 88
Figura 58: Tensão em função da porcentagem de deformação para os compósitos da série F5G P3. 90
Figura 59: Espectroscopia na região do infravermelho para ERPU matriz, formulação FT. 93
Figura 60: Espectroscopia na região do infravermelho para ERPU série FTC: ampliação entre 2000 e 1400 cm^{-1}. 93
Figura 61: Curvas TG para a série de ERPU da formulação FTC. 95
Figura 62: Curvas DTG para a série de ERPU da formulação FTC. 95
Figura 63: Curvas DTA para as amostras de ERPU série FT. 97
Figura 64: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as ERPU, formulação FT, em função da concentração de CCA (A-E); localização das partículas inorgânicas nas células (F). Aumentos 22X (A, B, D, E), 25X (C) e 1000X (F). 99

Figura 65: Curvas de tensão em função da deformação para as ERPU, formulação FT. 104
Figura 66: Módulo de armazenamento em função da temperatura para ERPU, formulação FT.104
Figura 67: Módulo de perda em função da temperatura para ERPU, formulação FT. 104

Índice de Tabelas

Tabela 1: Reagentes usados no preparo da espuma rígida de poliuretano e seus compósitos – formulações com poliol ricinoleico (F5E e F5G). 22
Tabela 2: Reagentes usados no preparo da espuma rígida de poliuretano e seus compósitos – formulação com poliol de tungue (FT) 24
Tabela 3: Bandas de absorção características, na região do infravermelho, para o isocianato Biopol®MDI 28
Tabela 4: Número de carbonos alifáticos (Cal), carbonos aromáticos mais o carbono do grupo isocianato ($C_{(ar\ e\ NCO)}$), hidrogênios alifáticos (H_{al}) e hidrogênios aromáticos (H_{ar}) e as proporções esperadas entre os tipos de carbonos e hidrogênios, considerando as estruturas químicas do MDI di e trifuncional 30
Tabela 5: Bandas de absorção características para o poliol Biopol®411, derivado do óleo de mamona (óleo de rícino). 37
Tabela 6: Massas utilizadas para o preparo das matrizes poliméricas e dos compósitos. 41
Tabela 7: Formulações, porcentagens, tipo de cargas utilizadas e identificação dos compósitos. 42
Tabela 8: Bandas de absorção características para o poliol derivado do óleo de tungue 44
Tabela 9: Massas utilizadas para o preparo das ERPU matriz (formulação FT). 45
Tabela 10: Porcentagem de carga CCA e código das amostras para as espumas FT com e sem carga. 45
Tabela 11: Estimativa da composição das CCA, por fluorescência de raios X. 63
Tabela 12: Principais bandas de absorção características para a espuma rígida de poliuretano (espuma matriz sem carga), na região de 4000 a 400 cm^{-1}. 65
Tabela 13: Deslocamento de bandas nos espectros FTIR para série de espumas F5E P3 66
Tabela 14: Deslocamento de bandas nos espectros FTIR para série de espumas F5G P3 67
Tabela 15: Deslocamento de bandas nos espectros FTIR para série de espumas F5E AlAl 70
Tabela 16: Deslocamento de bandas nos espectros FTIR para série de espumas F5G AlAl 70
Tabela 17: Deslocamento de bandas nos espectros FTIR para série de espumas F5E Al_2O_3 70
Tabela 18: Deslocamento de bandas nos espectros FTIR para série de espumas F5E Al_2O_3 70
Tabela 19: Temperaturas “onset” para as séries F5E P3, F5E AlAl e F5E Al_2O_3. 74
Tabela 20: Temperaturas “onset” para as séries F5G P3, F5E AlAl e F5E Al_2O_3. 74

Tabela 21: Valores teóricos e experimentais dos resíduos da termogravimetria para os compósitos F5E com diferentes cargas e concentrações. 76
Tabela 22: Valores teóricos e experimentais dos resíduos da termogravimetria para os compósitos F5G com diferentes cargas e concentrações. 76
Tabela 23: Índice de Consumo de Oxigênio para ERPU Séries F5E P3, AlAl e Al_2O_3. 80
Tabela 24: Índice de Consumo de Oxigênio para ERPU Séries F5G P3, AlAl e Al_2O_3. 80
Tabela 25: Tempos médios de extinção de chama para amostras de ERPU sem carga e compósitos das séries F5E e F5G com 20% de carga (P3, AlAl e Al_2O_3). 80
Tabela 26: Tamanho médio de célula para amostras de ERPU séries F5Ee F5G, sem carga e com 5% e 20% de cargas. 82
Tabela 27: Densidades aparentes para as ERPU e compósitos das séries F5E (formulação com etilienoglicol). 86
Tabela 28: Densidades aparentes para as ERPU e compósitos das séries F5G (formulação com glicerol). 86
Tabela 29: Tamanhos médios de célula, densidades aparentes e condutividade térmica para ERPU, séries F5E e F5G. 89
Tabela 30: Densidade aparente, tensão a 10% de deformação e módulo elástico para as ERPU e compósitos, formulações F5E e F5G. 89
Tabela 31: Principais bandas de absorção características para a ERPU (espuma matriz sem carga, derivada de poliol de tungue). 94
Tabela 32: Valores para os resíduos da análise térmica (teórico/experimental) e temperaturas correspondentes ao início da degradação térmica e a 5% de perda de massa, para ERPU e compósitos com CCA (série FT) 96
Tabela 33: Tempos de propagação de chama para as amostras de ERPU com 0 e 5% de CCA. 97
Tabela 34: Valores de tamanho médio de célula, densidade e condutividade térmica para ERPU, formulação FT (a partir de poliol derivado de tungue). 100
Tabela 35: Módulo de compressão e densidades para as ERPU, formulação FT. 102

Siglas e Abreviaturas

AlAl – mistura composta por 70% Al_2O_3 e 30% de $Al(OH)_3$

ASTM – American Societ for Testing and Materials

ATR – reflexão total atenuada

Biopol® 411 – poliol derivado do óleo de rícino

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CCA – cinzas de casca de arroz

CFCs – clorofluorocarbonos

DMA – análise dinâmico-mecânica

DMCHA – dimetilcicloexilamina

DQ – Departamento de Química

DSC – calorimetria exploratória diferencial

DTA – análise térmica diferencial

DTG – termogravimetria derivada

EDS – em inglês: *Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*

ERPU – espumas rígidas de poliuretano

F5E – formulação ricinoleica com etilenoglicol

F5G – formulação ricinoleica com glicerol

FT – formulação a partir de poliol de tungue

FTC – formulação a partir de poliol de tungue com cinzas de casca de arroz

FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourrier

GRUTAM – Grupo de Tecnologias Ambientais

HCFCs – hidroclorofluorocarbonos

INTEMA – *Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales*

IQ – Instituto de Química

LAMAT – Laboratório Multiusuário de Análise Térmica

LEPCom – Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos

MDI – 4,4-difenilmetano diisocianato

MEV – microscopia eletrônica de varredura

PDSE – Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior

P3 – rejeito da produção de alumina via processo Bayer

PR – poliol derivado de óleo de rícino

PT – poliol derivado de óleo de tungue

PU – poliuretano

PURF – em inglês: *polyurethane rigid foams*

Rejeito P3 – rejeito industrial oriundo do processo Bayer de fabricação de alumina

RMN – ressonância magnética nuclear

RS – Rio Grande do Sul

TEA – trietanolamina

TG – termogravimetria

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá

UNMdP – *Universidad Nacional de Mar del Plata*

Resumo

As questões ambientais relacionadas à produção industrial, a busca de produtos renováveis para produção de materiais, tanto conhecidos como inéditos, e o aproveitamento/reciclagem de resíduos têm sido temas de diversos estudos, tanto em ciências como em áreas afins.

Neste trabalho, são apresentadas formulações para espumas rígidas de poliuretano (ERPU), partindo-se de reagentes alternativos, de origem não petroquímica. As espumas foram sintetizadas a partir de polióis de óleos vegetais de rícino e tungue, materiais de fonte renovável, que se apresentaram como boa alternativa para a substituição de polióis de origem petroquímica.

Às espumas rígidas sintetizadas, foram adicionadas cargas inorgânicas oriundas de rejeitos industriais, com o intuito de se estudar aplicações para estes resíduos e na tentativa de contribuir para a diminuição do impacto ambiental causado por eles. Às espumas produzidas a partir de poliol derivado de óleo de rícino, foi utilizado um pó preto (rejeito P3) que é um rejeito do processo Bayer de produção de alumina. Este rejeito, caracterizado através de diversas técnicas, mostrou-se rico em alumina (Al_2O_3) e hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$). Devido à alta concentração destas duas substâncias, este material apresenta grande potencial como retardante de chamas para as espumas. Para as espumas produzidas a partir de poliol derivado de óleo de tungue, foi utilizada como carga a cinza de casca de arroz (CCA), rejeito industrial do beneficiamento do arroz, rico em sílica (SiO_2) e com potencial de retardância de chamas para as espumas.

As espumas obtidas foram caracterizadas por FTIR, análise térmica (TG, DTG e DTA) e MEV. Foram também medidas as densidades dos materiais e realizados ensaios mecânicos, de condutividade térmica e testes de chama, para se avaliar a influência das cargas nas diversas propriedades das espumas.

Os resultados encontrados indicam que, para as porcentagens de cargas utilizadas, não há modificações morfológicas significativas nos compósitos, em relação às espumas matrizes. Observou-se um ganho em propriedade de retardância de chamas e não houve perda significativa de propriedades térmicas. Há indicativos de haver interação química secundária do rejeito P3 com o material poliuretânico sintetizado a partir de poliol derivado de óleo de rícino. O mesmo não foi observado para as espumas sintetizadas com poliol derivado de tungue, utilizando-se cinza de casca de arroz como carga inorgânica.

Abstract

Environmental issues related to industrial production, to a search for renewable products for the production of new materials, and recovery / recycling of waste have been subjects of several studies, both in science and in related areas.

In this work are presented formulations for rigid polyurethane foams (PURF), using alternative and no petrochemical reactants. The foams were synthesized from vegetables based polyols (castor oil and tung oil based polyols), materials from renewable source, which showed a good alternative for the replacement of petrochemical polyols.

Inorganic fillers, derived from industrial waste, have been added to rigid foam, with the intention of study applications for these residues and in an attempt to contribute to reducing the environmental impact caused by them. For the foams produced from polyol derived from castor oil, was used a black powder (reject P3) which is a waste from the Bayer process alumina production. This waste was characterized by various techniques and is rich in alumina (Al_2O_3) and aluminum hydroxide ($Al(OH)_3$). Due to the high concentration of these two substances, this material has great potential as a flame retardant for foam. For the foams produced from tung oil based polyol, was used rice husk ash as the load. This is an industrial waste from the rice processing, rich in silica (SiO_2), and also with flame retardance potential for the foam.

The foams were characterized by FTIR, thermal analysis (TG, DTG and DTA) and SEM. Were also measured densities of materials and are performed mechanical, thermal conductivity and flame tests, to evaluate the load influence in the different foams properties.

The results indicate that, for the loads percentages used, there were no morphological changes in the composites, compared to foam matrices. We observed an increment in the property of flame retardance and there was no significant loss of thermal properties. There are indications that there are secondary chemical interactions with the material waste P3 and the polyurethane synthesized castor oil based polyol. The same was not observed for the foams synthesized with tung oil based polyol, where rice husk ash as inorganic filler.

Resumen

Las cuestiones ambientales relacionadas a la producción industrial, la búsqueda de productos renovables para la producción de nuevos y/o conocidos materiales, y el uso y reciclamiento de desechos aparecen como temas en diversos estudios en ciencia y áreas relacionadas.

En este trabajo, son presentadas formulaciones para espumas rígidas de poliuretano, obtenidas a partir de reactivos alternativos, de origen no petroquímica. Las espumas fueran sintetizadas con polioles de aceites de ricino y tung, que son materiales de fuente renovable y se presentaran como buena alternativa a la sustitución de polioles de origen petroquímica

En las espumas rígidas sintetizadas, fueran adicionadas cargas inorgánicas oriundas de desechos industriales, con la intención de investigar aplicaciones para estos residuos y en el intento de contribuir para la disminución del impacto ambiental causado por ellos. En las espumas hechas a partir de poliol derivado de aceite de ricino, fue utilizado un polvo negro (desecho P3), que es un desecho del proceso Bayer de producción de alúmina. Este residuo fue caracterizado por diversas técnicas y contiene altas cantidades de alúmina (Al_2O_3) e hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$). Debido a la elevada concentración de estas sustancias, el residuo tiene importante potencial como retardante de llamas para espumas. En las espumas producidas con poliol basado en aceite de tung, fue añadida ceniza de cáscara de arroz, residuo industrial de la industria de procesamiento de arroz, rico en sílice (SiO_2), que también presenta potencial de retardancia de llamas para espumas.

Las espumas obtenidas fueran caracterizadas por FTIR, termogravimetria (TG, DTG y DTA) y MEB. Fueron también medidas las densidades de los materiales poliuretánicos y realizados ensayos mecánicos, de conductividad térmica y de propagación de llamas, para la evaluación de la influencia de las cargas en las distintas propiedades de las espumas.

Los resultados indican que, para los porcentajes de carga utilizados, no hay modificaciones morfológicas importantes en los compósitos, cuando comparados a las espumas matrices. Observase un aumento en la propiedad de retardancia de llamas y no hubo pierdas significativas de las propiedades térmicas. Hay indicios de existir interacciones químicas secundarias del desecho P3 con el poliuretano sintetizado a partir de poliol de ricino. Comportamiento semejante no fue observado para las espumas sintetizadas con poliol de tung, en las cuales se añadió cenizas de cáscara de arroz como carga inorgánica.

Introdução

A questão ambiental tem sido foco de grande parte dos trabalhos de pesquisa nas mais diferentes áreas da ciência, incluindo a área de materiais. Alguns importantes materiais poliméricos, como os poliuretânicos, por exemplo, são amplamente utilizados em todo o mundo, em larga escala. As matérias primas disponíveis atualmente para a produção de poliuretanos são, em sua maioria, de origem petroquímica, principalmente no que se refere aos polióis. Assim, fontes alternativas que apresentem vantagens econômicas e ambientais devem ser pesquisadas. Neste contexto, óleos de origem natural estão amplamente disponíveis em todo o mundo. (Mosiewicki *et al.*, 2009b)

Nos últimos anos houve um crescente aumento na pesquisa por materiais que substituam estas matérias primas derivadas do petróleo. Neste caminho, materiais de base biológica, obtidos de fontes renováveis, têm recebido considerável atenção, do ponto de vista social, ambiental e energético. Óleos vegetais são uma das fontes renováveis mais abundantes no planeta, disponíveis em grande quantidade, e têm sido utilizados, com ou sem modificação química, como materiais de partida para a produção de materiais poliuretânicos.

Materiais poliuretânicos são produzidos a partir da reação de um **poliol** e uma substância contendo grupos **isocianato**. São utilizados em grande escala, em diversas aplicações, em todo o planeta. Devido a esta grande massa gerada, a disposição final destes materiais também deve ser considerada, em razão de seu negativo impacto no meio ambiente. Embora parte do material polimérico utilizado possa ser reciclada, a maioria dos resíduos é descartada em lixões ou aterros. Entretanto, leis ambientais mais duras têm levado as indústrias a procurar alternativas; uma destas alternativas é produzir materiais que apresentem possibilidade de biodegradação, como os que são produzidos a partir de material vegetal. Muitos são os exemplos de trabalhos na literatura que buscam produzir materiais poliméricos, entre eles poliuretânicos, a partir de reagentes de fontes renováveis. Tan e colaboradores (Tan *et al.*, 2011) estudaram como reagentes derivados de óleo de soja, substituindo parcial ou totalmente reagentes de origem petroquímica, afetam propriedades finais de espumas para isolamento térmico. Gu e colaboradores (Gu *et al.*, 2013) reportaram a preparação e caracterização de espumas baseadas em óleo de soja, desenvolvendo uma formulação padrão para aplicação em isolamento acústico e térmico. Mosiewicki e colaboradores sintetizaram e caracterizaram um poliol oriundo de óleo de rícino e, a partir dele, desenvolveram formulação para produção de espumas rígidas de poliuretano (ERPU), utilizando pó de madeira como carga, na tentativa de incrementar o caráter de isolamento térmico e de biodegradabilidade dos materiais produzidos (Mosiewicki *et al.*, 2009b). Aranguren e colaboradores (Aranguren *et al.*, 1984) realizaram estudos de biodegradação de

poliuretanos, produzidos a partir de óleo de tungue, e verificaram alteração do caráter biodegradável do composto, em relação a outros produzidos a partir de reagentes petroquímicos convencionais.

Outro aspecto relevante na questão ambiental é a geração de rejeitos devido a atividades da indústria. Com o aumento da produção industrial, o acúmulo de resíduos provenientes dos processos produtivos, nas mais diversas áreas, tem se tornado um problema cada vez maior para a sociedade. Estes rejeitos são, na maioria dos casos, descartados em aterros, rios ou lagos, sem nenhum tratamento prévio, causando sérios problemas de poluição, afetando a vida de espécies animais e vegetais, além de causar outros grandes transtornos ao meio ambiente. Os problemas ambientais adquiriram uma nova dimensão e tornaram-se fatores preocupantes de órgãos governamentais mundiais (Gonçalves, 2003). Diante desta realidade, pesquisas sobre aproveitamento de rejeitos são de fundamental importância, pois contribuem para a diminuição do impacto ambiental da atividade industrial, com possibilidade de agregar valor ao que seria um rejeito e diminuir custos de produção. Nos últimos anos, nosso grupo de pesquisa vem trabalhando a questão do aproveitamento e reciclagem de rejeitos, incluindo a aplicação destes em espumas flexíveis de poliuretano (Sant'anna *et al.*, 2008a; Sant'anna *et al.*, 2008b; Sant'anna, 2008; Pinto, 2011). Os resultados destes estudos mostraram que os resíduos investigados têm potencial considerável para aplicação em polímeros.

Diante das questões ambientais abordadas acima, este trabalho propôs sintetizar e caracterizar espumas rígidas de poliuretano (ERPU), partindo-se de polióis vegetais, obtidos da modificação química de óleos de rícino e tungue. A partir das formulações desenvolvidas, uma segunda etapa foi a adição de rejeitos industriais inorgânicos às formulações, com intuito de produzir e caracterizar compósitos de ERPU com estes rejeitos inorgânicos.

Foram propostas e desenvolvidas duas formulações a partir de óleo de rícino (**F5E** e **F5G**) e uma a partir de óleo de tungue (**FT**).

O óleo de rícino é extraído das sementes da mamona (*Ricinus communis*), uma planta muito comum e bastante adaptada às condições climáticas da maior parte do Brasil. O poliol foi obtido a partir da esterificação do óleo de rícino e o produto obtido apresentou maior número de hidroxilas, tornando-se mais adequado para a produção de espumas rígidas de poliuretano (Bomfim *et al.*, 2008).

O óleo de tungue é extraído das sementes da planta também conhecida como tungue (*Aleurites fordii*), de origem asiática e adaptada a climas subtropicais montanhosas, como os da região sul do Brasil e nordeste da Argentina (Ávila *et al.*, 2010). O óleo de tungue foi submetido à reação de epoxidação/hidroxilação das insaturações dos ácidos graxos, obtendo-se assim um óleo hidroxilado. Na sequência, o produto hidroxilado foi submetido à transesterificação, para que houvesse um aumento do número de hidroxilas, tornando o

óleo adequado para a produção de espumas rígidas de poliuretano (Mosiewicki *et al.*, 2009a)

Devido ao baixo número de hidroxilas (poliol ricinoleico - Biopol® 411) ou à alta viscosidade da formulação (poliol derivado de tungue), foi necessária uma adequação das quantidades de agente reticulante, extensor de cadeia, agentes de expansão e isocianato. Foram realizadas várias séries de testes, até se atingir blocos de espumas rígidas que apresentassem boa aparência e estabilidade dimensional.

Como dito anteriormente, foram testados rejeitos industriais inorgânicos, com o objetivo de produzir e caracterizar os compósitos e avaliar a influência dos rejeitos nas propriedades das espumas. Nas formulações a partir de poliol derivado de óleo de rícino **(PR)**, utilizou-se como carga inorgânica um rejeito gerado na produção industrial de alumínio (via processo **Bayer**) que é rico em alumina e hidróxido de alumínio, denominado neste trabalho de **rejeito P3**. Este rejeito, apesar de conter, em grande proporção, material nobre como alumina e hidróxido de alumínio, é descartado pela indústria devido ao alto custo energético de seu tratamento para reaproveitamento. A alumina já é utilizada na indústria de poliuretanos como carga inorgânica e, por isso, este rejeito industrial se apresentou como boa alternativa como carga inorgânica e retardante de chamas para espumas rígidas de poliuretano (Yoshida *et al.*, 2012).

Nas formulações a partir de poliol derivado de óleo de tungue (PT), utilizou-se como carga inorgânica cinzas de casca de arroz, um rejeito gerado no beneficiamento industrial do arroz. Estas cinzas são geradas em grandes quantidades e possuem uma quantidade considerável de sílica (SiO_2), que também é utilizada como carga inorgânica e retardante de chamas para polímeros (Stefani *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2008).

A utilização de ambos os rejeitos industriais contribui para a diminuição do impacto ambiental causado pelo estoque destes em pátios de rejeitos, além de ser uma possibilidade de agregar valor a materiais residuais, considerado lixo industrial.

Além do reaproveitamento dos rejeitos da indústria de alumínio e do beneficiamento de arroz, e a utilização de polióis de origem vegetal, as espumas (com e sem carga inorgânica) foram sintetizadas utilizando-se pentano e água como agentes de expansão, em substituição aos CFCs e HCFCs. Estes são materiais condenados pelas principais legislações ambientais mundiais, devido ao seu alto risco de depreciação da camada de ozônio.

Objetivos

Objetivo Geral

Desenvolver formulações para espumas rígidas de poliuretano, a partir de polióis de origem vegetais e acrescentar às espumas sintetizadas resíduos industriais inorgânicos como carga e retardante de chamas.

Objetivos Específicos

- Desenvolver formulações, sintetizar e caracterizar espumas rígidas de poliuretano (ERPU) a partir de um poliol de origem vegetal, derivado do óleo de rícino.

- Desenvolver formulações, sintetizar e caracterizar espumas rígidas de poliuretano (ERPU) a partir de um poliol de origem vegetal, derivado do óleo de tungue.

- Estudar e caracterizar o rejeito do filtro eletrostático do processo Bayer de produção de alumina, denominado neste trabalho como Rejeito P3.

- Sintetizar compósitos de ERPU, a partir de poliol ricinoleico, utilizando como carga o Rejeito P3, na tentativa de aproveitar o rejeito da fabricação de alumina com carga inorgânica em espumas rígidas de poliuretano.

- Sintetizar compósitos de ERPU, a partir de poliol ricinoleico, utilizando como carga alumina P.A. e uma mistura de 70% de alumina P.A. e 30% de hidróxido de alumínio P.A., denominada Mistura AlAl. Estes blocos foram sintetizados para comparação com os blocos feitos com o rejeito do processo Bayer.

- Sintetizar compósitos de ERPU, a partir de poliol derivado de óleo de tungue, utilizando cinzas de casca de arroz, na tentativa de aproveitar este resíduo do beneficiamento de arroz como carga inorgânica em espumas rígidas de poliuretano.

- Caracterização química, morfológica, térmica e mecânica das espumas com e sem carga.

Capítulo 1 – Aspectos Gerais

1.1 - Espumas Rígidas de Poliuretano (ERPU)

O termo "poliuretanos" é utilizado para denominar uma série de polímeros preparados pela policondensação de isocianatos e polióis. A reação entre um grupo isocianato e uma hidroxila formam a unidade uretano, que foi descoberta por Wurtz, em 1848 (Figura 1). Só em 1937 a descoberta teve aplicação em maior escala, quando Otto Bayer desenvolveu, na Alemanha, os primeiros polímeros de poliuretano (Cangemi, 2006).

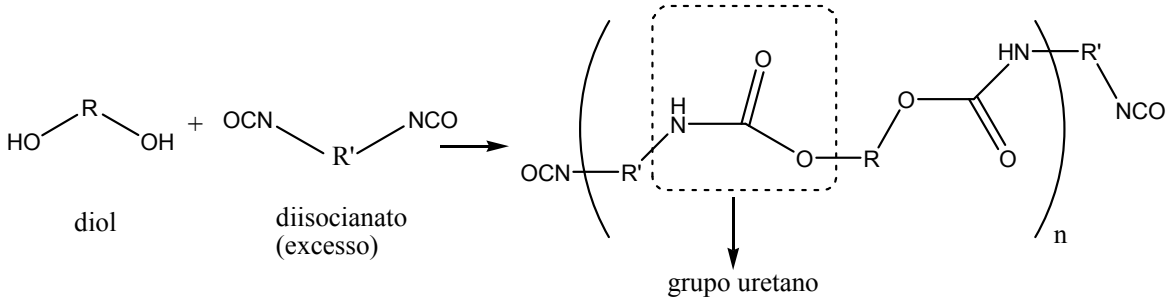


Figura 1: Esquema básico de para formação de grupo uretano

Existe uma ampla variedade de materiais poliuretânicos com diferentes composições químicas e, consequentemente, diferentes propriedades físico-químicas e aplicações. Fibras, filmes, adesivos, espumas flexíveis e espumas rígidas são exemplos destes materiais (Oertel, 1994). O mecanismo geral para a formação de poliuretanos é apresentado a seguir (Figura 2).

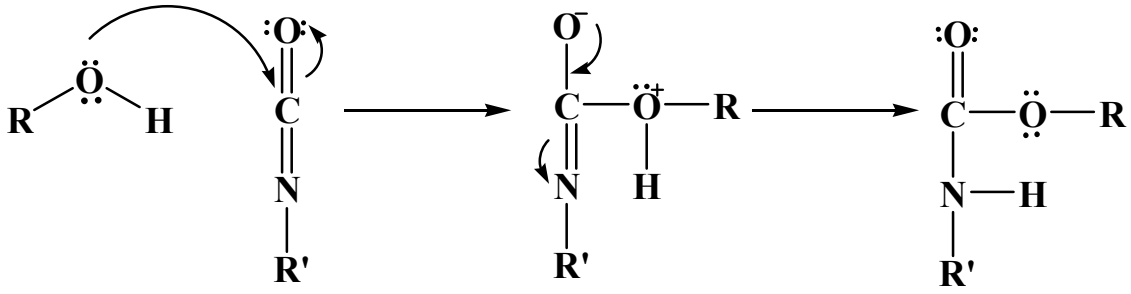


Figura 2: Mecanismo geral de formação do poliuretano.

O consumo per capita de poliuretanos no Brasil chega a 1,71 kg por habitante. Nos Estados Unidos, Europa Ocidental e Japão, o consumo per capita é superior a 4 kg por habitante[1].

Dentre os materiais poliuretânicos, destacam-se as espumas rígidas de poliuretano. Esta classe de materiais teve sua utilização iniciada na década de 1940 e ocupa hoje uma fatia considerável do mercado consumidor de poliuretanos[2]. A Figura 3 mostra o consumo de poliuretanos por segmento, e observa-se que a construção civil e o isolamento térmico, principais segmentos que consomem espumas rígidas, englobam 16% do mercado consumidor, além do setor automotivo, que também consome este tipo de material polimérico.

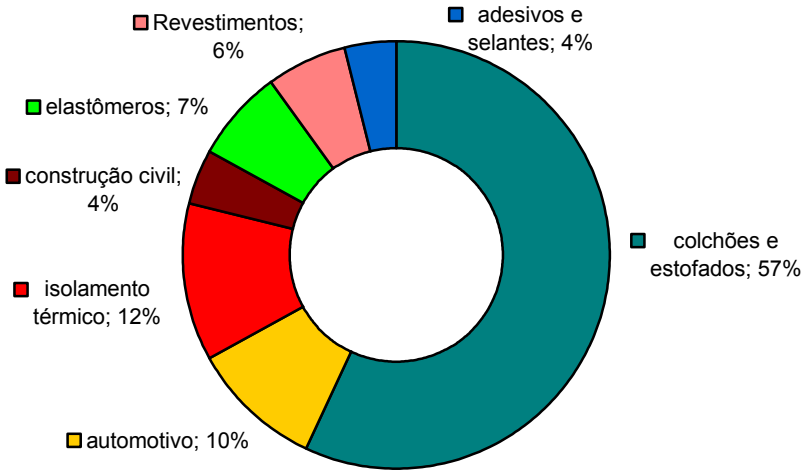
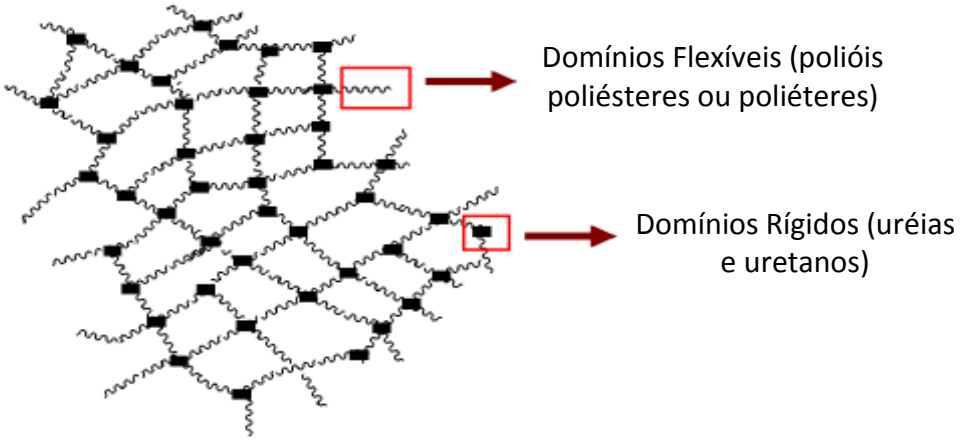


Figura 3: Porcentagem de consumo de poliuretanos por segmento.
(Fonte: www.poliuretanos.com.br)

Espumas rígidas de poliuretano (PU) são materiais termorrígidos com alto número de ligações cruzadas. Apresentam uma estrutura polimérica altamente reticulada, com um número grande de segmentos (ou domínios) rígidos, o que confere a elas boas propriedades de resistência mecânica (Oertel, 1994). Industrialmente produzidas em densidades que vão de 30 a 200 $kg.m^{-3}$, podem suportar temperaturas próximas a 200 °C (Chuayjuljit *et al.*, 2010) (Oertel, 1994). São materiais com propriedades interessantes, como alta capacidade de absorção de impacto e baixa condutividade térmica, devido à presença de um esqueleto constituído de células fechadas (ou parcialmente fechadas) e com certa regularidade. A resposta mecânica destes materiais celulares depende da forma das paredes das células (tamanho, espessura, distribuição de diâmetros) e das propriedades intrínsecas do polímero (Mosiewicki *et al.*, 2009b).

[1] Dados de 2005. Disponíveis em www.abiquim.org.br. Acessado em 09/2012
[2] Dados da Associação Brasileira de Química (ABIQUIM). Disponíveis em www.abiquim.org.br. Acessado em 10/2012.

Os domínios rígidos do polímero são constituídos por grupamentos uretanos e também por uréias, que são formadas pela reação da água com excesso de isocianato. As reações que ocorrem com o grupo isocianato são apresentadas na Figura 5**.** Os domínios flexíveis são oriundos das cadeias carbônicas do poliol utilizado como reagente (Figura 4). Daí a necessidade de utilização de reagentes adequados para cada tipo de poliuretano que se pretende obter. Polióis para espumas rígidas devem possuir alto número de hidroxilas, funcionalidade acima de três e cadeias carbônicas curtas, para que se possa atingir um número de domínios rígidos suficiente para um polímero com grande reticulação.



:

Figura 4: Domínios rígidos e flexíveis em espumas rígidas de poliuretano

Espumas rígidas de poliuretano são materiais celulares termorrígidos com alta porcentagem de células fechadas ou parcialmente fechadas. Nestas células fechadas estão confinados gases com baixa condutividade térmica, o que dá a estas espumas a característica que determina uma de suas principais aplicações: a baixa condutividade térmica, e, consequentemente, alta capacidade de isolamento térmico. Os gases isolantes presos às células das espumas rígidas são denominados agentes de expansão. Eles têm a função de expandir o polímero, propiciando a formação de estruturas celulares. Podem ser adicionados à formulação no momento da produção da espuma ou podem, ainda, ser formados *in situ*, durante a síntese da espuma. Quando são adicionados à formulação, estes agentes de expansão são chamados de **agentes de expansão auxiliares ou físicos**. Estes são, em geral, líquidos com baixo ponto de ebulição, que são convertidos ao estado gasoso devido ao calor gerado durante a polimerização exotérmica do poliuretano. Alguns exemplos de agentes de expansão físicos são o pentano, o ciclopentano, os CFCs e os HCFCs. Estes últimos são atóxicos e apresentam baixos valores de condutividade térmica, o que os torna bastante adequados para o uso como agentes espumantes. Porém, o uso dos CFCs foi proibido pelas principais legislações ambientais internacionais, devido ao seu potencial de depreciação da camada de ozônio. Os HCFCs ainda não foram totalmente retirados do

mercado, porém estão condenados a serem retirados, nos próximos anos, devido também ao potencial de destruição da camada de ozônio (Thirumal *et al.*, 2007; Ruan e Xu, 2011).

Quando o gás que expande o polímero é gerado *in situ*, durante a polimerização, este é denominado agente de expansão químico. Este agente é o gás carbônico (CO_2), formado pela reação entre um excesso de isocianato e a água (adicionada à formulação). A massa de água presente irá influenciar diretamente nas quantidades de CO_2 formadas e, consequentemente, na expansão do polímero. Portanto, as quantidades de água adicionadas à formulação devem ser cuidadosamente controladas, pois uma maior ou menor quantidade de água leva a alteração de propriedades importantes como, por exemplo, a densidade das espumas formadas. A reação para formação de CO_2 é apresentada na Figura 5, junto a outras reações do grupo isocianato.

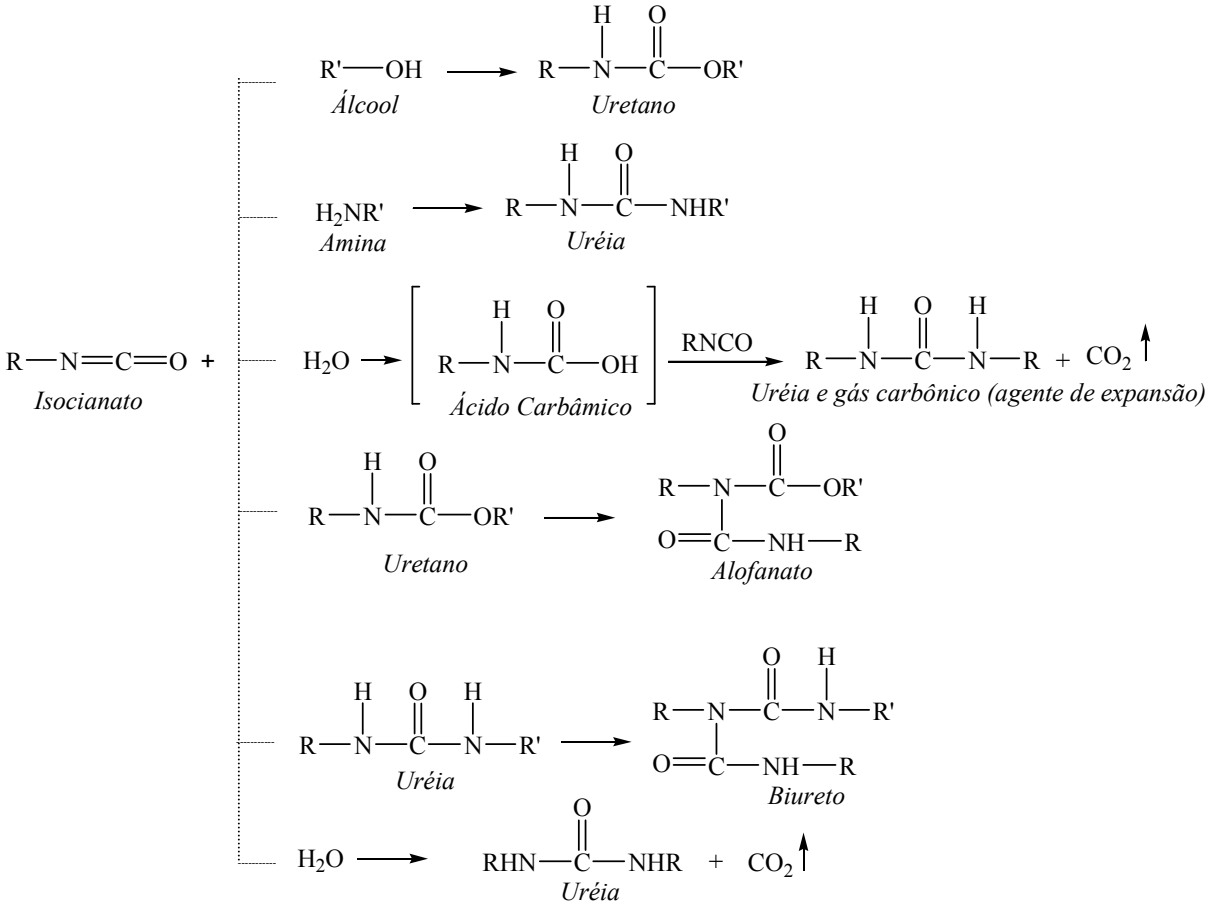


Figura 5: Reações entre o isocianato com grupos álcool, amina, uréia e uretano.

A reticulação tridimensional das espumas rígidas é uma consequência das propriedades e características dos materiais de partida utilizados, principalmente o poliol e o isocianato. Para reação de formação das espumas, além de polióis e isocianatos, também

são utilizados como materiais de partida silicones de ação surfactante, catalisadores (em geral aminas terciárias), agentes de expansão e compostos que aumentam a reticulação do sistema. Podem ser também acrescentados ao sistema insumos como cargas e retardantes de chama.

1.1.1 - Materiais de Partida e Aditivos para Confecção de Espumas Rígidas de Poliuretano

Como dito anteriormente, no que se refere aos **polióis** utilizados na fabricação de espumas rígidas, devem apresentar um alto número de hidroxilas terminais, alta funcionalidade e cadeias carbônicas curtas, para que se atinja a reticulação necessária para a aplicação do material (Oertel, 1994; Lim *et al.*, 2008).

Em relação às fontes de grupos **isocianatos**, são utilizadas substâncias com funcionalidade que vão de 2,5 a 3. Dentre eles, destaca-se o 4,4-metileno difenil-diisocianato (MDI) polimérico (Oertel, 1994).

Outro insumo importante são os **catalisadores**. Para espumas rígidas, os catalisadores mais comuns são as aminas terciárias. Elas são classificadas em catalisadores de expansão e de polimerização (ou gelificação). Os catalisadores de expansão atuam na reação de grupos isocianatos com água, formando CO_2 e expandindo o polímero (Oertel, 1994). Já os catalisadores de polimerização (ou gelificação) atuam na reação ente o isociantao e o poliol, acelerando a formação do polímero (Oertel, 1994).

Os **surfactantes** utilizados na confecção de materiais poliuretânicos são, em geral, silicones (copolímeros de siloxano-poliéter). Eles têm papel importante na confecção de poliuretanos, devido à sua habilidade de emulsificação, dispersando os reagentes e facilitando a ocorrência das reações químicas do sistema, promovendo a estabilização dimensional e uniformidade ao material polimérico. O uso de silicones adequados permite o controle de tamanho das células e aumenta a quantidade de gases introduzidos nestas (Kollmeier e Schator, 1985; Oertel, 1994).

Podem ainda ser utilizados **extensores** e **reticuladores** de cadeias, que influenciam as propriedades finais do sistema, via alteração da relação segmentos rígidos/segmentos flexíveis. Os extensores e reticuladores são compostos reativos polifuncionais, de baixa massa molar. Exemplos destes materiais são o glicerol e o etilenoglicol (Oertel, 1994; Silva, 2008). Compostos difuncionais são essencialmente extensores de cadeia, enquanto compostos com maior funcionalidade são considerados reticuladores.

Retardantes de chama são amplamente utilizados para diminuir ou até mesmo extinguir o processo de queima de materiais inflamáveis, como as espumas rígidas de poliuretano, e têm sido alvo de constantes pesquisas (Lu e Hamerton, 2002; Tang *et al.*, 2002; Weil e Levchik, 2004; Chattopadhyay e Webster, 2009; Thirumal *et al.*, 2010).

Conforme o nível de segurança exigido, um material é considerado um bom retardante de chamas se atende aos seguintes requisitos (Rabello, 2000):

- fornecer um efeito durável com pequenas quantidades utilizadas;
- fácil incorporação;
- não ter efeito corrosivo nos equipamentos de preparo dos polímeros;
- não afetar significativamente as propriedades mecânicas dos polímeros;
- não decompor o polímero durante o processamento;
- não apresentar características de migração
- não alterar a estabilidade do polímero;
- não apresentar toxicidade e gerar pouca fumaça.

Salienta-se que nenhum material agrega todos os itens de um bom retardante, sendo necessária uma avaliação da aplicação do mesmo e a relação custo-benefício desta aplicação.

Os retardante podem ser subdivididos em três tipos, em função do seu modo de atuação: inorgânicos, orgânicos não reativos e orgânicos reativos, sendo que o grupo dos retardantes inorgânicos representa mais de 50 % do consumo (Rabello, 2000). A diferença entre os orgânicos não reativos e orgânicos reativos é que estes últimos estão quimicamente presos à matriz polimérica. Como exemplo de retardantes inorgânicos, destaca-se a alumina tri-hidratada ou o hidróxido de alumínio, que atua liberando água em temperaturas entre 130 e 250 °C, devido à degradação térmica, absorvendo calor e diminuindo a propagação das chamas (Sato, 1985; Rabello, 2000; Thirumal *et al.*, 2010).

As cargas podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis, que são adicionados aos polímeros em quantidade suficiente para alterar as propriedades físicas e custos do produto final (Rabello, 2000). Em geral, o uso de cargas modifica as propriedades dos polímeros, conferindo a eles maior estabilidade dimensional, menor retração de moldagem, maior rigidez, densidade e dureza, entre outros.

1.2 - Polióis e Poliuretanos a Partir de Óleos Vegetais

Um tema atual da indústria e da pesquisa científica em poliuretanos e polímeros em geral é a utilização de polióis à base de óleos naturais, em função da substituição parcial de matérias-primas de origem petroquímica por aquelas obtidas a partir de fontes renováveis. Atualmente a maior parte dos polióis utilizados na produção de poliuretanos é derivada do petróleo. Assim, fontes alternativas que apresentam vantagens econômicas e ambientais têm sido pesquisadas. Neste contexto, óleos vegetais estão amplamente disponíveis em todo o mundo e cada vez mais são desenvolvidos materiais oriundos destes óleos, com características adequadas para cada tipo de poliuretano (Latere-Dwan'isa *et al.*, 2004;

Narine *et al.*, 2007; Hablot *et al.*, 2008; Sharma e Kundu, 2008; Mosiewicki *et al.*, 2009b; Mosiewicki *et al.*, 2012).

Os óleos vegetais são quimicamente constituídos por triglicerídeos de ácidos graxos, havendo, em geral, a predominância de um tipo de ácido. Para a produção de polióis para poliuretanos, os óleos mais importantes são aqueles em que predominam ácidos graxos com alto índice de insaturação nos quais, através de modificações químicas, as duplas ligações são epoxidadas e, em seguida, convertidas em grupos hidroxila. Além das duplas ligações, os grupamentos ésteres dos triglicerídeos também podem ser modificados via reações de transesterificação, aumentando-se o número de hidroxilas primárias (Ionescu, 2005). Badri e colaboradores (2001) (Badri *et al.*, 2005) realizaram modificações no óleo de palma, produzindo polióis que, por sua vez, foram utilizados na produção de espumas rígidas com densidade adequada e boa estabilidade dimensional. Chuayjuljit e colaboradores produziram polióis a partir de óleo de palma, obtendo produto com número de hidroxilas adequado para produção de ERPU (385 mgKOH g^{-1}). As espumas obtidas apresentaram bons valores de densidade, boa estabilidade térmica e dimensional (Chuayjuljit *et al.*, 2010). Veronese e colaboradores (Veronese *et al.*, 2011) modificaram óleo de soja, via epoxidação e esterificação e obtiveram espumas com propriedades similares às utilizadas para isolamento térmico na construção civil.

Óleos vegetais são abundantes no planeta, podendo ser obtidos de diferentes plantas. Além de serem materiais de origem renovável e relativamente baratos, oferecem, a priori, a possibilidade de biodegradação.

1.2.1 – Polióis Derivados de Óleo de Rícino

O óleo de rícino é extraído das sementes da planta *Ricinus communis*, popularmente conhecida como mamona. Bastante adaptada às condições climáticas tanto tropicais como semi-áridas do Brasil, a mamona é encontrada em diferentes partes do território nacional e pode ser uma alternativa de renda para a agricultura familiar, em áreas carentes do país (Bomfim *et al.*, 2008). O óleo de rícino tem a característica de não ser um óleo comestível, ou seja, sua aplicação industrial, tanto para produção de polímeros como em outras áreas, não estabelece competição com a produção de alimentos.

No óleo de rícino, cerca de 90% do ácido graxo presente na molécula do triglicerídeo é de ácido ricinoleico (ácido cis-12-hidroxioctadeca-9-enóico – Figura 6), sendo os restantes 10 % constituídos de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente dos ácidos oléico (3,5 %), linoléico (4,5 %) e esteárico (~1 %). Em média, o óleo de mamona é constituído por cerda de 69,8% de triglicerídeos do ácido ricinoleico (funcionalidade = 3), 26,7 % de diglicerídeos

do ácido ricinoleico (funcionalidade = 2) e 3,5 % de monoglicerídeos do ácido ricinoleico (funcionalidade = 1), apresentando assim funcionalidade em torno de 2,7 (Serves, 2007).

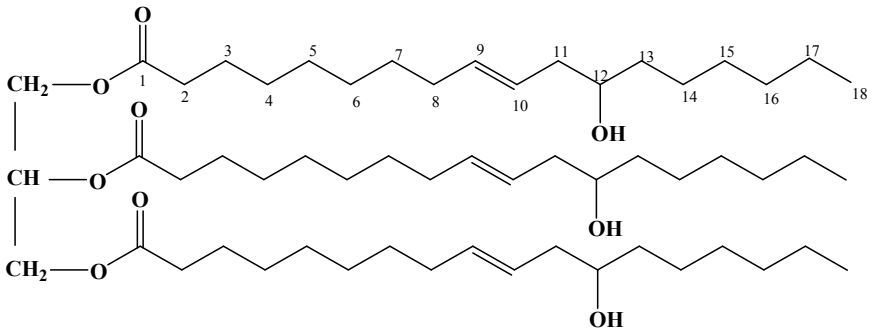


Figura 6: Triglicerídeo do ácido ricinoleico

Nota-se que o ácido em questão apresenta hidroxila na cadeia carbônica, o que faz deste óleo um poliol natural, com número de hidroxilas médio em torno de 164 mgKOH g^{-1}, um valor adequado para produção de poliuretanos semi-flexíveis e semi-rígidos, porém baixo para produção de poliuretanos rígidos (Ionescu, 2005). Para que o óleo de rícino seja utilizado como poliol para espumas rígidas de poliuretano, a modificação química mais comumente realizada é a transesterificação do óleo, utilizando-se, em geral, glicerol, para que haja um aumento no número de hidroxilas terminais (mais reativas) e um número maior de cadeias curtas, favorecendo uma maior reticulação do sistema poliuretânico final. O esquema de transesterificação é apresentado na Figura 7.

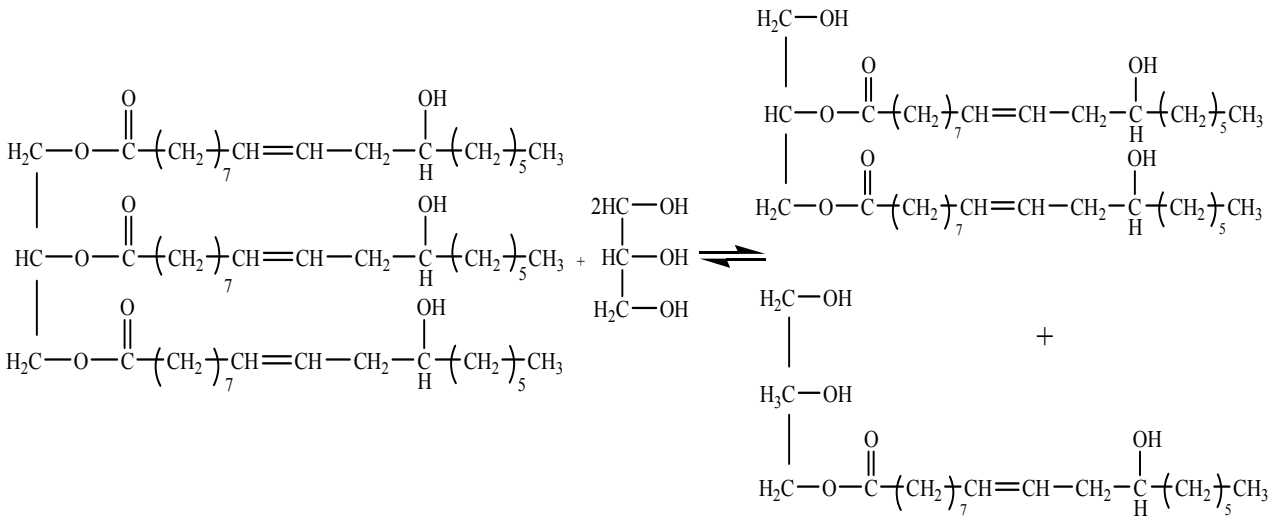


Figura 7: Esquema de transesterificação do triglicerídeo do ácido ricinoleico.

A mistura de mono e diglicerídeos do ácido ricinoleico, obtida após a reação com glicerol, apresenta número de hidroxilas entre 420 e 430 mgKOH g^{-1} (Ionescu, 2005).

1.2.2 – Polióis Derivados de Óleo de Tungue

O óleo de tungue, também conhecido como óleo de madeira da China, é extraído das sementes da planta de mesmo nome: tungue. Originária da Ásia, esta árvore foi introduzida no sul do Brasil e no norte da Argentina no início do século XX. O tungue se desenvolve em ambientes de clima temperado e solo pedregoso, e seu plantio pode ser uma alternativa de renda para agricultura familiar (Ávila *et al.*, 2010).

Atualmente, a principal aplicação deste óleo, especialmente no continente asiático, é como secante e verniz de proteção para pinturas (Thanamongkollit *et al.*, 2012). Da mesma forma que o óleo de rícino, o óleo de tungue não é comestível. Assim, sua utilização para produção de polímeros e outros materiais não compete com a indústria de alimentos.

Seu principal constituinte químico é o triglicerídeo do ácido eleosteárico (78 a 82%), um trieno conjugado que possui insaturações nos carbonos nove, onze e treze da cadeia carbônica ácida (Figura 8) (Bhuyan *et al.*, 2010; Mosiewicki *et al.*, 2012).

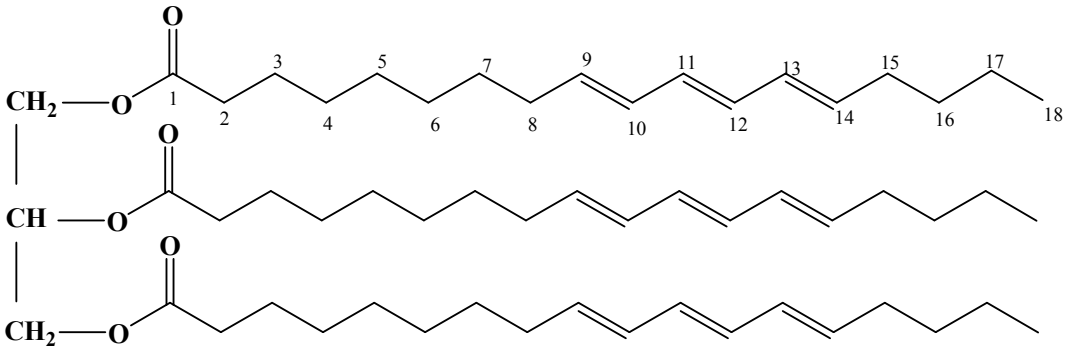


Figura 8: Triglicerídeo do ácido elaosteárico, principal constituinte químico do óleo de tungue.

O triglicerídeo do ácido eleosteárico pode ser modificado quimicamente, com o intuito de introduzir hidroxilas na estrutura molecular do triglicerídeo. O poliol resultante, baseado no óleo, pode ser então utilizado substituindo-se polióis petroquímicos, na produção de espumas rígidas de poliuretano.

Mosiewicki e colaboradores modificaram quimicamente o óleo de tungue, por meio de duas etapas de reação, conforme mostrado no esquema a seguir (Figura 9). O resultado da modificação química foi um óleo de alta viscosidade, com número de hidroxilas igual a 434 mgKOH g^{-1}, composto, entre outros produtos, por mono e diglicerídeos com cadeias hidroxiladas, derivados do ácido eleosteárico modificado (Mosiewicki *et al.*, 2009a).

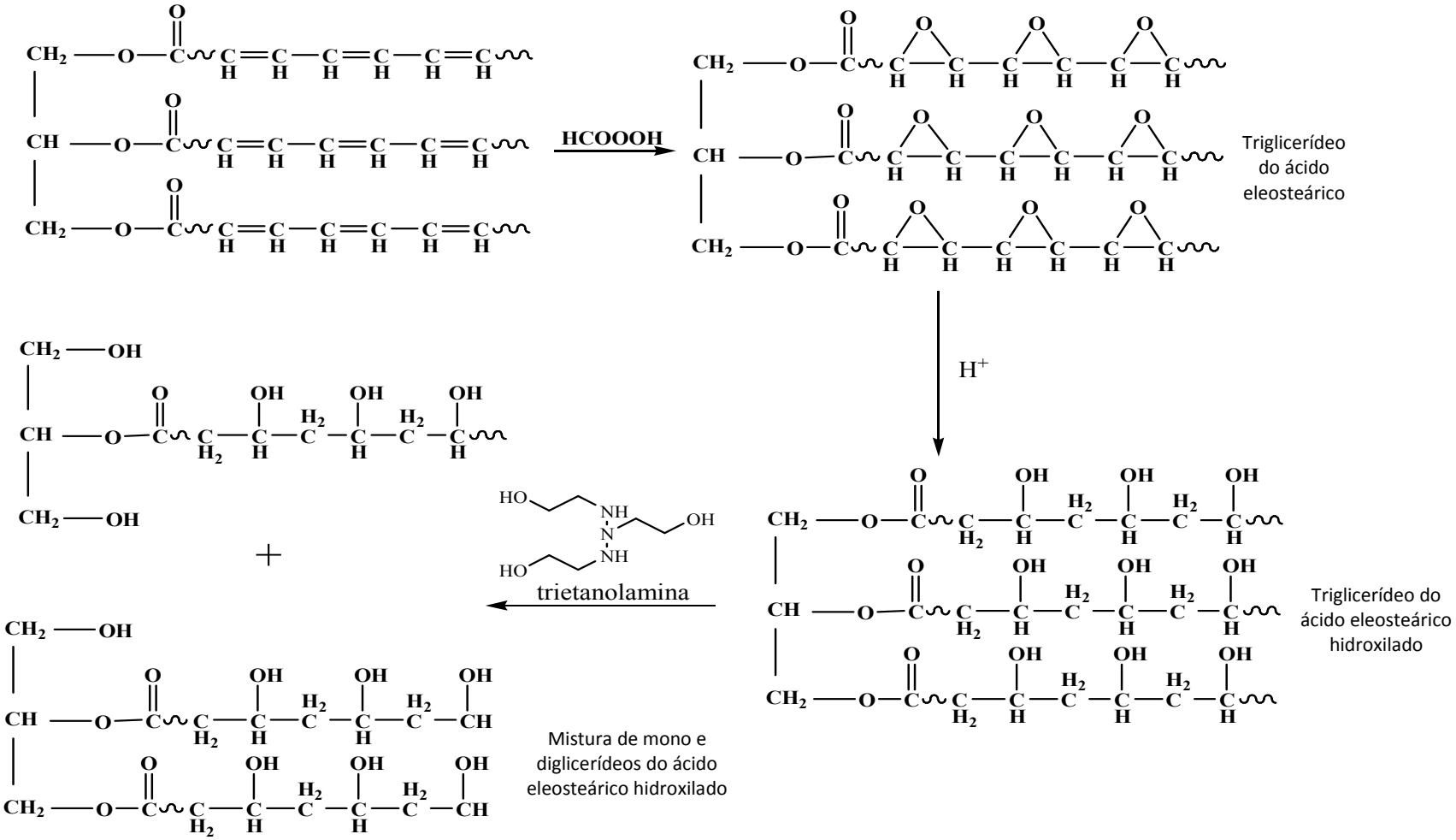


Figura 9: Esquema para produção de poliol a partir de óleo de tungue (Mosiewicki *et al*., 2010)

1.3 - Cargas Inorgânicas em Polímeros: Alumina e Sílica

Cargas inorgânicas estão assumindo crescente importância na indústria de polímeros devido à desejável combinação de baixo custo e, especialmente, relativa eficiência como retardante de chamas.

Materiais inorgânicos, como argilas, carbonato de cálcio e sulfatos são frequentemente adicionadas a formulações de polímeros (inclusive ERPU) para servir como carga, aumentar densidade ou modificar propriedades mecânicas, térmicas, abrir células, dentre outras (Cao *et al.*, 2005; Hatakeyema *et al.*, 2005; Harikrishnan *et al.*, 2006). Porém, algumas propriedades físicas e físico-químicas da espuma final podem ser sacrificadas, conforme reportado na literatura científica, nos últimos anos (Thirumal *et al.*, 2007; De Mello *et al.*, 2009). Dependendo da natureza da carga, o custo global de produção pode ser reduzido; daí o interesse no uso destes materiais (Eaves, 2004). Entre algumas cargas inorgânicas mais comumente utilizadas estão a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), que são citadas na literatura e reconhecidas como eficientes retardantes de chamas (Fu e Qu, 2004; Ashida, 2007; Yang *et al.*, 2008; Thirumal *et al.*, 2010; Yoshida *et al.*, 2012).

Alumina

A **alumina** (Al_2O_3) é um material inerte, termicamente estável e não libera gases tóxicos durante a queima. Particularmente, a alumina tri-hidratada ($Al_2O_3.3H_2O$) e o hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$), são utilizados como eficientes retardantes de chamas (Pinto *et al.*, 2001). São materiais não tóxicos e, durante um processo de queima, se transformam em alumina (Al_2O_3) liberando H_2O (Equação 1). As moléculas de H_2O que são geradas com a absorção de calor conseguem diluir os gases envolvidos na combustão, auxiliando ainda mais no retardamento da propagação da chama. A grande vantagem de se utilizar o hidróxido de alumínio e a alumina hidratada é que a decomposição térmica destes materiais ("saída" das moléculas de água) ocorre com velocidade máxima em aproximadamente 300 °C, que está na região de temperaturas de combustão de muitos produtos poliméricos. O volume de água liberado pela decomposição do hidróxido de alumínio e da alumina hidratada corresponde a 35% da massa total destes materiais, o que é muito expressivo, pois podem absorver o calor que está sendo liberado durante a pirólise, para se transformarem em vapor d´água. A alumina (Al_2O_3), que é o principal produto da decomposição térmica da alumina tri-hidratada e do hidróxido de alumínio tem, ainda, a propriedade de formar uma camada protetora na superfície do polímero, ajudando também no retardamento do processo de queima (Thirumal *et al.*, 2007; Thirumal *et al.*, 2010).

$$2\ Al(OH)_{3\ (s)} \longrightarrow Al_2O_{3\ (s)} + 3\ H_2O_{(l)} \quad \textbf{(Equação 1)}$$

Sílica

Vários trabalhos na literatura científica reportam estudos sobre o comportamento e mecanismos de ação da **sílica** como retardante de chamas em polímeros (Kashiwagi *et al.*, 2000; Fu e Qu, 2004; Yang *et al.*, 2008; Jiao e Chen, 2011). Ela é um material inerte, termicamente estável e apresenta dureza e resistência mecânica consideráveis.

Diferentes tipos de sílica foram utilizados como reforço em polímeros termoplásticos (Javni *et al.*, 2002) e termorígidos (Stefani *et al.*, 2006), para melhorar propriedades mecânicas como compressão ou resistência à tração. Kashiwagi e colaboradores reportaram os efeitos da nanosílica como retardante de chamas em polipropilenos (Kashiwagi *et al.*, 2000). Fu & Qu estudaram as características de queima e degradação térmica de blendas do tipo copolímero de etileno e acetato de vinila (CEAV)/hidróxido de magnésio contendo sílica, observando forte efeito de retardância de chamas em função do aumento das quantidades de sílica nas blendas (Fu e Qu, 2004). Jiao e colaboradores (Jiao e Chen, 2011) também observaram melhora em propriedades térmicas de blendas de CEAV/hidróxido de alumínio, em função do aumento de sílica nas matrizes. Os óxidos de silício podem atuar formando uma camada protetora do polímero, além de criar uma barreira contra a dispersão dos produtos da decomposição térmica através da matriz polimérica (Kashiwagi *et al.*, 2000).

1.4 – Produção de Alumina/Alumínio e Rejeitos Industriais do Processo

O alumínio é um elemento presente nas mais diversas atividades humanas, sendo sua forma metálica matéria prima para confecção de diversos objetos do nosso cotidiano (utensílios domésticos, móveis, brinquedos, embalagens...). Possui aplicações em inúmeras áreas do segmento industrial, como na indústria de transportes (trens, automóveis, aviões, navios), eletro-eletrônicos, petroquímica, de transmissão de energia, entre outros. A reciclagem de embalagens de alumínio também ocupa um papel de destaque no país, possuindo um relevante papel econômico, social e ambiental (Constantino *et al.*, 2002).

O alumínio metálico é obtido por um processo eletroquímico de redução da alumina (Al_2O_3), conhecido como Hall-Héroult, descoberto por Charles Martin Hall e Paul-Louis-Toussaint Héroult em 1888 (Kirk-Ortmer, 1978). A alumina, por sua vez, é obtida da bauxita, e uma das formas mais utilizadas para a transformação do minério e obtenção do óxido de alumínio é o processo denominado **Processo Bayer** (Bayer, 1894).

Bauxita

Minério de maior importância na obtenção de alumínio metálico, a bauxita se forma em regiões tropicais e subtropicais, por ação do intemperismo sobre aluminosilicatos. Ela é formada por hidróxidos de alumínio hidratados e pode apresentar como constituintes principais a gibbsita, γ-$Al(OH)_3$, e os polimorfos boehmita, γ-AlO(OH), e diásporo, α-AlO(OH), sendo que a proporção das três formas de óxidos varia dependendo da origem geográfica do minério (Gonçalves, 2003).

As impurezas presentes na bauxita são principalmente óxidos de ferro e de titânio (hematita, goetita e magnetita), sílica e aluminossilicatos, que também podem variar de acordo como a origem geográfica e que podem influenciar bastante no aspecto físico do minério, que varia de um sólido marrom-escuro ferruginoso, até um sólido de cor creme, duro e cristalino (Kirk-Ortmer, 1978).

O Brasil tem a terceira maior reserva do minério no mundo, localizada na região amazônica, perdendo apenas para Austrália e Guiné. Além da Amazônia, o minério também é encontrado em quantidades consideráveis na região sudeste do Brasil, no estado de Minas Gerais, um dos maiores produtores do mundo[3].

Após a extração da bauxita, ela é encaminhada para a fabricação de alumina e alumínio metálico. O minério chega à fabrica com uma quantidade grande de impurezas que precisam ser eliminadas. Inicia-se então a primeira etapa de produção, com a moagem, lavagem e secagem do material natural em calcinadores rotatórios, seguindo logo após para a etapa de digestão do minério.

[3] Dado da Associação Brasileira do Alumínio (ABAL). Disponível em http://www.abal.org.br. Acessado em 12/2012

O Processo Bayer e o Rejeito P3

O Processo Bayer é a rota industrial/comercial mais importante para a purificação e processamento da bauxita e produção do óxido e hidróxido de alumínio [(Al_2O_3) e $Al(OH)_3$] e alumínio metálico. As produções mundiais de bauxita, hidróxido e alumina estão fortemente vinculadas à indústria de alumínio metálico. Para cada cinco toneladas de bauxita extraídas, são produzidas duas toneladas de alumina e uma tonelada de metal[4]. Porém, a alumina e o hidróxido de alumínio também são comercializados em grande escala, devida a aplicações na fabricação de detergentes, produtos de limpeza, compostos para tratamento da água, supressores de fumaça, materiais ópticos, pastas de dente, além de atender também à indústria plástica, de mármore, granito sintético e isolante[4]. A Figura 10 mostra um esquema simplificado do processo (Constantino *et al.*, 2002).

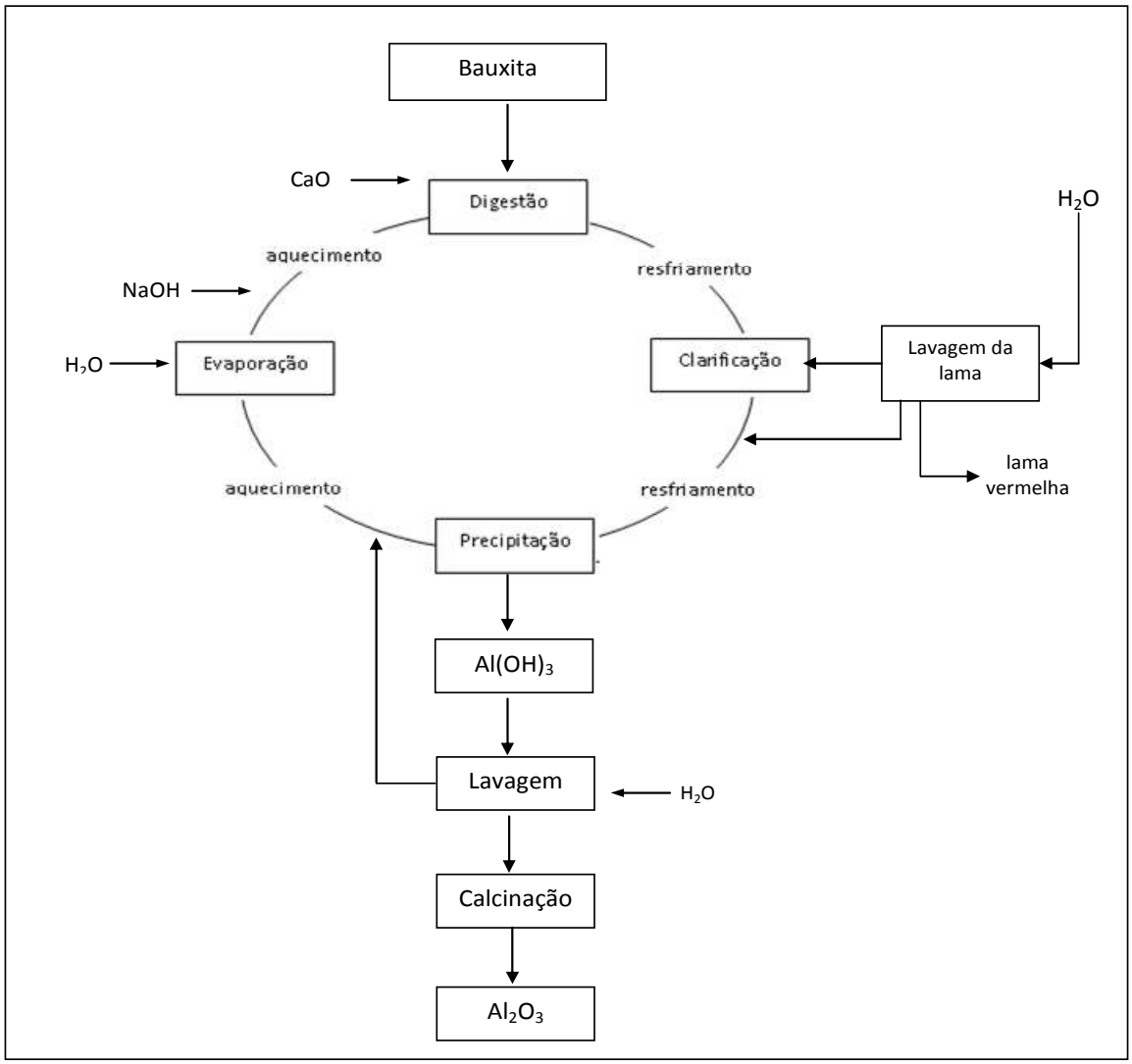


Figura 10: Diagrama simplificado do Processo Bayer para produção de hidróxido de alumínio e alumina a partir de bauxita.

[4] Dados da ALUNORTE Alumina do Norte do Brasil S.A. Disponíveis em http://www.alunorte.com.br. Acessado em 10/2012.

Na etapa do processo conhecida como **digestão**, ocorre o tratamento a quente da bauxita com solução de soda cáustica (hidróxido de sódio – NaOH), sob pressões em torno de 30 atm e temperaturas que variam entre 200 e 240 °C, no qual o material adquire aspecto pastoso (Silva Filho *et al.*, 2007). Em uma nova adição de hidróxido de sódio há a formação do licor verde, constituído por aluminato de sódio {$Na[Al(OH)_4]$} dissolvido e outros materiais precipitados ou em suspensão (Equação 2a). No Processo Bayer é explorada uma importante propriedade química dos hidróxidos de alumínio (gibbsita, boehmita e diásporo): a capacidade destes compostos de se dissolverem em soluções cáusticas como as de hidróxido de sódio, sob condições moderadas de temperatura e pressão, diferentemente dos demais constituintes da bauxita (Constantino *et al.*, 2002).

Na fase seguinte do processo, conhecida como **clarificação**, o material remanescente da etapa de digestão é lavado com água limpa para a retirada do **resíduo (lama vermelha)** e recuperação da soda cáustica para posterior tratamento e reutilização. A lama vermelha, gerada como resíduo, é bombeada para lagos de contenção de rejeitos (Silva Filho *et al.*, 2007; Silva Filho *et al.*, 2008).

Na etapa de **precipitação** o aluminato de sódio clarificado é resfriado. Adicionam-se então pequenas quantidades de cristais de alumina para estimular a precipitação (Equação 2b), processo denominado na indústria como "cristalização por semente" ou "semeadura", que ocorre em equipamentos conhecidos como precipitadores (Silva Filho et al.2007).

$$Al(OH)_{3(s)} + NaOH \longrightarrow NaAl(OH)_{4(aq)} \qquad \textbf{(Equação 2a)}$$

$$NaAl(OH)_{4\,(aq)} \longrightarrow Al(OH)_{3(s)} + NaOH_{\,(aq)} \qquad \textbf{(Equação 2b)}$$

A alumina cristalizada é encaminhada para a **calcinação** e o licor residual contendo NaOH e alguma alumina é recuperado para retornar à etapa de digestão (Hind *et al.*, 1999). A calcinação é a etapa final do processo, em que a alumina é lavada, para remoção de algum resíduo de licor, e posteriormente seca e calcinada a aproximadamente 1000°C, formando alumina de aspecto arenoso e branco. A alumina obtida é então utilizada para produção do alumínio metálico, através do processo Hall-Héroult (Kirk-Ortmer, 1978)

Durante a etapa de **calcinação** citada acima, obtém-se como **rejeito**, nas paredes dos fornos de calcinação, um pó preto muito fino, contendo grandes quantidades de alumina, que é descartado em aterros industriais. Este é o **rejeito P3** utilizado neste trabalho. Para cada tonelada de alumina produzida, são gerados cerca de 20 kg do resíduo (cerca de 2% da produção de Al_2O_3) (Gonçalves, 2003). Este é o rejeito que foi testado neste trabalho como carga inorgânica para espumas de poliuretano. Além de diminuir o custo de produção de materiais poliméricos, pois seria utilizado um "lixo" industrial, o uso do rejeito "pó preto"

minimizaria o problema ambiental hoje causado pela disposição deste "lixo" em aterros da indústria, além de agregar valor ao rejeito.

1.5 - Cinzas de Casca de Arroz – Um Rejeito da Indústria de Beneficiamento do Arroz

A casca de arroz é um dos principais resíduos lignocelulósicos da indústria agrícola e uma fonte natural de obtenção de sílica.

A produção mundial de arroz em 2006/2007 foi de aproximadamente 600 milhões de toneladas de arroz (Zanin, 2011). Como consequência, cerca de 145 milhões de toneladas de casca residual foram produzidas. O Brasil é um dos maiores produtores de arroz do mundo, com uma colheita de aproximadamente 12 milhões de toneladas/ano[5].As indústrias arrozeiras, instaladas nos grandes centros produtores (Ásia e América do Sul), aproveitam a grande massa residual orgânica de casca como combustível, na geração de calor para a secagem do arroz, devido ao alto poder calorífico do material residual. Entretanto, no processo de combustão, apenas a parte orgânica pode ser queimada, havendo então a formação de uma cinza **(~17%)**, rica em sílica, como resíduo, que também apresenta traços de outros óxidos, com de magnésio, cálcio, potássio e sódio (Stefani *et al.*, 2006; Ayswarya *et al.*, 2012).Torna-se importante então investigar formas de se utilizar este resíduo, evitando acúmulo deste material sólido no meio ambiente e agregando valor ao material residual.

Atualmente, as principais aplicações para as cinzas de casca de arroz (CCA) são na indústria de cimento, fertilizantes e na produção de sílica pura e sílica gel. (Saraswathy e Song, 2007). Porém, a literatura científica tem reportado a aplicação de CCA em polímeros termorrígidos e termoplásticos (Chaudhary *et al.*, 2002; Stefani *et al.*, 2006; Ayswarya *et al.*, 2012)

Algumas características, como partículas irregulares e a presença de impurezas, principalmente carbônicas, tornam as cinzas inadequadas para aplicação em polímeros. Entretanto, estudos sobre a remoção de carbono das cinzas indicam que sílica amorfa, com baixos teores de "carvão", pode ser obtida em temperaturas acima de 500 °C e dependem do tempo de queima. Um tempo mais longo de aquecimento, em temperaturas acima de 900 °C, levam à formação de formas cristalinas do óxido (Chaudhary et al., 2002).

[5] Dados: FAO/2009. Presentes em www.irri.org (International Rice Research Institute)

Capítulo 2 - Materiais e Metodologias

2.1 – Reagentes e Insumos

2.1.1 - Rejeito da Produção de Alumina (Rejeito P3)

Este rejeito é proveniente do filtro eletrostático da etapa de calcinação do processo Bayer e foi denominado neste trabalho como **Rejeito P3**. O rejeito foi fornecido por indústrias de produção de alumínio do Estado de Minas Gerais, Brasil. Para fins de comparação e melhor compreensão dos resultados experimentais, observados durante o estudo do Rejeito P3, o hidróxido de alumínio P.A. ($Al(OH)_3$) e alumina P.A. (Al_2O_3), ambos da marca VETEC, também foram usados neste estudo, com a função de cargas inorgânicas.

2.1.2 – Cinzas de Casca de Arroz (CCA)

O trabalho de obtenção e caracterização do resíduo de cinzas de casca de arroz (CCA) foi realizado durante um período de estágio de doutorado sanduíche (PDSE/CAPES), realizado na *Universidad Nacional de Mar del Plata*, Argentina. As cascas utilizadas no presente trabalho foram fornecidas por indústrias arrozeiras da cidade de *Concepción del Uruguay*, província de Entre Ríos, Argentina. As CCA foram obtidas a partir de combustão das cascas em atmosfera de ar, usando um forno de laboratório, com aquecimento até 600 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min^{-1}. As amostras foram mantidas a 600 °C por 90 minutos e resfriadas até a temperatura ambiente, dentro do forno (Stefani *et al.*, 2006). As cinzas obtidas foram moídas, utilizando moinho analítico (IKA 50, Germany), por 10 minutos e apenas partículas com tamanhos menores que 150 µm foram utilizadas. Análises de fluorescência de raios X e análise termogravimétrica revelaram que a amostra de CCA utilizada é constituída por cerca de 94% de SiO_2 e que a concentração de carvão residual é insignificante.

2.1.3 – Reagentes Utilizados para Produção de Espumas Rígidas de Poliuretano (EPUR), a Partir de Poliol Ricinoleico

Para as formulações "ricinoleicas" de EPUR (**F5E e F5G**), foi empregado um poliol de origem vegetal, esterificado, denominado Biopol®411, cedido pela empresa *Polyurethane Indústria e Comércio LTDA*, localizada no Distrito Industrial de Ibirité, região metropolitana

de Belo Horizonte (MG-Brasil). Como MDI polimérico empregou-se o Biopol®MDI (4,4-difenilmetano diisocianato), oriundo da empresa Polyurethane. Foram utilizadas a dimetilcicloexilamina (DMCHA), e a trietanolamina (TEA), como catalisadores de gelificação e expansão, respectivamente, (Figura 11 A e B). A trietanolamina também pode atuar como agente reticulante auxiliar. Como surfactante usou-se o silicone Tegostab®8404. Para a expansão do polímero empregou-se pentano e água destilada. O pentano como agente de expansão é uma alternativa aos CFCs (clorofluorocarbonos), que atualmente estão sendo substituídos, devido a seu alto potencial de degradação da camada de ozônio (Tang *et al.*, 2002). O etilenoglicol Across (Figura 11 C) foi escolhido como agente extensor, enquanto o glicerol (Figura 11 D) foi utilizado em uma das formulações, como reticulador.

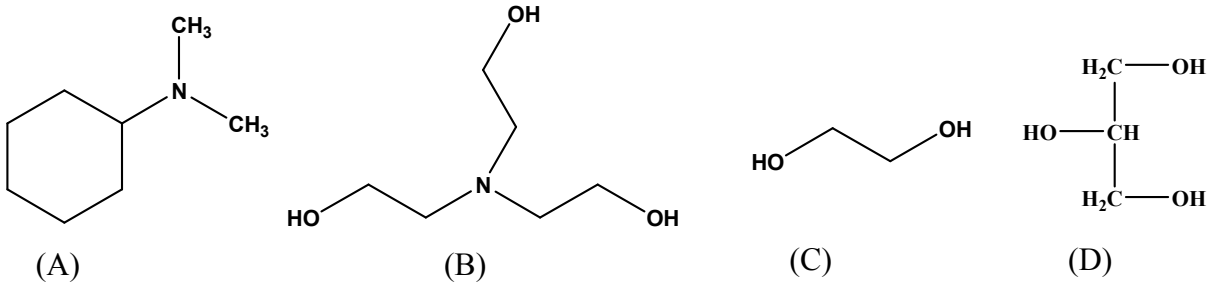


Figura 11: Dimetilcicloexilamina (A), trietanolamina (B), etilenoglicol (C) e glicerol (D).

As amostras de aminas e Tegostab®8404 foram gentilmente cedidas pelas empresas *Polyurethane Indústria e Comércio LTDA* (Ibirité, MG, Brasil) *e Evonik Industries Brasil* (Americana, SP, Brasil).

A Tabela 1, a seguir, mostra os reagentes utilizados para o sistema EPUR ricinoleico e algumas informações adicionais sobre os mesmo.

Tabela 1: Reagentes usados no preparo da espuma rígida de poliuretano e seus compósitos – formulações com poliol ricinoleico (F5E e F5G).

Reagentes	Nome do Reagente/ Marca e/ou Empresa	Composição Química
Poliol	Biopol®411/Polyurethane	Substâncias oriundas da esterificação do óleo de rícino (óleo de mamona)
MDI	Biopol®MDI/Polyurethane	4,4'-difenilmetano diisocianato
Amina (catalisador)	DMCHA*/Jiangsu Yoke Thechnology	Dimetilcicloexilamina
Amina (catalisador)	TEA/Acros®	Trietanolamina
Silicone	Tegostab*/Evonik Industries	Patente protegida
Pentano	Pentano/ Synth	Pentano
Água	-	-
Extensor ou reticulador	Etilenoglicol/Acros® ou Glicerol/Synth	Etilenoglicol ou Glicerol

*Amostras fornecidas pela empresa Polyuretane Industria e Comércio LTDA e pela Evonik Industries.

2.1.4 – Reagentes Utilizados para Produção de Espumas Rígidas de Poliuretano (EPUR), a Partir de Poliol Derivado de Óleo de Tungue (FT)

Para as formulações denominadas neste trabalho como **FT**, foi utilizado um poliol obtido a partir da modificação química do óleo de tungue, fornecido pela *Cooperativa Agrícola Limitada de Picada Libertad* (*Misiones,* Argentina). A modificação para funcionalização do óleo foi feita via duas etapas, sendo a primeira uma reação com solução de peróxido de hidrogênio e ácido fórmico para produzir o óleo hidroxilado. Este produto foi então submetido a uma transesterificação (etapa 2), para aumentar o número de hidroxilas, especialmente hidroxilas terminais. O produto final foi uma mistura de diferentes alcoóis, (mono e diglicerídeos de ácidos graxos hidroxilados), com alta viscosidade em temperatura ambiente e um número médio de hidroxilas de 450 mgKOH g^{-1}, determinados de acordo com técnica descrita na norma BS ISO 14900:2001(Standard, 2001). O procedimento detalhado foi publicado por Mosiewicki e colaboradores, em 2009 (Mosiewicki *et al.*, 2009a)

Como fonte de grupos isocianato foi utilizado o 4,4-difenilmetano diisocianato polimérico, p-MDI (Rubinate® 5005, Huntsman Polyurethanes, USA). Foram também utilizados, como aditivos, Tergostab® B8404 (surfactante - Hunstman Polyurethanes), catalisador (DMBA - n,n-dimetilbenzilamina, <98%, Aldrich, Figura 12) e etilenoglicol (Sigma). A substituição de parte do poliol por etilenoglicol foi necessária para adequar a viscosidade do sistema e facilitar a agitação dos reagentes. Para esta formulação foi utilizada apenas água destilada como agente de expansão, a fim de se evitar o uso de HCFCs, que apresentam potencial de depreciação da camada de ozônio. Os reagentes utilizados nas formulações **FT** estão resumidos na Tabela 2.

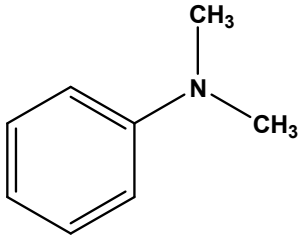


Figura 12: Fórmula estrutural da DMBA - n,n-dimetilbenzilamina

2.1.5- Outros reagentes

Piridina (marca Synth), anidrido acético (marca Synth), imidazol (marca Vetec), hidróxido de sódio (marca Vetec) e fenolftaleína (marca Vetec), alumina P.A (marca Vetec), hidróxido de alumínio (marca Vetec).

Tabela 2: Reagentes usados no preparo da espuma rígida de poliuretano e seus compósitos – formulação com poliol de tungue (FT)

Reagentes	Nome do Reagente/ Marca e/ou Empresa	Composição Química
Poliol	Poliol derivado de oleo de tungue (PT)	Substâncias oriundas da hidroxilação e esterificação do óleo de tungue
MDI	p-MDI / Huntsman Polyurethanes	4,4'- difenilmetano diisocianato
Amina (catalisador)	DMBA / Aldrich	Dimetilbenzilamina
Silicone	Tegostab / Hunstman Polyurethanes	Patente protegida
Água	-	Água destilada
Agente extensor	Etilenoglicol/Sigma	Etilenoglicol

2.2 - Metodologia

2.2.1- Metodologia para Estudo do Rejeito P3

O **rejeito P3**, resíduo da produção de alumina e alumínio via **processo Bayer**, foi caracterizado nos laboratórios do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (DQ-UFMG – Belo Horizonte, MG, Brasil), utilizando-se as técnicas relatadas abaixo. A metodologia de caracterização também está descrita em trabalho científico, publicado por nosso grupo de pesquisa no Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, em 2012 (em anexo) (Yoshida *et al.*, 2012).

- **Microanálise**: a amostra de Rejeito P3 foi depositada sobre uma fita de carbono, em porta amostra apropriado, sendo posteriormente levada à microssonda. Os espectros foram coletados no equipamento Quanta 200-FEG, com detector EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*). Foi também realizado um mapeamento EDS para estimar a distribuição dos elementos em uma amostra do rejeito.

- Análise elementar: foi realizada para a avaliação das quantidades de C, H e N presentes na parte orgânica do resíduo (carvão).

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV): para as análises de MEV, as amostras foram depositadas sobre fita de carbono, tendo sido retirado o excesso de material por ventilação. Após o preparo elas foram submetidas à análise no microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 200-FEG, do Centro de Microscopia da UFMG, sob 30 kV de tensão de aceleração.

- Difração de raios X: as análises foram realizadas no equipamento Rigaku modelo Geigerflex do Departamento de Química da UFMG, utilizando radiação Kα do cobre (Cu Kα = 1,54 Å). A identificação das fases e a deconvolução dos difratogramas foram feitas através do programa Crystallographica Search-Match.

- **Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA)**: as curvas TG/DTA foram obtidas na termobalança Netzsch STA 409EP, do Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química da UFMG. As amostras foram submetidas às seguintes condições operacionais: cadinho de alumina, atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 100 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min e faixa de aquecimento de 25 a 800 °C.

- **Espectroscopia de infravermelho**: os espectros de infravermelho foram coletados no equipamento Perkin-Elmer Spectrum modelo GX FT-IR do Departamento de Química da UFMG. As amostras foram analisadas por transmitância na região de 4000 a 500 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras. Empregou-se brometo de potássio como suporte.

O rejeito foi também submetido à reação de **acetilação**, para contagem de hidroxilas, com base na norma B.S ISO 14900:2001. O número de hidroxilas "livres" é um parâmetro importante quando existe o interesse no uso do material como insumo para poliuretanos, pois avalia quantitativamente se há hidroxilas disponíveis para reação com grupos isocianato e consequente aumento de pontos rígidos no compósito (Johnson e Shivkumar, 2004; Lim *et al.*, 2008). Este procedimento está descrito na página 37.

O Rejeito P3 foi submetido à **calcinação, em mufla a 700 °C**, para verificação da massa perdida e comparação com os resultados da análise térmica e análise elementar. Esta temperatura foi determinada observando-se as curvas TG e DTA do material, nas quais se verificou que a decomposição da matéria orgânica, que é o último evento de perda de massa, ocorre acima de 500 °C. (Yoshida e Carvalho, 2002). O resíduo desta calcinação foi submetido a uma difração de raios-X e identificado como alumina.

2.2.2- Metodologia para o Estudo das Cargas Mistura AlAl e Alumina P.A.

Foram também confeccionados blocos de espumas rígidas de poliuretano utilizando **alumina P.A. (Al_2O_3)** como carga inorgânica e outros blocos utilizando uma mistura de 70% de alumina P.A. e 30% hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$), denominada neste trabalho como "**mistura AlAl**". A proporção 30% de alumina e 70% de hidróxido de alumínio para a mistura AlAl foi proposta para fins de comparação com o rejeito industrial. Esta proporção foi determinada mediante os resultados obtidos na caracterização do Rejeito P3, que apresentou aproximadamente esta composição. (Yoshida et al., 2012)

A alumina (Al_2O_3) é um material já bastante utilizado e estudado como carga para polímeros, devido às suas boas propriedades de reforço e retardância de chamas, principalmente quando consideramos a alumina tri-hidratada (Levchik e Weil, 2004; Weil e Levchik, 2004; Levchik e Weil, 2006; Chattopadhyay e Webster, 2009; Thirumal *et al.*, 2010). Ela foi utilizada neste trabalho também como um parâmetro de comparação frente aos resultados encontrados para o Rejeito P3 e para a mistura AlAl.

A mistura AlAl também foi submetida a análise por FTIR e termogravimetria (TG e DTA), sendo esta realizada em termobalança Netzsch modelo STA 409EP (Laboratório de Análise Térmica - Departamento de Química-UFMG), em atmosfera de ar, fluxo de 100 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min. Esta mistura também foi submetida a reação

de acetilação para se avaliar o número de hidroxilas disponíveis para reação com grupos isocianato.

2.2.3 – Metodologia para o Estudo da Carga CCA (cinzas de casca de arroz)

As cinzas de casca de arroz, que foram adicionadas à formulação baseada em óleo de tungue (FT), foram analisadas nos laboratórios do *Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales* (INTEMA), na Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP, Mar del Plata, Argentina). As amostras foram submetidas às seguintes técnicas de análise:

- Espectroscopia de infravermelho FTIR: os espectros de infravermelho foram coletados no equipamento *Genesis II Fourier Transform Infrared Spectrometer,* utilizado no modo ATR (reflectância total atenuada). As amostras foram analisadas por transmitância na região de 4000 a 600 cm^{-1}, com resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras.

- Termogravimetria (TG): a curva TG foi obtida na termobalança TGA-50 SHIMADZU Thermogravimetric Analyzer, da Divisão de Polímeros do Intema, na UNMdP. As amostras foram submetidas às seguintes condições operacionais: cadinho de platina, atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 100 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min e faixa de aquecimento de 25 a 800 °C.

- Fluorescência de raios X: os dados qualitativos sobre os óxidos metálicos presentes nas CCA foram obtidos em um equipamento Minipal 2 da PANanalytical, da Divisão de Materiais Cerâmicos do Intema, na UNMdP, Mar del Plata, Argentina. As condições de análise foram tensão de 20 kV e corrente de 10 µA.

2.2.4 - Metodologia para a Formulação das Espumas Rígidas de Poliuretano a Partir de Poliol Derivado de Óleo de Rícino

As formulações com póliol ricinoleico e suas caracterizações foram desenvolvidas no Departamento de Química da UFMG. Como citado anteriormente, o isocianato e o poliol empregados neste estudo foram cedidos pela empresa Polyuretane Indústria e Comércio LTDA. As fichas técnicas destes produtos trazem as seguintes características físico-químicas:

- Biopol®MDI: Viscosidade - 200 mPa s.

- Biopol®411: funcionalidade média - 2,7; viscosidade - 850 cP a 25 °C; número de hidroxilas - 294 $mgKOH.g^{-1}$ (medido por estequiometria, segundo ficha técnica fornecida pelo fabricante).

Para o cálculo das quantidades de reagentes usados numa formulação de espuma de poliuretano, informações sobre a funcionalidade do MDI e o número exato de hidroxilas do poliol são indispensáveis. Desta forma, para completar as informações disponíveis sobre estes reagentes, foi realizada a caracterização estrutural, através das análises FTIR e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{1}H e ^{13}C. O RMN também foi usado para a estimativa da composição do MDI quanto às porcentagens de moléculas difuncionais e trifuncionais, e posterior cálculo da sua funcionalidade. O número de hidroxilas do poliol foi determinado submetendo este à reação de acetilação, seguida de titulação com solução de NaOH, com base na norma BS ISO 14900:2001 (Standard, 2001).

2.2.4.1 - Caracterização do Biopol® MDI

FTIR

O espectro de infravermelho na região entre 4000 e 500 cm^{-1} para o isocianato Biopol®MDI é apresentado na Figura 13. A atribuição das principais bandas de absorção para este composto é apresentada na Tabela 3.

Observa-se no espectro bandas atribuídas a estiramento de ligações C-H de anel aromático em 3030 cm^{-1} e C-H alifático em 2920 cm^{-1}. A banda intensa em 2270 cm^{-1} é característica de grupos isocianato. São também verificadas neste espectro bandas características das insaturações e das ligações C-H de anel aromático (Pavia *et al.*, 1996; Silverstein e Webster, 2000). A presença destas bandas de absorção na região do infravermelho confirmam que o reagente Biopol®MDI é constituído de MDI polimérico (4,4-difenilmetano diisocianato).

Tabela 3: Atribuições características, na região do infravermelho, para o isocianato Biopol®MDI.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
3030	Estiramento C-H aromático
2920	Estiramento C-H alifático
2270 (banda bastante intensa)	Estiramento grupos N=C=O
1600, 1580, 1500 e 1450	Estiramento C=C de aromáticos
813, 755, 623 e 566	Deformação C-H de aromáticos mono, di e tri-substituídos (fora do plano)

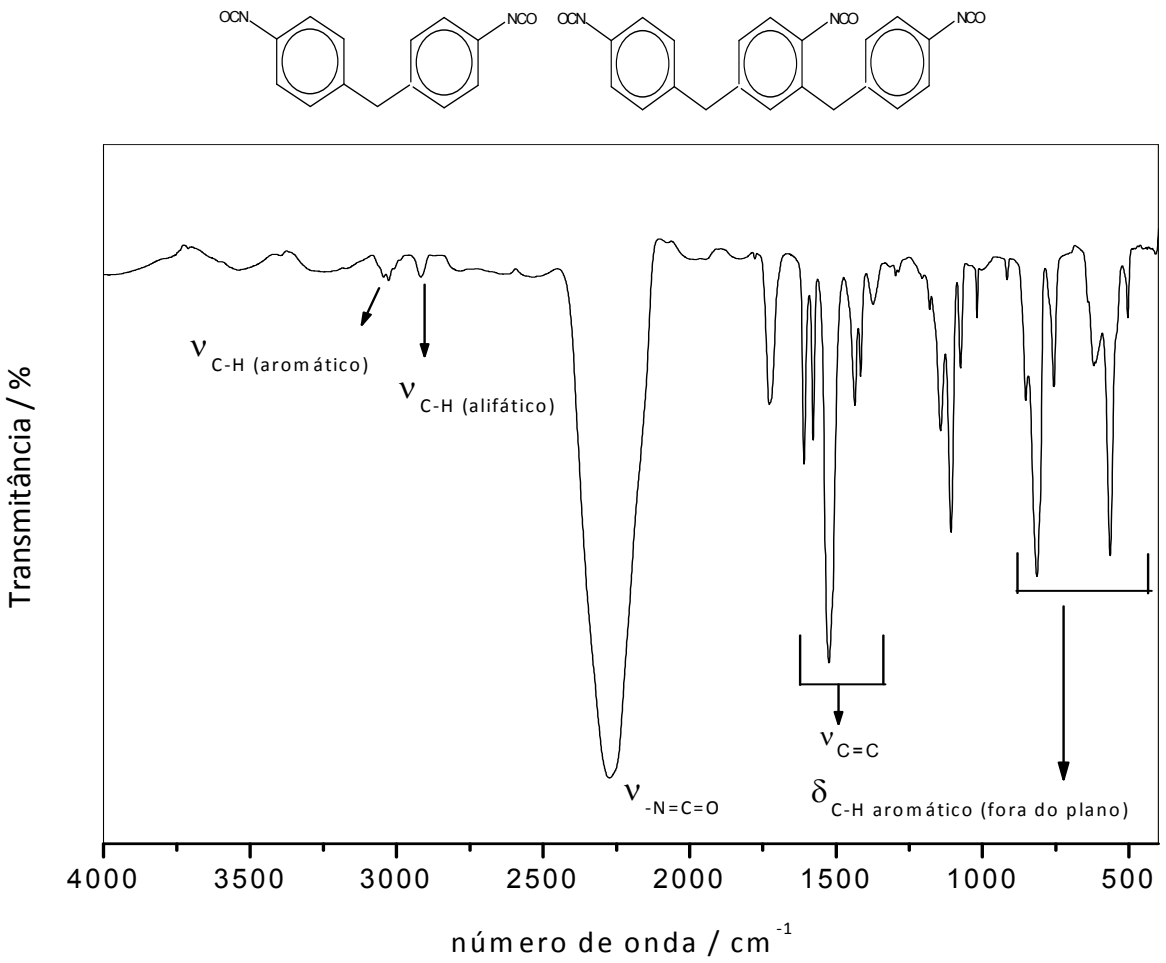


Figura 13: Espectroscopia na região do Infravermelho para o MDI - Biopol®MDI

RMN

Sabe-se que o MDI polimérico utilizado industrialmente, para confecção de espumas rígidas, é constituído por uma mistura de MDI difuncional e trifuncional (Figura 14), com funcionalidade média que varia de 2,5 a 3 (Oertel, 1994). Os hidrogênios e carbonos, tantos alifáticos como aromáticos, podem ser facilmente diferenciados por uma análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^{1}H) e de carbono 13 (RMN ^{13}C). Esta característica permitiu a elaboração de uma metodologia para a estimativa da composição do MDI polimérico e consequentemente da sua funcionalidade (Silva, 2008 com colaboração de Brochier-Salon – Pagora – INPG -Grenoble).

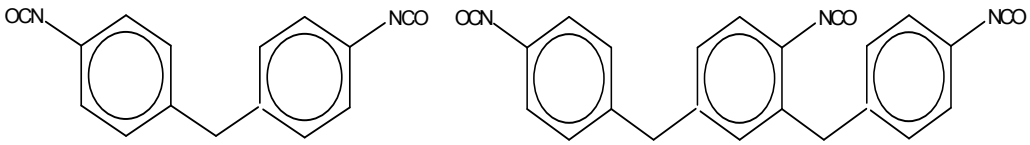


Figura 14: Fórmulas estruturais do MDI difuncional e trifuncional.

A estimativa da composição do MDI pode ser obtida integrando os deslocamentos característicos dos hidrogênios alifáticos (H_{al}), hidrogênios aromáticos (H_{Ar}), carbonos alifáticos (C_{al}) e carbonos aromáticos e do grupo isocianato($C_{ar,\ NCO}$). A razão da integração dos picos é usada para estimar quantitativamente o MDI difuncional e trifuncional.

Como pode ser observado na Tabela 4, para um sistema com 100% de MDI difuncional, a relação H_{al}/ H_{ar} seria 0,250. Para um sistema com 100% de MDI trifuncional esta relação seria 0,363.

Tabela 4: Número de carbonos alifáticos (C_{al}), carbonos aromáticos mais o carbono do grupo isocianato ($C_{(ar\ e\ NCO)}$), hidrogênios alifáticos (H_{al}) e hidrogênios aromáticos (H_{ar}) e as proporções esperadas entre os tipos de carbonos e hidrogênios, considerando as estruturas químicas do MDI di e trifuncional.

MDI	C_{al}	$C_{(ar\ e\ NCO)}$	H_{al}	H_{ar}	$C_{al}/C_{(ar\ ,\ NCO)}$	H_{al}/H_{ar}
Difuncional	1	14	2	8	0,071	0,250
Trifuncional	2	21	4	11	0,952	0,363

Espectros teóricos de RMN, simulando um MDI com diferentes proporções dos isômeros difuncional e trifuncional foram obtidos. A partir da relação H_{al}/ H_{ar} e $C_{al}/C_{(ar,\ NCO)}$ em função da constituição do MDI, foi feito o gráfico a seguir (Figura 15), do qual se pode obter a constituição do Biopol®MDI.

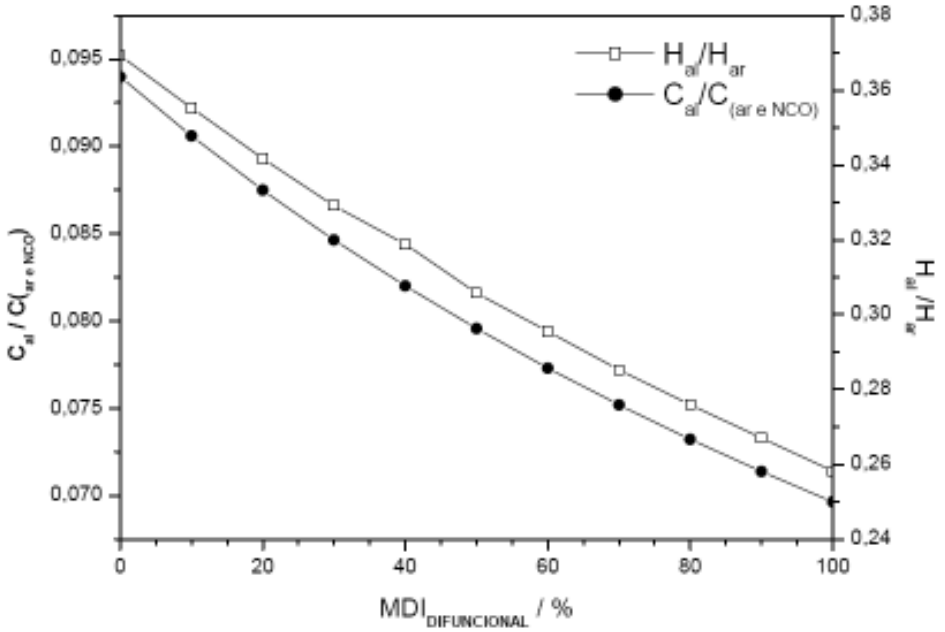


Figura 15: Proporção esperada entre a relação de carbono alifático (C_{Al}) e carbonos aromáticos mais o carbono do grupo isocianato ($C_{(Ar\ e\ NCO)}$) e a proporção esperada entre os hidrogênios alifáticos (H_{al}) e hidrogênios aromáticos (H_{ar}) em função da fração de MDI difuncional. (Autorizada cópia de Silva, 2008).

No espectro de RMN de ^{13}C do Biopol®MDI (Figura 17) observa-se a presença de deslocamentos químicos entre 35 e 45 ppm, que podem ser relacionados aos carbonos alifáticos presentes na estrutura do composto. Os sinais entre 124 e 134 ppm, e entre 135 e 140 ppm podem ser associados a deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos e carbonos do grupo isocianato, respectivamente. O espectro de RMN de ^{1}H para este composto é apresentado na Figura 16. Este espectro apresenta deslocamentos químicos entre 3,0 e 4,5 ppm e entre 6,0 e 8,0 ppm, os quais podem ser atribuídos a hidrogênios alifáticos e aromáticos, respectivamente.

A partir das integrais dos sinais de hidrogênios alifáticos e aromáticos do Biopol®MDI no espectro de ^{1}H RMN, foi encontrada a proporção experimental entre os hidrogênios alifáticos e aromáticos (relação H_{al}/H_{ar}) igual a 0,32. Este valor experimental foi relacionado à curva mostrada na Figura 15. Verificou-se que o Biopol®MDI apresenta 40% de MDI difuncional e 60% de MDI trifuncional. Conhecendo-se a composição química do MDI empregado neste estudo, foram calculadas a funcionalidade média ($f_{média}$) e a massa molar média ($MM_{média}$) do isocianato, de acordo com as Equações 3 e 4, respectivamente.

$f_{média} = (F_{MDI\ di} \times f_{di}) + (F_{MDI\ tri} \times f_{tri})/(F_{di} + F_{tri})$ **(Equação 3)**

$MM_{média} = (M_{MMDI\ di} \times f_{di} + MM_{MDI\ tri} \times f_{tri})/(F_{di} + F_{tri})$ **(Equação 4)**

Sendo:

f = funcionalidade do MDI; F_{MDI} = fração do isocianato di ou trifuncional e MM = massa molar do isocianato di ou trifuncional

Para o isocianato Biopol®MDI foi encontrado o valor de funcionalidade média igual a 2,6 e de massa molar média igual a 343,9 $g.mol^{-1}$. Estes valores estão de acordo com os encontrados na literatura para este tipo de insumo utilizado para confecção de espumas rígidas (Oertel, 1994).

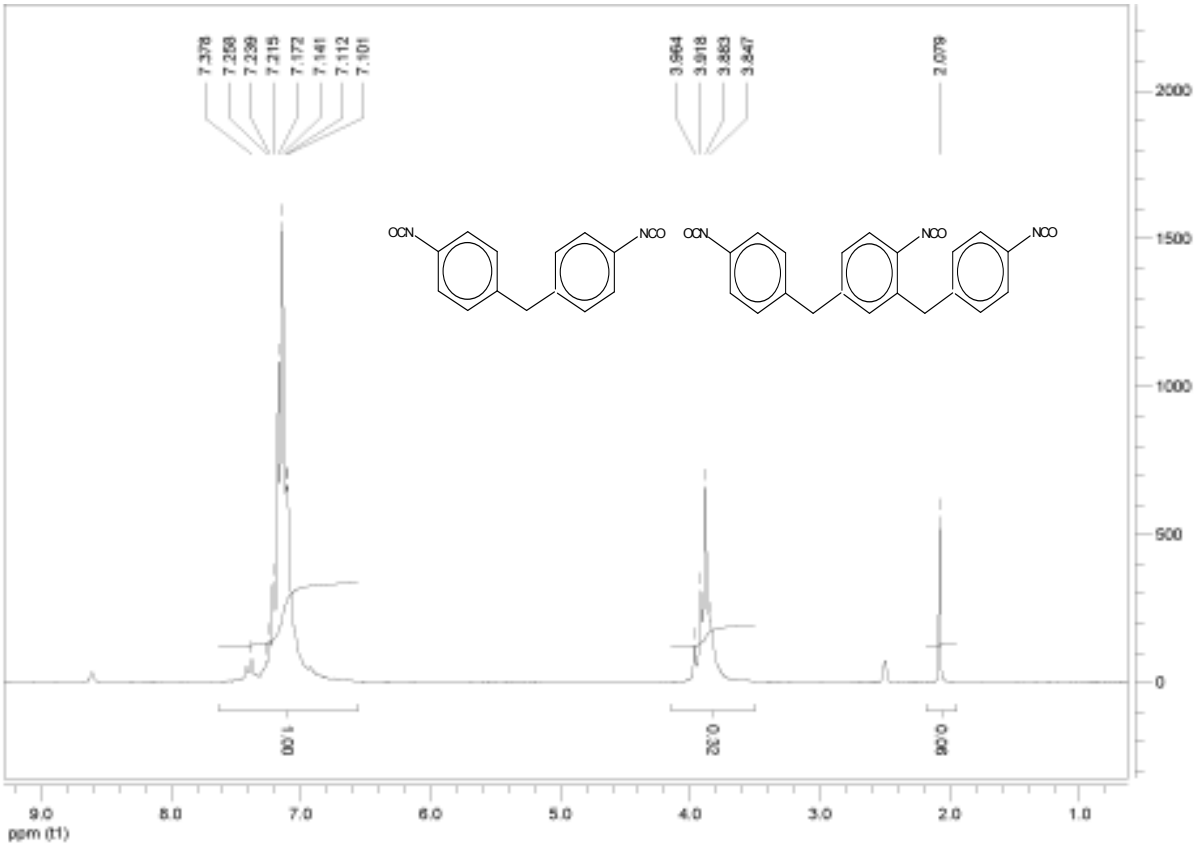


Figura 16: Espectro de ^{1}H 200 MHz para o isocianato Biopol®MDI em DMSO.

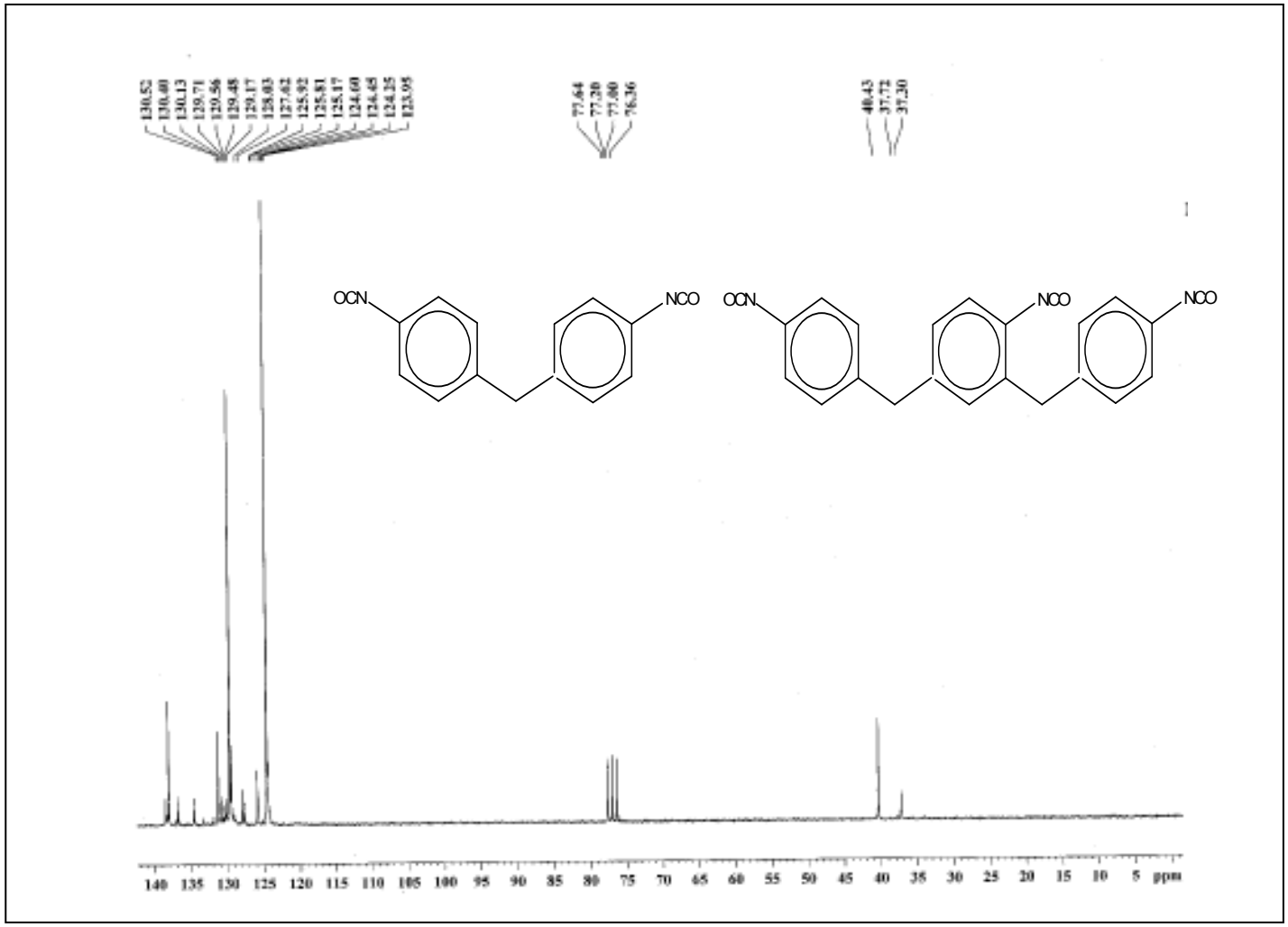


Figura 17: Espectro de ^{13}C 200 MHz para o isocianato Biopol®MDI, em $CDCl_3$

2.2.4.2 - Caracterização do Poliol Biopol® 411

No óleo de mamona, cerca de 90% do ácido graxo presente na molécula do triglicerídeo é de ácido ricinoleico (ácido cis-12-hidroxioctadeca-9-enóico) sendo os restantes 10 % constituídos de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente dos ácidos oléico (3,5 %) e linoléico (4,5 %) e esteárico (~1 %). Em média, o óleo de mamona é constituído por cerca de 69,8% de triglicerídeos do ácido ricinoleico (funcionalidade = 3), 26,7 % de diglicerídeos do ácido ricinoleico (funcionalidade = 2) e 3,5 % de monoglicerídeos do ácido ricinoleico (funcionalidade = 1), apresentando assim funcionalidade em torno de 2,7 (Serves, 2007).

O Biopol® 411 é um poliol derivado do óleo de mamona, obtido pela transesterificação dos ésteres do ácido ricinoleico e de outros ésteres presentes no óleo. Existe a necessidade da esterificação para aumentar a funcionalidade e consequentemente o número de hidroxilas terminais presentes nas moléculas, para que o material oleoso tenha uma boa aplicação para sistemas rígidos de poliuretano. A Figura 18, apresenta as fórmulas estruturais para o ácido ricinoleico e para outros ácidos que compõem os triglicerídeos do óleo de mamona.

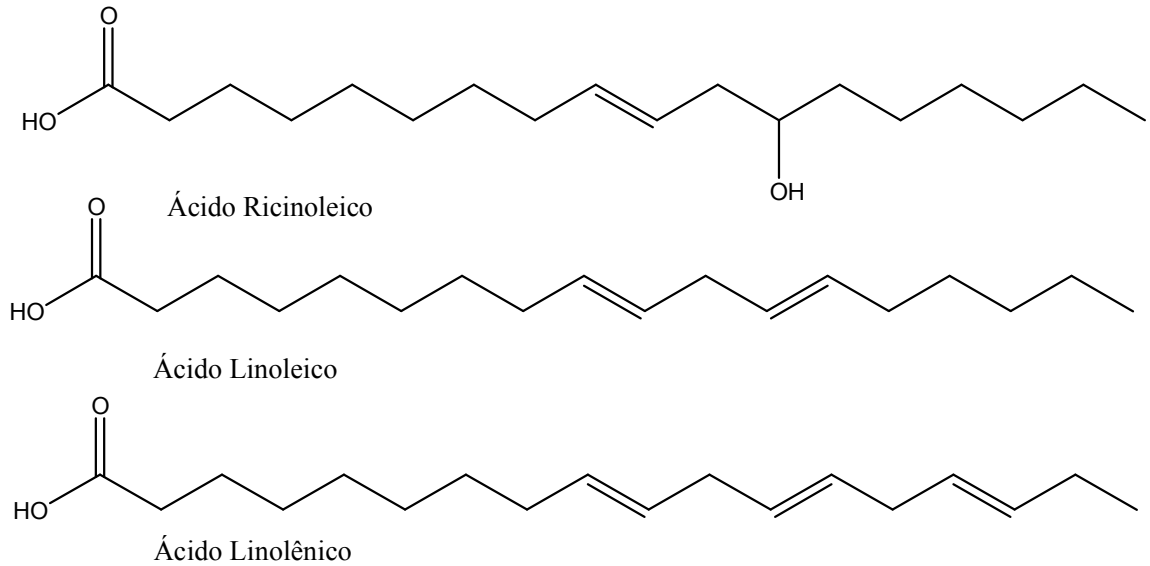


Figura 18: Fórmulas estruturais para os ácidos graxos que compõem os triglicerídeos do óleo de mamona.

FTIR

O espectro de infravermelho na região entre 4000 e 500 cm^{-1} para o poliol Biopol® 411 é apresentado na Figura 19. Este espectro mostra bandas de absorção esperadas para o material, que são também mostradas na Tabela 5. As bandas na região próxima a 3385 cm^{-1} correspondem à absorção de grupos hidroxila, confirmando a presença destes. Duas bandas

em 1040 e 1085 cm^{-1} indicam a presença de hidroxilas primárias e secundárias, respectivamente (Chuayjuljit *et al.*, 2010). Aparecem bandas de absorção característica de grupo carbonila (C=O) de éster em 1740 cm^{-1} e de C-O de éster insaturado, em 1243 cm^{-1}, indicando ser o material um poliol poliéster com presença de insaturações. Estiramentos característicos de grupamentos C=C-H em 3012 cm^{-1} e de grupos C=C em 1621 cm^{-1} indicam que foram preservadas as duplas ligações existentes na estrutura original do ácido ricinoleico. A presença de bandas em 911 e 728 cm^{-1} também sugerem a presença de diferentes produtos insaturados, já que estas bandas podem corresponder a alquenos terminais e alquenos cis e trans, respectivamente. Estão também presentes, em 2922 e 2850 cm^{-1}, bandas características de estiramentos de grupos CH_2 e CH_3 de moléculas alifáticas. Uma banda média em 1465 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação de grupos CH_2 de alquenos (Pavia *et al.*, 1996; Silverstein e Webster, 2000). As bandas de absorção citadas confirmam a presença de grupos característicos de moléculas de ricinoleato, obtidas pela modificação química do ácido ricinoleico, via transesterificação.

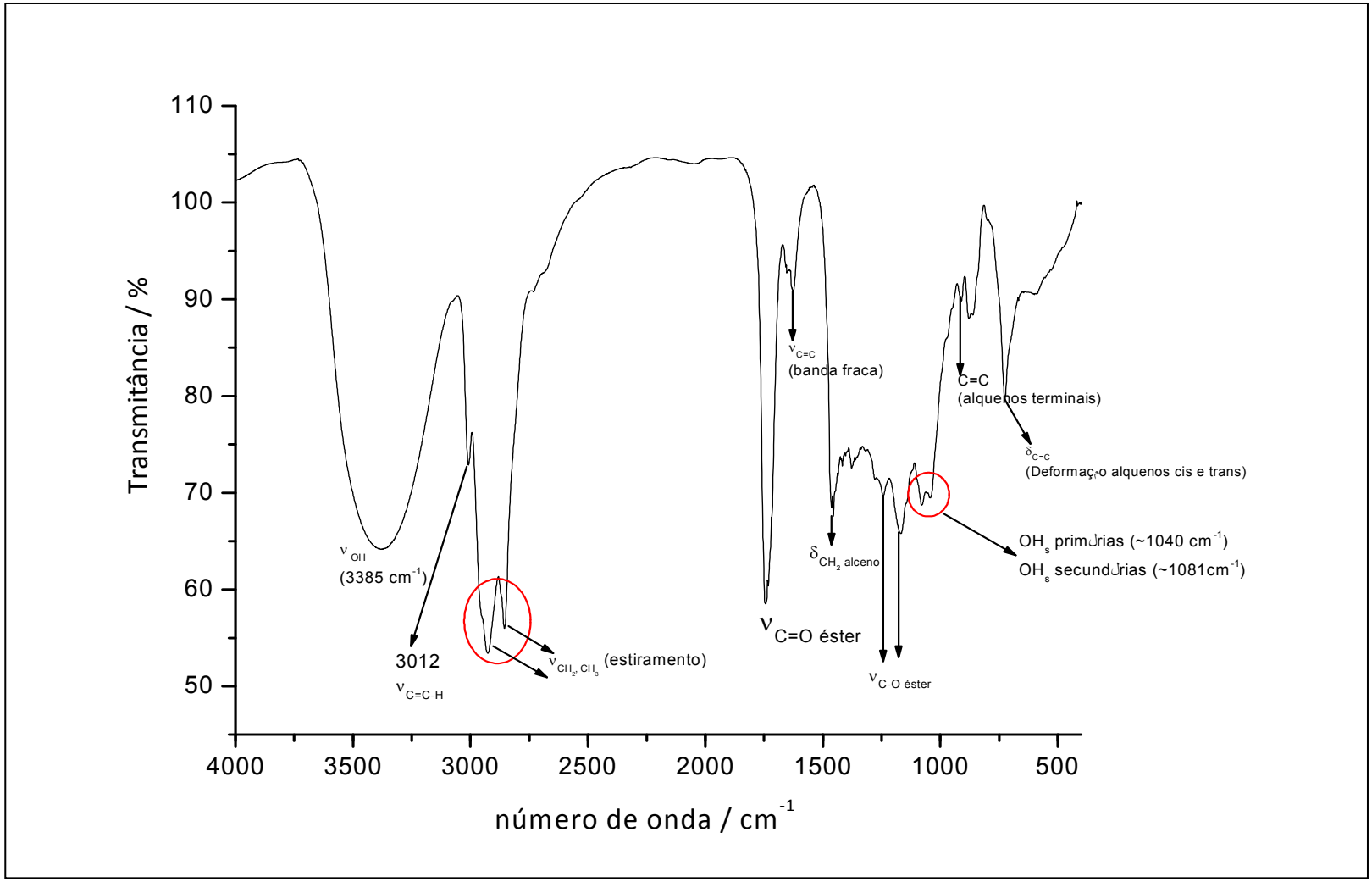


Figura 19: Espectro na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} para o Biopol®411.

Tabela 5: Bandas de absorção características para o poliol Biopol®411, derivado do óleo de mamona (óleo de rícino).

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuições
3385	Estiramento OH
3012	Estiramento C=C-H
2922 e 2850	Estiramento dos grupos CH_2 e CH_3
1741	Estiramento de grupamento C=O de éster
1621	Estiramento C=C (presente no ácido ricinoleico)
1465	Deformação de grupo CH_2 de alceno
911, 869 e 728	Sugerem presença de alcenos terminais e cis-trans, respectivamente.

RMN

A técnica RMN foi utilizada neste trabalho como tentativa de identificação de sinais característicos das substâncias presentes no óleo de rícino. A atribuição exata dos sinais não foi possível por ser este material uma mistura de substâncias diferentes, oriundas da esterificação do óleo de mamona.

O espectro de RMN de ^{13}C do poliol Biopol® 411 em clorofórmio é apresentado na Figura 20 (página 39). São observados deslocamentos químicos entre 12 e 20 ppm, característicos de carbono de grupo metila. Aparecem também sinais de carbonos de grupo metila terminais ligados a hidroxilas entre 60 e 63 ppm e deslocamentos que podem ser atribuídos a carbonos secundários ligados a hidroxilas entre 67 e 70 ppm. Estes sinais indicam a presença tanto de hidroxilas secundárias como de hidroxilas primárias nas substâncias que constituem o poliol. Os sinais presentes entre 170 e 175 e entre 120 e 140 podem ser atribuídos a carbonos de cabonilas de grupamentos éster (Pavia *et al.*, 1996).

Determinação do Número de Hidroxilas

A acetilação é freqüentemente utilizada para determinação do número de hidroxilas em um material (Johnson e Shivkumar, 2004; Cateto, 2008). Este procedimento consiste em determinar o número total de hidroxilas através da reação com anidrido acético, na presença de imidazol como catalisador, e posterior titulação do produto da reação com NaOH (Norma B.S ISO 14900:2001) (Equações 5 e 6). Com esta finalidade, uma determinada massa de amostra foi medida e colocada em um balão de fundo redondo. Posteriormente foram adicionados 50 mL de piridina, 6,35 mL de anidrido acético (este conjunto é denominado "**reagente de acetilação**") e 0,08g de imidazol. O sistema foi fechado e a mistura foi levada a aquecimento com refluxo, em um banho de óleo, com temperatura controlada de 110 °C, por 60 minutos. Após resfriamento o material foi transferido para um erlenmeyer de 500 mL e o ácido acético resultante da reação foi titulado com solução de NaOH 2 $mol.L^{-1}$, utilizando-se fenolftaleína em piridina como indicador. O mesmo procedimento foi feito, sob as mesmas condições de análise, sem a presença de amostra e

foi considerado um "**branco**" da reação, que também foi submetido à titulação com solução de NaOH. A diferença entre o resultado do "branco" e o da amostra, obtidos por titulação, indicou a quantidade de grupos hidroxila, em mg.KOH g^{-1}. Este procedimento foi realizado em duplicata.

Na amostra: $R-(OH)_X + n(CH_3CO)_2O \rightarrow R-(OCOCH_3)_X + (2n-x)CH_3COOH$ **(Equação 5)**

No "branco": $n(CH_3CO)_2O \rightarrow 2nCH_3COOH$ **(Equação 6)**

O valor do número de hidroxilas para o poliol Biopol®411 foi **311 mgKOH.g^{-1}**. Este resultado é bem próximo do número de hidroxilas que consta na ficha técnica do material, fornecida pelo fabricante, que é de 294 mgKOH.g^{-1} (obtida por relação estequiométrica, segundo informações do fabricante).

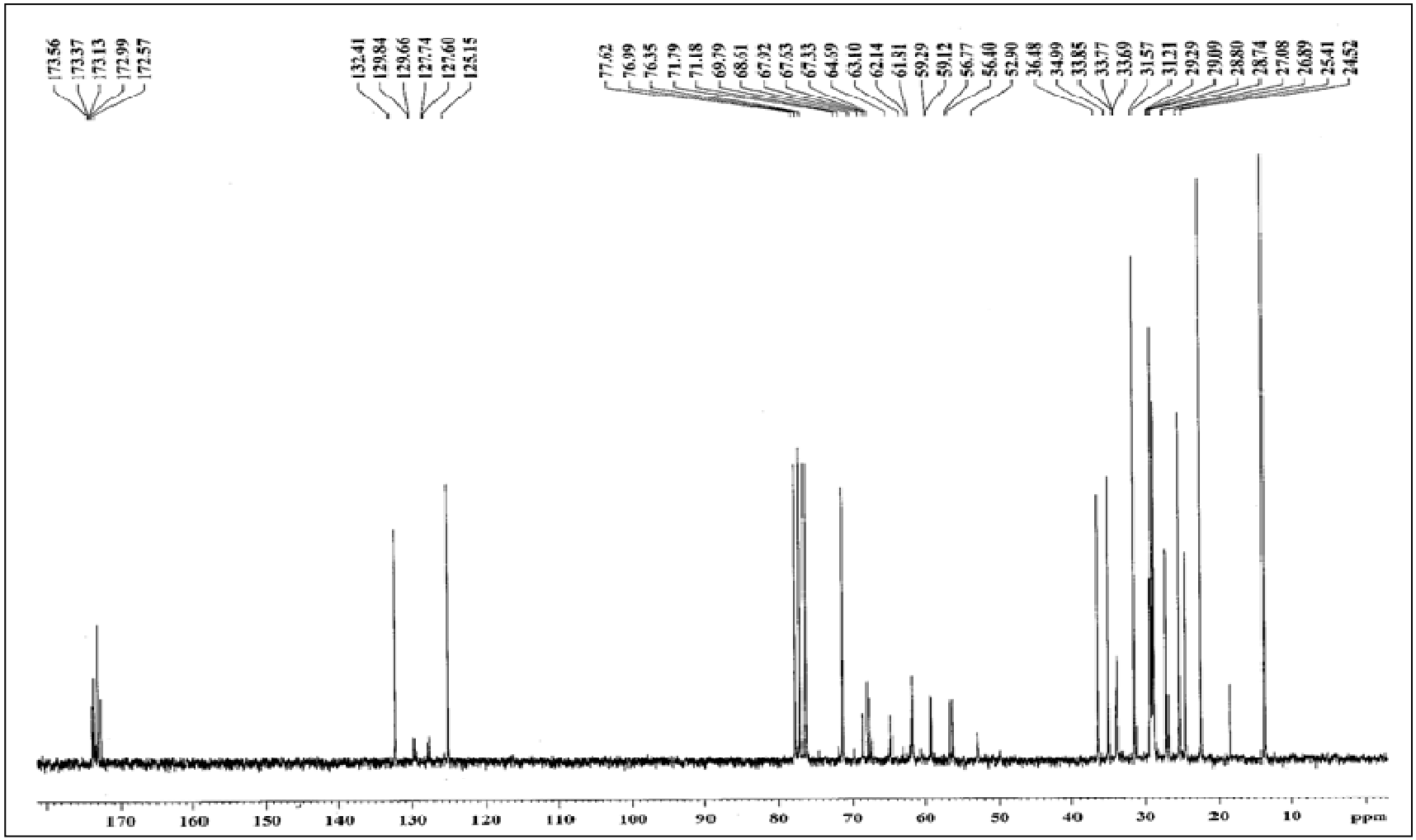


Figura 20: Espectro de ^{13}C 200 MHz para o Biopol®411, em $CDCl_3$.

2.2.4.3 - Formulações

A massa de isocianato utilizada na formulação das espumas foi determinada a partir da Equação 7. Para esta formulação considerou-se a relação NCO/OH igual a 1,20.

$$M_{MDI} = I_{NCO} \times \left(\frac{M_{poliol}}{Eq_{poliol}} + \frac{M_{água}}{Eq_{água}} \right) \times Eq_{MDI} \qquad \textbf{(Equação 7)}$$

Sendo:

M_{MDI} = massa de isocianato Biopol®MDI em gramas

I_{NCO} = índice de isocianato (relação NCO/OH)

M_{poliol} = massa do poliol em gramas

Eq_{poliol} = equivalente do poliol, em g.mol^{-1} (MM_{KOH}/n° OH)

$M_{água}$ = massa de água em gramas

$Eq_{água}$ = equivalente da água, em g.mol^{-1} ($MM_{água}$/2)

Eq_{MDI} = equivalente do isocianato, em g.mol^{-1} (MM_{MDI}/funcionalidade)

O BioPol 411® apresenta uma funcionalidade e um número de hidroxilas baixo em relação a outros polióis utilizados para fabricação de espumas rígidas de poliuretano (Oertel, 1994). Devido a esse fato, várias formulações foram testadas, com o objetivo de se conseguir blocos de material polimerizado que mantivessem a estabilidade dimensional, tanto para as espumas como para os compósitos. Nos testes para alcançar uma formulação apropriada, foram feitas modificações nas quantidades de poliol, isocianato MDI, agentes reticulantes/ extensores e agente de expansão, além de testes para escolha de aminas catalisadoras e agentes surfactantes adequados. Após este período de testes, foram alcançadas duas formulações, nas quais os blocos confeccionados mantiveram boa aparência e estabilidade dimensional, após o tempo de cura, que foi de 72h. A primeira das formulações foi denominada neste trabalho de **Formulação F5E**, e nesta foi utilizada etilenoglicol como extensor de cadeia. A segunda formulação utilizou glicerol como agente reticulador, e foi denominada **Formulação F5G**. O glicerol foi escolhido como reticulador não só por sua estrutura química adequada, mas também por ser, hoje em dia, um produto com boa disponibilidade no mercado e preço relativamente barato. Atualmente é gerada uma grande quantidade de glicerol, como resíduo da produção do biodiesel, que está em expansão no Brasil. A opção por duas formulações, uma com extensor e outra com reticulador, teve como objetivo, também, comparar o comportamento de ambas, a fim de verificar a influência de uma (possível) maior reticulação causada pelo glicerol na formulação, em comparação ao etilenoglicol.

O teor de água, para ambas as formulações, foi escolhido para se obter espumas com densidade em torno de 30 $kg.m^{-3}$. A Tabela 6 mostra a formulação utilizada para a síntese das matrizes poliméricas, que são as mesmas utilizadas para a síntese dos compósitos (espumas com carga).

Tabela 6: Massas utilizadas para o preparo das matrizes poliméricas e dos compósitos.

Reagentes	F5E - Massa (g)	F5G - Massa (g)
Poliol Ricinoleico Biopol®411	90,0	90,0
Etilenoglicol (F5E)/Glicerol (F5E)	20,0	20,0
DMCHA	1,0	1,0
Trietanolamina (TEA)	0,4	0,4
Tegostab 8404®	5	5
Pentano	12,5	12,5
Água	2,5	2,5
Isocianato Biopol®MDI	205,0	212,0

Preparo das espumas rígidas de poliuretano e seus compósitos

Foram preparados blocos de ERPU, a partir do Biopol® 411, sem carga (espuma matriz) e com as cargas Rejeito P3, mistura AlAl e alumina P.A., tanto para a formulação **F5E** como para **F5G**.

As espumas foram obtidas pelo método de duas etapas, a partir da mistura dos sistemas A e B, como mostrado no esquema da Figura 21.

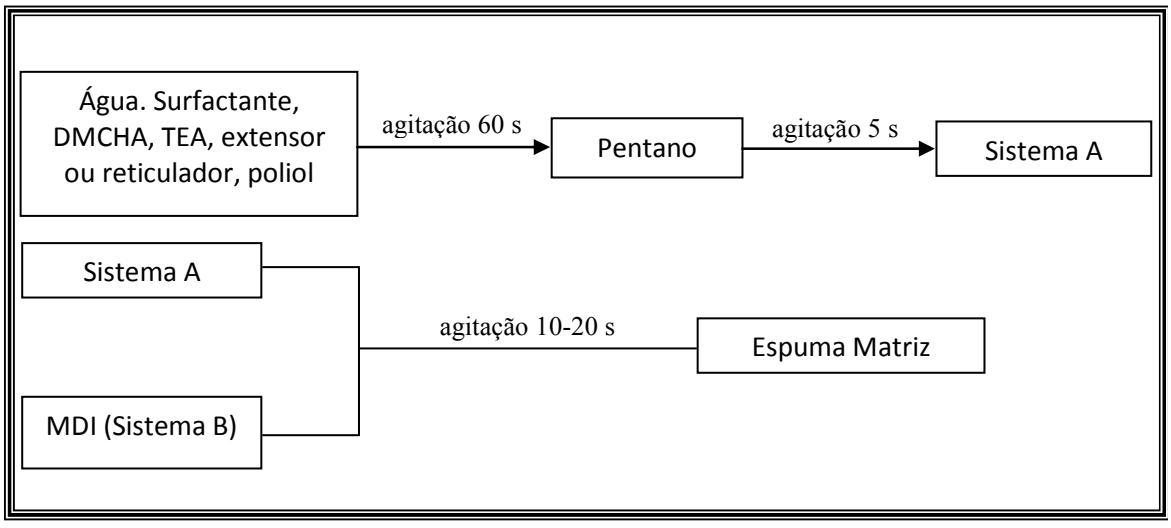


Figura 21: Esquema de preparo da matriz polimérica via sistema de dois componentes

As cargas utilizadas, os compósitos produzidos e as siglas utilizadas para identificar os corpos de prova, para as amostras F5E e F5G, estão listados a seguir, na Tabela 7.

Tabela 7: Formulações, porcentagens, tipo de cargas utilizadas e identificação dos compósitos.

Formulação	Porcentagens de carga	Rejeito P3	AlAl	Al_2O_3
F5E	0 %	F5EP3 0%	F5EAlAl 0%	F5EAl_2O_3 0%
	5%	F5EP3 5%	F5EAlAl 5%	F5EAl_2O_3 5%
	10%	F5EP3 10%	F5EAlAl 10%	F5EAl_2O_3 10%
	15%	F5EP3 15%	F5EAlAl 15%	F5EAl_2O_3 15%
	20%	F5EP3 20%	F5EAlAl 20%	F5EAl_2O_3 20%
F5G	0 %	F5GP3 0%	F5GAlAl 0%	F5GAl_2O_3 0%
	5%	F5GP3 5%	F5GAlAl 5%	F5GAl_2O_3 5%
	10%	F5GP3 10%	F5GAlAl 10%	F5GAl_2O_3 10%
	15%	F5GP3 15%	F5GAlAl 15%	F5GAl_2O_3 15%
	20%	F5GP3-20%	F5GAlAl 20%	F5GAl_2O_3 20%

Tanto as matrizes poliméricas (espumas sem carga) quanto os compósitos (espumas com carga) foram colocadas para crescimento em caixas com dimensões de 10x10x13 cm e o tempo de cura para os blocos foi de 72h. Somente após este tempo os corpos de provas foram desmoldados e cortados.

2.2.5 - Metodologia para a Formulação das Espumas Rígidas de Poliuretano a Partir de Poliol Derivado de Óleo de Tungue

2.2.5.1 – Caracterização do Poliol PT

A formulação inédita de ERPU, obtida a partir de poliol derivado de óleo de tungue (**FT**) e sua caracterização, foram desenvolvidas no laboratório da Divisão do Polímeros de *Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales* (INTEMA), na *Universidad Nacional de Mar del Plata* (UNMdP – Mar del Plata, Argentina), durante um estágio de doutorado (PDSE/CAPES) em 2012. O óleo de tungue original foi submetido a uma hidroxilação, seguida de reação com trietanolamina (“transamidação”), com o intuito de aumentar o número de hidroxilas no poliol.

Os detalhes da modificação química e da caracterização do poliol, derivado do óleo de tungue (PT), foram publicados na literatura científica por Mosiewicki e colaboradores, em 2009 (Mosiewicki *et al.*, 2009a). Para verificação de algumas características e posterior cálculo das quantidades de reagentes, foi realizada uma análise por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e uma contagem de hidroxilas, de acordo com metodologia apresentada na página 37, com base na norma BS ISO 14900:2001. Somente para

confirmação, foi novamente realizada uma análise por FTIR e uma contagem de hidroxilas, antes dos cálculos para o preparo da formulação. Os resultados são apresentados a seguir.

FTIR

O espectro de infravermelho na região entre 4000 e 500 cm^{-1} para o óleo de tungue modificado apresenta bandas de absorção características, esperadas para o material (Figura 22 e Tabela 8). As bandas na região próxima a 3350 cm^{-1} correspondem à absorção de grupos hidroxila, confirmando a presença destes. Duas bandas em 1035 e 1070 cm^{-1} indicam a presença de hidroxilas primárias e secundárias, respectivamente, evidenciando a presença destas hidroxilas reativas (Chuayjuljit *et al.*, 2010). Aparecem também bandas de absorção característica de grupo carbonila (C=O) de éster em 1735 cm^{-1} e de C-O de éster insaturado, em 1243 cm^{-1}, indicando ser o material um poliol poliéster com presença de insaturações (Pavia *et al.*, 1996; Silverstein e Webster, 2000).

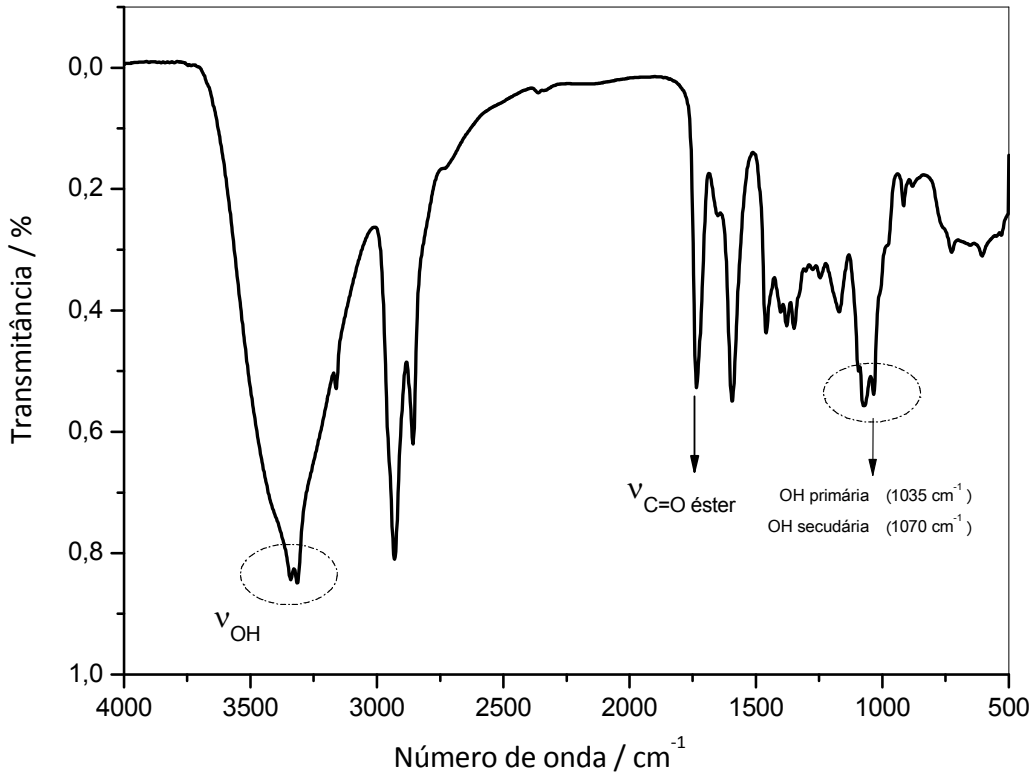


Figura 22: Espectro na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} para o óleo de tungue modificado quimicamente (poliol derivado de óleo de tungue)

A reação de acetilação do poliol derivado de tungue, descrita na página 37, mostrou um valor de **435 mgKOH g^{-1}**, resultado que corresponde ao apresentado por Mosiewicki e colaboradores (2009), que é 434 mgKOH g^{-1}.

Os demais reagentes possuíam ficha técnica, com todas as informações necessárias. Portanto não foram submetidos a caracterizações físico-químicas adicionais.

Tabela 8: Bandas de absorção características para o poliol derivado do óleo de tungue.

Número de Onda (cm^{-1})	Banda de Absorção Característica
3350	Estiramento OH
3012	Estiramento C=C-H
2922 e 2850	Estiramento dos grupos CH_2 e CH_3
1735	Estiramento de grupamento C=O de éster
1035 e 1070	Hidroxilas primárias e secundárias (deformação)
1243	Absorção caracterísctica C-O éster insaturado

2.2.5.2 – Formulação das ERPU a partir de Poliol de Tungue (FT)

A massa de isocianato utilizada na formulação das espumas a partir de tungue foi determinada a partir da Equação 7. As contribuições de água e polióis foram consideradas no cálculo da massa de isocianato. Para esta formulação considerou-se a relação NCO/OH igual a 1,10. Várias quantidades de reagentes foram testadas, até se atingir espumas com boa estabilidade térmica.

Devido à altíssima viscosidade do poliol derivado de óleo de tungue (PT), optou-se pelo uso do etilenoglicol na formulação, com o objetivo principal de baixar a viscosidade do sistema e permitir uma melhor agitação e, consequentemente, melhor interação dos reagentes de partida e aeração do meio reacional. Tentativas de síntese de espumas utilizando glicerol como reticulador foram realizadas sem sucesso, devido à relativa viscosidade deste reagente e a consequente impossibilidade de agitação efetiva da mistura.

As porcentagens de carga CCA escolhidas para este trabalho foram definidas em função do aumento da viscosidade do sistema, induzida pela presença da carga. Tentativas de adição de porcentagens maiores de carga (8, 10 e 15% m/m) levaram a sistemas extremamente viscosos, nos quais não era possível realizar a agitação efetiva. Como consequência, foram obtidos espumas de baixa qualidade, sem estabilidade dimensional.

Tanto o PT quanto o etilenoglicol, utilizados na síntese das espumas, assim como a carga, foram previamente secos sob vácuo, em temperatura de 60 °C, para eliminação de umidade absorvida.

O teor de água, para ambas as formulações, foi escolhido para se obter espumas com densidade entre 40 e 50 $kg.m^{-3}$. A Tabela 9 mostra as massas da formulação utilizada para a síntese das matrizes poliméricas, que são as mesmas utilizadas para a síntese dos compósitos (espumas com carga). A Tabela 10 apresenta as porcentagens de carga utilizadas e o código para as amostras com e sem carga.

Tabela 9: Massas utilizadas para o preparo das ERPU matriz (formulação FT).

Reagentes	FT - Massa (g)
Poliol derivado de tungue (PT)	90
Etilenoglicol	10
DMBA	1
Tegostab 8404®	2,5
Água	4
Isocianato MDI	210

Tabela 10: Porcentagem de carga CCA e código das amostras para as espumas FT com e sem carga.

Formulação	Porcentagens de CCA	Código da Amostra
FT	0 %	FTC-0
	1%	FTC-1
	2%	FTC-2
	3%	FTC-3
	5%	FTC-5

Tanto as matrizes poliméricas FT (espumas sem carga), quanto as espumas com carga, foram colocadas para crescimento em moldes cilíndricos, com 10 cm de diâmetro por 15 cm de altura. O tempo de cura para os blocos foi de 72h. Somente após este tempo os corpos de provas foram desmoldados e cortados.

2.2.6 - Caracterização das Espumas e seus Compósitos

FTIR

Para avaliar a presença de determinados grupos funcionais e para um melhor entendimento da estrutura química das espumas e seus compósitos, utilizou-se neste trabalho a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As amostras de espumas a partir de poliol ricinoleico foram analisadas no equipamento *Perkin Elmer RX FTIR System*, do Departamento de Química da UFMG (MG-Brasil), no modo *Reflexão Atenuada (ATR)*. As condições de análise foram resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras. O cristal do acessório ATR do equipamento em questão é composto de seleneto de zinco (ZnSe).

Já as amostras preparadas a partir de óleo de tungue foram analisadas em equipamento *Mattson Instruments Genesis II FTIR Spectrometer* – modo ***ATR***, da Divisão de Polímeros do INTEMA – UNMdP (Mar del Plata, Argentina). As condições de análise foram

resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras. O cristal do acessório ATR do equipamento em questão é composto de diamante.

Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

O estudo térmico das espumas rígidas tem como objetivos verificar, através da termogravimetria (**TG/DTG**), se houve boa distribuição das cargas pela matriz polimérica (através da análise das massas de resíduo formadas) e aumento de estabilidade térmica ao se incorporar estas cargas às espumas. Através da análise térmica diferencial (**DTA**), foi possível observar o fluxo de calor para determinados eventos de degradação térmica. Uma redução na dimensão do fluxo de calor pode indicar que a carga atua como um retardante de chamas para o polímero (Sant'anna, 2008).

Para as amostras sintetizadas a partir de poliol ricinoleico e de poliol de tungue, as curvas TG/DTA foram obtidas em uma termobalança Netzsch modelo STA 409EP, do Laboratório de Análise Térmica – Departamento de Química – UFMG (Belo Horizonte, MG, Brasil). As condições de análise foram cadinho de alumina, massa de amostra ~12mg, intervalo de temperatura de 30 a 760 °C, velocidade de aquecimento de 10 °C min^{-1}, em atmosfera de ar com fluxo de 10 mL min^{-1}.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras de ERPU obtidas a partir de poliol ricinoleico foram submetidas a análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), com o intuito de identificar os valores de transições vítreas (Tg) das espumas com e sem carga. As curvas DSC foram obtidas no equipamento DSC 50 da Shimadzu (Laboratório de Análise Térmica- Depto. de Química – UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil) sob as seguintes condições de operação: cadinho tampado de alumínio, atmosfera dinâmica de hélio com fluxo de 50 mL min^{-1}. e razão de aquecimento de 20 °C min^{-1}.

Análise Dinâmico-Termomecânica

Durante o trabalho experimental realizado com as espumas sintetizadas com poliol de óleo de tungue (formulações **FT**), não foi possível a visualização das temperaturas de transição vítrea através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Como alternativa, as amostras destas espumas foram submetidas a análise dinâmico-mecânica, na tentativa de se identificar estes valores.

Propriedades dinâmico-mecânicas das amostras foram determinadas utilizando-se um reômetro *Anton Paar Phisica MCR 301*, da Divisão de Polímeros do INTEMA – UNMdP –

Argentina. O equipamento foi configurado para realizar ensaios dinâmico-mecânicos de amostras sólidas retangulares. Geometria de torção foi usada nas amostras sólidas, de dimensões 30 mm de altura, 10 mm de largura e 3 mm de espessura. As medidas foram realizadas na faixa de temperatura entre -50 e 130 °C, com razão de aquecimento de 10°C min^{-1}. A frequência foi mantida em 1 Hz e a deformação aplicada foi de 0,1%. As temperaturas de transição térmica foram arbitrariamente selecionadas como sendo as temperaturas máximas no módulo de perda.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise com Sonda EDS

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para obtenção de imagens para avaliação da morfologia das células na matriz polimérica.

As amostras de espumas rígidas foram cortadas em pequenos pedaços e receberam uma fina camada de ouro, de aproximadamente 0,7 nm.

Para as amostras de ERPU a partir de poliol ricinoleico, as imagens foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol modelo JSM 6360LV, do Centro de Microscopia da UFMG, sob as seguintes condições de operação: tensão de aceleração de 10 kV e corrente elétrica de 6 x 10^{-11} A. Para a identificação pontual de cargas dispersas na matriz polimérica, foi obtido um espectro com radiações características, utilizando-se sonda EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer), obtidos em Microssonda EDS Thermo Noran modelo Quest, acoplada ao microscópio de varredura.

Para as amostras de ERPU a partir de poliol de óleo de tungue, as imagens foram obtidas em Microscópio JEOL modelo JSM 6460LV da *Facultad de Ciências Exactas y Naturales* da *Universidad Nacional de Mar del Plata*, Mar del Plata, Argentina, sob as seguintes condições de operação: tensão de aceleração de 15 kV e corrente elétrica de 6x10^{-11} A.

Densidade Aparente

As densidades das espumas foram calculadas pela divisão da massa de cada corpo pelo seu volume. As massas foram medidas em balança analítica com precisão de 0,0001 g e os volumes foram determinados com o auxílio de um paquímetro digital com precisão de 0,01 mm.

Para as ERPU e compósitos, produzidas a partir de poliol ricinoleico, foram utilizados três corpos de prova para cada concentração de carga e o procedimento de determinação da densidade aparente foi baseado na norma ASTM D 1622-08.

Para as ERPU e compósitos, produzidas a partir de poliol derivado de óleo de tungue, foram utilizados três corpos de prova para cada concentração, cortados em forma cilíndrica, com 26 mm de diâmetro e cerca de 30 mm de altura.

Análise Mecânica – Testes de Compressão

As amostras de ERPU, com e sem carga, das formulações **F5E** e **F5G** (ricinoleicas), foram submetidas a testes de tensão a 10 % de compressão, com base na norma ASTM D1621-10, para a avaliação da influência das cargas nas propriedades mecânicas das espumas, especialmente no módulo elástico. O módulo elástico está relacionado à rigidez do material (Canevarolo Jr., 2007). Foram utilizados três corpos de prova para cada formulação, cortados com serra de fita em forma de cubos de aproximadamente 50 mm^3. As medidas foram feitas em um equipamento de ensaio EMIC DL3000, do LepCom, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. A velocidade de compressão para o ensaio foi de 5 mm/min.

Para as amostras de ERPU, baseadas em poliol de tungue **(FT)**, com e sem carga, foram cortados corpos de prova cilíndricos, de 26 mm de diâmetro e 30 mm de altura e testados em temperatura ambiente, em equipamento universal INSTRON 8501, com base na norma ASTM D1621-10. As amostras foram comprimidas a uma velocidade de 10 mm/min, no sentido do crescimento das espumas. Os valores médios dos módulos de compressão, calculados a partir da inclinação da curva tensão x deformação (para baixos valores deformação) foram então calculados.

Condutividade Térmica

Para as amostras de **ERPU a partir de poliol ricinoleico**, foram realizadas medidas de condutividade térmica em um equipamento LaseComp Heat Flow Instrument Modelo FOX200HT do LAMAT (Laboratório Multiusuário de Análise Térmica) do Instituto de Química da UFRGS, Porto Alegre, RS – Brasil.

Um fluxo de calor é direcionado de uma placa (ou prato) quente em direção a uma zona fria. A amostra é colocada entre estas duas zonas, e as diferenças de temperatura entre os planos frios e quentes são medidas por termostatos, indicando o fluxo de calor através da amostra.

A condutividade térmica da espuma e seus compostos foi medida segundo a norma ASTM C177-97. Imagnes do equipamento são mostradas na Figura 23 (A e B). O princípio teórico para o desenvolvimento dessa montagem é explicado pela lei de Fourrier (Equação 8), que pode ser reescrita considerando-se que o fluxo de calor está relacionado à potência

dissipada pelo sistema e que o sistema apresentado é simétrico em relação ao plano de aquecimento.

(p / 2) / A = - λ (ΔT / X) (**Equação 8)**

Onde:

p = potência dissipada (J. s^{-1})

A = área (m^2)

λ = condutividade térmica (W / m.K)

ΔT = diferença de temperatura entre as duas faces da amostra (K)

X = espessura da amostra (m)



(A) **(B)**

Figura 23: Equipamento para medidas de condutividade térmica LaseComp FOX200HT, com compartimento de amostra fechado (A) e aberto (B)

Para as amostras de **ERPU a partir de poliol de óleo de tungue**, foram realizadas medidas de condutividade térmica utilizando-se uma sonda calefatora ligada a um sistema elétrico e conectada a um multímetro (equipamento construído no próprio laboratório). As medidas foram realizadas no laboratório da Divisão de Polímeros do INTEMA – UNMdP – Argentina. A sonda foi introduzida na amostra e a diferença de tensão foi registrada e associada à variação de temperatura dentro da amostra. Foram obtidos então dados de temperatura em função do tempo, para cada amostra, e, depois de linearizados, foram obtidos os valores de condutividade. (Aranguren *et al.*, 1984).

Análise do Índice de Consumo de Oxigênio (*Limiting Oxygen Index - LOI*)

A análise do Índice de Consumo de Oxigênio determina a quantidade mínima de oxigênio necessária para promover a combustão em um material. O teste mede a resposta

de materiais e produtos ao fogo, sob condições controladas de fluxo de gás e chama. A variação do consumo de oxigênio permite atribuir a amostra maior ou menor flamabilidade.

Somente para as amostras obtidas a partir de poliol derivado de rícino (formulações **F5E** e **F5G**), foram realizados testes de consumo de oxigênio (LOI), em equipamento marca *Fire Testing Technology*, modelo *Oxygen Index*, do LAMAT (Laboratório Multiusuário de Análise Térmica) do Instituto de Química da UFRGS, Porto Alegre, RS – Brasil (Figura 24). As medidas foram feitas com base na norma ASTM D2863 – 10. Foram cortados oito corpos de prova de cada amostra, com dimensões médias de 80 x 10 x 10 mm^3 (comprimento x largura x espessura), lixados e submetidos à queima sob condições controladas.



Figura 24: Equipamento *Fire Testing Technology*, modelo *Oxygen Index*, para teste de flamabilidade (medidas de consumo de oxigênio).

Testes de Propagação de Chama (Caixa de Queima Horizontal)

O tempo de propagação de chama para amostras de ERPU, para formulações **F5E**, **F5G** (ricinoleicas) e **FT** (tungue) foi medido em uma montagem com base na norma NBR 9178 de 2003, do Departamento de Química da UFMG, Belo Horizonte, MG.

A montagem consiste em uma caixa de metal contendo um suporte para amostras em posição horizontal (porta amostra) e um bico de Bunsen posicionado dentro da caixa, na extremidade inicial do porta-amostra (Figura 25). Os corpos de prova com dimensões de 220 x 57 x 15 mm^3 (comprimento, largura, espessura) foram cortados e lixados e neles foram marcadas distâncias fixas de 180 mm. Os tempos médios de queima entre as duas marcas especificadas foram medidos e registrados, para três corpos de prova de cada amostra. Neste ensaio, trabalhou-se com amostras contendo o mínimo e o máximo de concentração de carga inorgânica, para cada série de formulações.

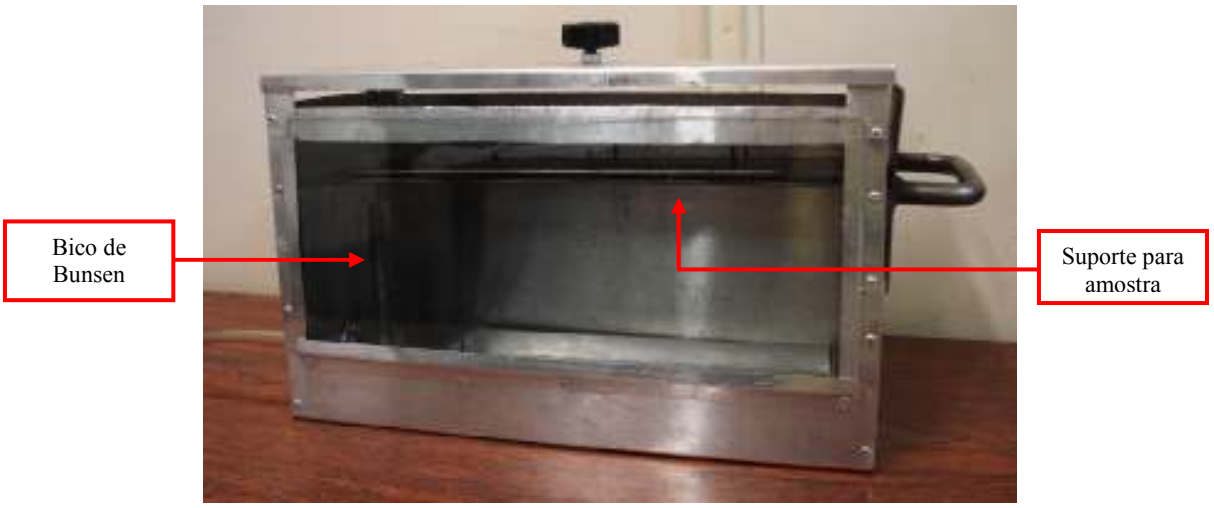


Figura 25: Dispositivo horizontal para queima de amostra, para avaliação da influência das cargas na propagação de chama das ERPU (Com base na NBR 9178 – 2003).

Capítulo 3 – Resultados e Discussão: Caracterização das Cargas Inorgânicas

3.1 - Cargas Inorgânicas I: Rejeito da Produção de Alumina (Rejeito P3)

A análise elementar do rejeito mostrou que ele apresenta cerca de 0,70 % de carbono e 1,13 % de nitrogênio.

O espectro qualitativo obtido por microanálise em microssonda EDS (Figura 26) detectou sinais referentes à radiação Kα de alumínio, oxigênio e carbono como componentes químicos, indicando a presença destes elementos.

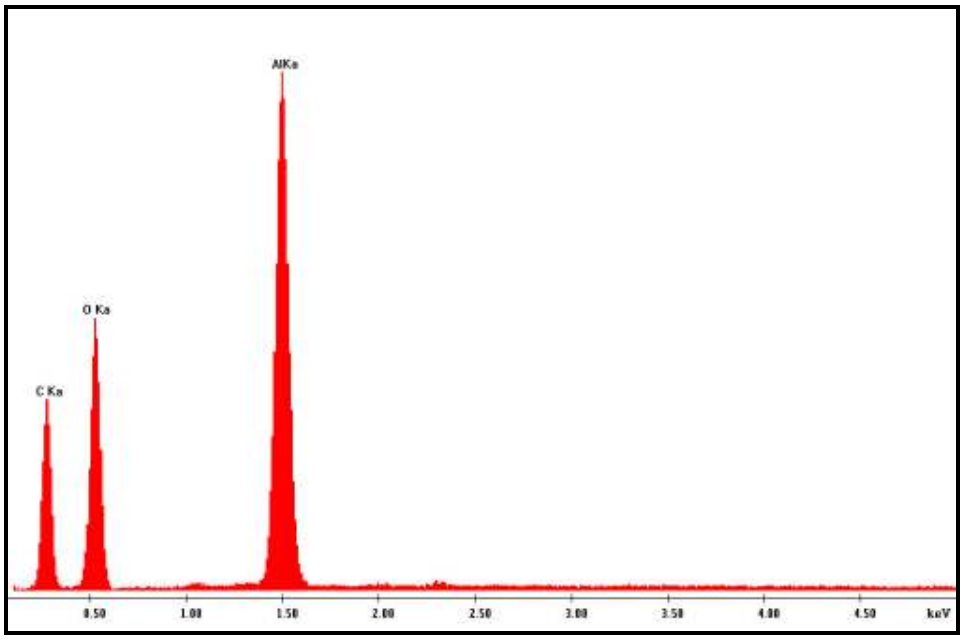
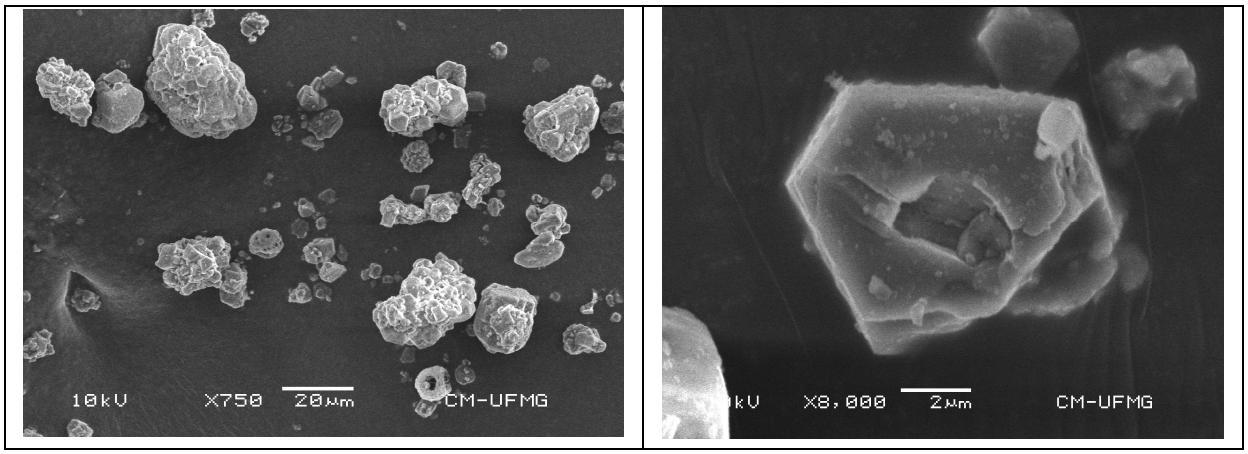


Figura 26: Microanálise EDS do Rejeito P3

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumentos de 750 e 8000 vezes (Figura 27 A e B), mostram que o rejeito apresenta partículas de tamanhos variam desde menos de 2 µm a mais de 20 µm, além de apresentarem formas bastante heterogêneas.



(A) **(B)**

Figura 27: Imagens obtidas por MEV do Rejeito P3. Aumento de 750x (a) e 8.000x (b)

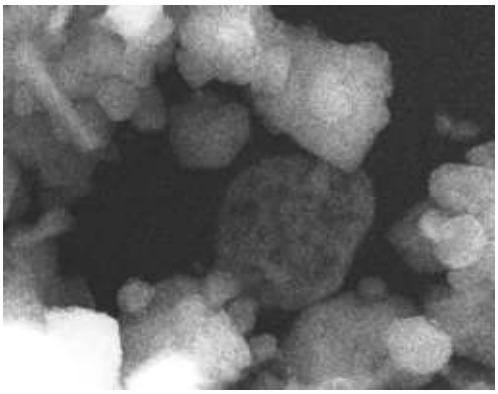
O mapeamento de uma determinada região da amostra por EDS nos dá uma noção da distribuição dos elementos carbono, alumínio e oxigênio naquela área (Figura 28 A, B, C e D). Podemos observar que a distribuição dos elementos alumínio e oxigênio numa mesma região é bastante parecida, o que sugere a presença de alumina (Al_2O_3) ou hidróxido de alumínio [$Al(OH)_3$]. Porém, deve ser salientado que esta é uma análise qualitativa, não sendo precisas as proporções sugeridas nas imagens.

Aparentemente o carbono presente na amostra não está uniformemente distribuído. As imagens mostram que a presença de carbono é aparentemente mais pronunciada nas regiões onde existe menos oxigênio e alumínio (supostamente menos Al_2O_3 e $Al(OH)_3$), o que sugere que as partículas inorgânicas de alumina/hidróxido de alumínio não estão uniformemente recobertas pela camada de carvão.

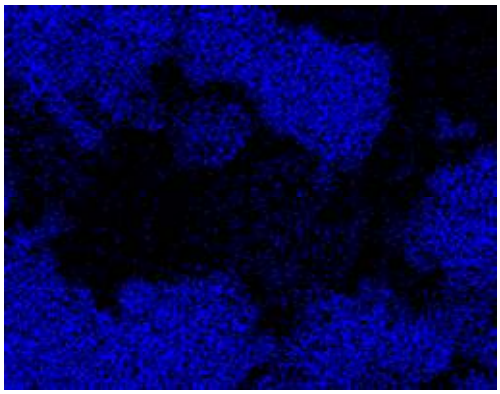
O difratograma de raios X, apresentado na Figura 29, mostra linhas de difração correspondentes ao hidróxido de alumínio [$Al(OH)_3$] e à alumina (Al_2O_3), sugerindo que o Rejeito P3 é uma mistura de fases das duas substâncias citadas.

A curva TG do Rejeito P3 é apresentada na Figura 30. Observa-se uma perda de massa, próximo a 100 °C, referente à saída de água de hidratação presente no rejeito (umidade). Este evento ocorre muito próximo ao início da desidratação do hidróxido de alumínio e conversão em alumina, que ocorre entre 150 e 350 °C, como pode ser observado nas curvas TG/DTG (Sato, 1985; Thirumal *et al.*, 2010). Uma terceira perda de massa, de aproximadamente 2,5 %, é atribuída à decomposição térmica da parte orgânica (carvão) presente no Rejeito P3 (Yoshida e Carvalho, 2002; Sant'anna, 2008). A análise elementar indicou aproximadamente 3 % de matéria orgânica no rejeito (carbono, hidrogênio e nitrogênio), porcentagem que está de acordo com os resultados da análise térmica. O resíduo desta termogravimetria foi identificado como alumina, por difração de raios X. A

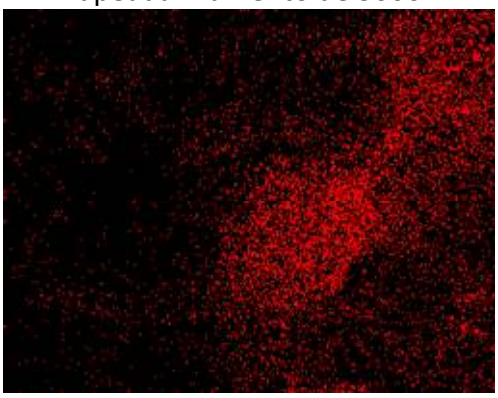
queima deste material em mufla, até a temperatura de 700 °C, indicou uma perda total de massa de 12,7 %, que está de acordo com os resultados da termogravimetria.



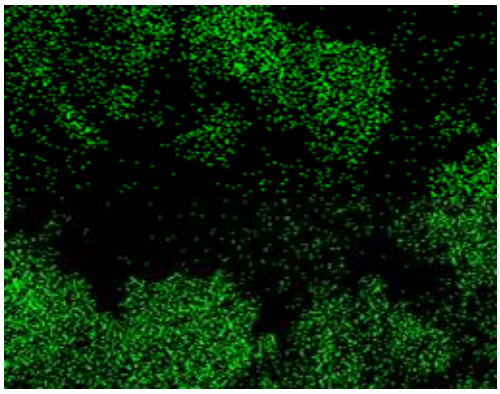
A – Rejeito P3 – Imagem da área mapeada. Aumento de 5000 x



B – Mapeamento do elemento alumínio



C – Mapeamento do elemento carbono



D – Mapeamento do elemento oxigênio

Figura 28: Mapeamento EDS para o Rejeito P3, elementos alumínio, carbono e oxigênio.

$$2\ Al(OH)_{3\ (s)} \longrightarrow Al_2O_{3\ (s)} + 3\ H_2O_{(l)}$$ **(Equação 1)** (já apresentada na página 15)

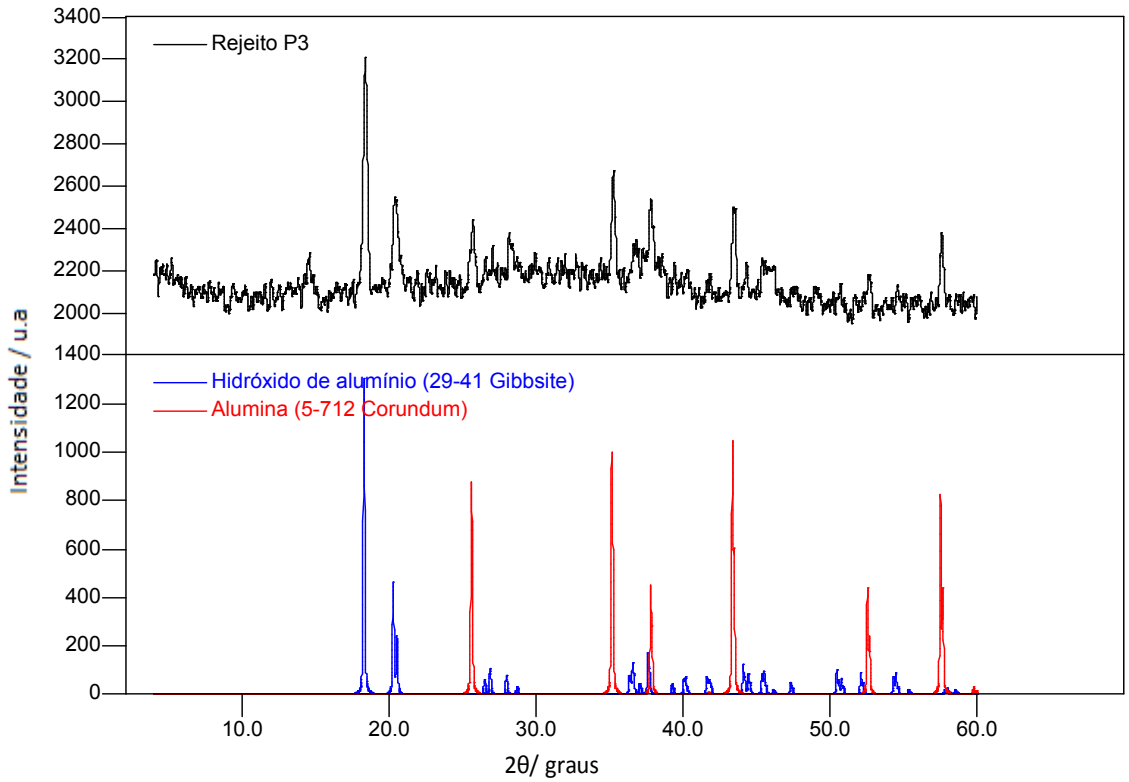


Figura 29: Difratograma de raios X para o Rejeito P3 e identificação das fases presentes.

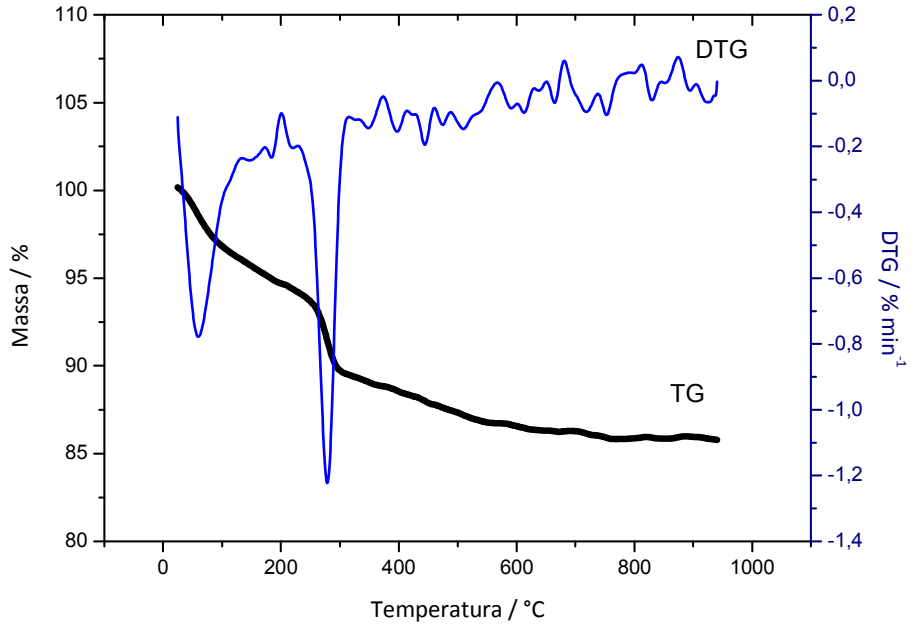


Figura 30: Curvas TG e DTG para o Rejeito P3.

A análise térmica diferencial (DTA – Figura 31) mostra um pico endotérmico em torno de 100 °C, correspondente à saída de umidade do rejeito e outro evento endotérmico em 286 °C, correspondente à conversão do hidróxido de alumínio em alumina (Equação 1). O evento exotérmico observado em 584 °C refere-se à oxidação do carvão (Yoshida, 2002).

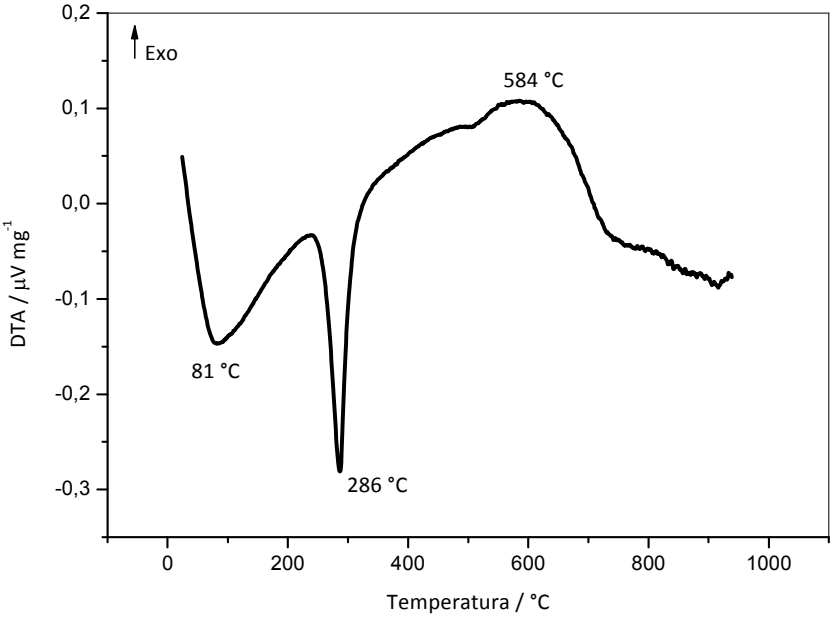


Figura 31: Curva DTA para o Rejeito P3.

Pela equação química que representa a conversão do hidróxido de alumínio em alumina (Equação 1) e sendo conhecidas as massas moleculares das substâncias envolvidas, conclui-se que a conversão de 100 % de hidróxido de alumínio em alumina geraria aproximadamente 34 % em massa de água. Este fato também pode ser confirmado através da curva TG de uma amostra de hidróxido de alumínio puro (Figura 35 A, página 60). As curvas TG/DTG mostram que a perda de água pelo Rejeito P3 está em torno de 10 %, que corresponde a uma fração de aproximadamente 30 % de $Al(OH)_3$ no rejeito. Portanto, de acordo com as análises termogravimétricas, estima-se que o Rejeito P3 apresente a seguinte composição aproximada:

- 68 a 70 % de alumina (Al_2O_3)
- ~30 % de hidróxido de alumínio [$Al(OH)_3$]
- ~2 % de carvão

O espectro de infravermelho do Rejeito P3, na região entre 4000 e 400 cm^{-1} é apresentado na Figura 32. O objetivo desta análise foi avaliar a presença hidroxilas, para

posterior submissão do rejeito à contagem desses grupos, via reação de acetilação. Observa-se no espectro uma banda em 3500 cm^{-1}, que pode ser atribuída à presença de grupos OH com ligação de hidrogênio.

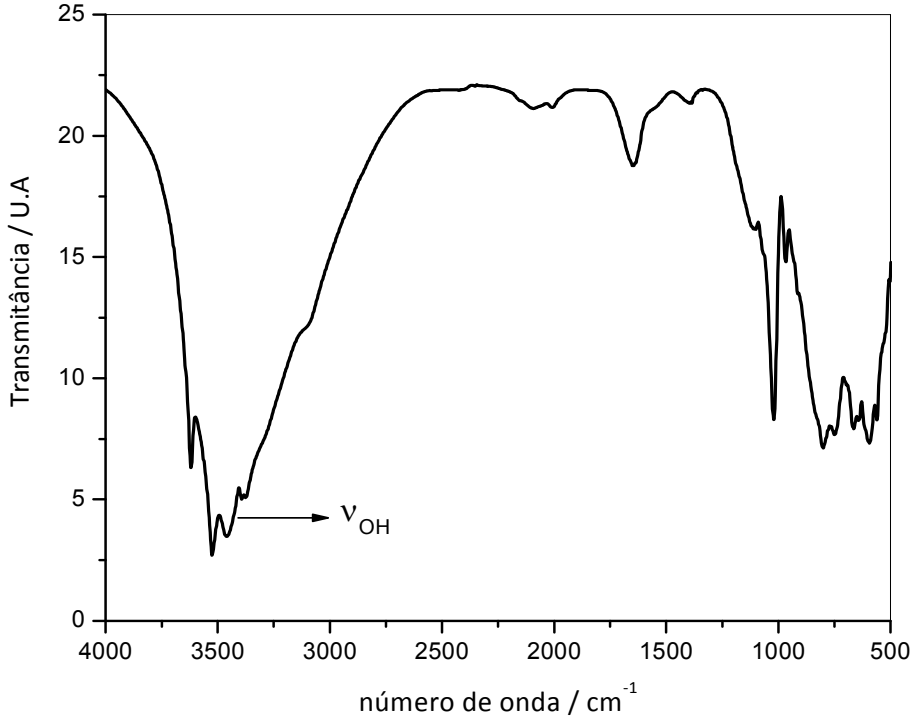


Figura 32: Espectro FTIR para o Rejeito P3.

O rejeito P3 foi submetido à contagem de hidroxilas, com base na norma B.S ISO 14900:2001 (procedimento está detalhado na página 37). O número de hidroxilas encontrado foi 172mg KOH.g^{-1}. O espectro de infravermelho sugere que as hidroxilas podem ser tanto da parte inorgânica como da parte orgânica do material (carvão).

Por ser o rejeito P3 rico em alumina e por possuir hidróxido de alumínio em sua constituição, este resíduo industrial pode ser um material alternativo bastante interessante a ser empregado como carga e retardante de chamas para materiais poliméricos, como espumas rígidas de poliuretano. As moléculas de H_2O que são geradas com a absorção de calor, na conversão do $Al(OH)_3$ em Al_2O_3 (Equação 1), conseguem diluir os gases combustíveis, auxiliando ainda mais no retardamento da propagação da chama. A presença de hidroxilas livres no rejeito pode ser um fator positivo, pois teoricamente melhora a interação da carga com o polímero, devido à formação de interações significativas com a parte orgânica polimérica. Há também a possibilidade de formação de pontos de ligação uretano. Todos estes fatos podem influenciar nas propriedades físico-químicas e mecânicas do compósito, quando comparadas às propriedades da matriz polimérica.

3.2 - Cargas Inorgânicas II: Alumina e Mistura AlAl

A alumina tri-hidratada ($Al_2O_3.3H_2O$) e o hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$) vêm há muito tempo sendo estudados e utilizados como eficientes retardantes de chamas para polímeros (Rabello, 2000; Pinto *et al.*, 2001; Weil e Levchik, 2004; Chattopadhyay e Webster, 2009; Thirumal *et al.*, 2010). São materiais não tóxicos e, durante um processo de queima, se transformam em alumina (Al_2O_3) liberando H_2O. A grande vantagem de se utilizar o hidróxido de alumínio e a alumina hidratada é que a decomposição térmica destes materiais (saída das moléculas de água) ocorre com velocidade máxima em aproximadamente 300 ^oC, que coincide com as temperaturas de queima da maioria dos produtos poliméricos utilizados no cotidiano.

Devido à presença de cerca de 30 % de hidróxido de alumínio no Rejeito P3, uma mistura contendo aproximadamente esta proporção de alumina/hidróxido de alumínio foi preparada e submetida à análise térmica (TG/DTG/DTA) e à espectroscopia na região do infravermelho. Amostras de alumina e hidróxido de alumínio também foram submetidas à análise térmica, para a verificação de seus comportamentos isoladamente.

A Figura 33 mostra as curvas de decomposição térmica da mistura AlAl, em atmosfera dinâmica de ar, e do rejeito P3, na faixa de temperatura de 25 a 900 °C. As perdas de massa em aproximadamente 120 °C e 250 °C correspondem à perda de água e conversão de hidróxido de alumínio em alumina. Nota-se que a porcentagem de massa inicial perdida, cerca de 12 %, referente à conversão de alumina em hidróxido, é bem próxima à porcentagem de massa perdida no rejeito P3. A curva DTA (Figura 34) também apresenta perfil semelhante à curva do Rejeito P3, exceto pelo evento que se refere à decomposição do carvão, entre 550 e 650 °C (Yoshida *et al.*, 2012).

A Figura 35 apresenta as curvas TG/DTG para o hidróxido de alumínio (A) e alumina (B) comerciais, ambas obtidas em atmosfera dinâmica de ar, na faixa de 25 a 750 °C. Para o $Al(OH)_3$ observamos as perdas de cerca de 30 % em massa, próximo a 100 °C e 250 °C, referentes à decomposição térmica do hidróxido. Para a alumina, na faixa de temperatura em questão, não se observa nenhum evento devido ao aumento da temperatura, como esperado para este material (Sato, 1985).

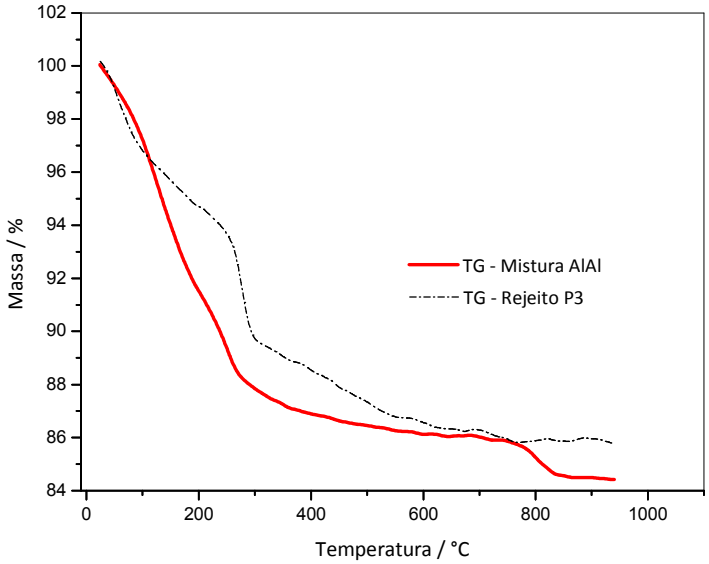


Figura 33: Curvas TG para a mistura AlAl e rejeito P3, em atmosfera dinâmica de ar.

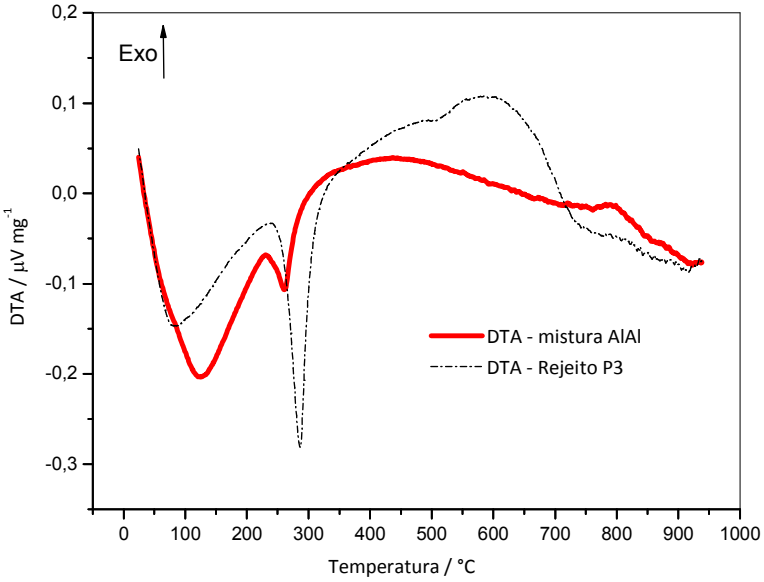
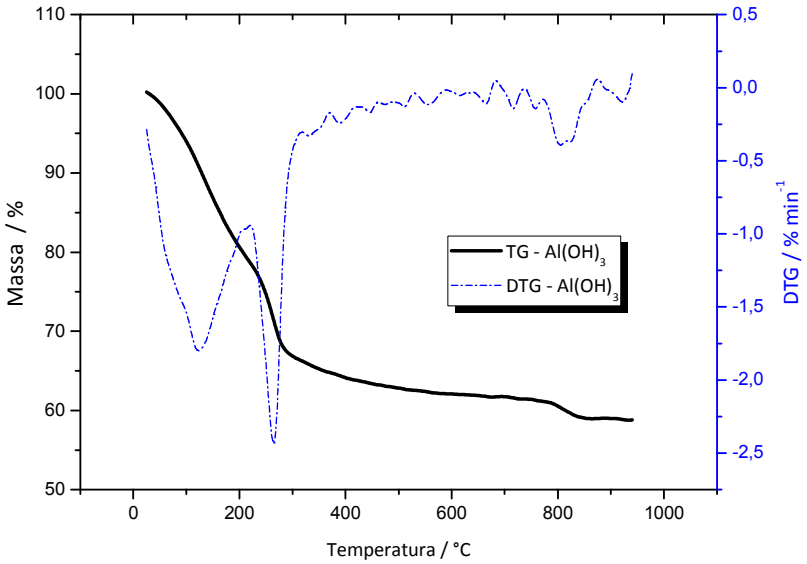
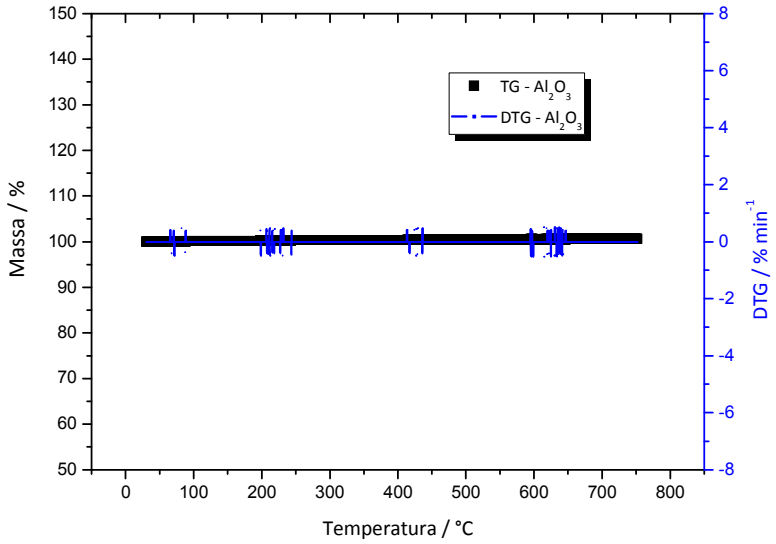


Figura 34: Curvas DTA para a mistura Rejeito P3 e mistura AlAl, em atmosfera dinâmica de ar.



(A)



(B)

Figura 35: Curvas TG e DTG para o $Al(OH)_3$ (A) e Al_2O_3 (B) comerciais, em atmosfera dinâmica de ar.

O espectro de infravermelho para a mistura AlAl (Figura 36) mostra uma banda característica de estiramento de grupos hidroxila, que pode corresponder às hidroxilas do composto e também pode ser atribuída à presença de umidade na mistura, que não foi previamente seca. A figura traz também o espectro na região do IV para o Rejeito P3, mostrando que este apresenta bandas que não aparecem no espectro da mistura e que podem ser atribuídas à parte orgânica presente no rejeito (carvão).

A mistura também foi submetida à reação de acetilação e titulação com NaOH, para determinação do número de hidroxilas (B.S ISO 14900:2001). O valor de grupos OH encontrados foi 290 mgKOH g^{-1}.

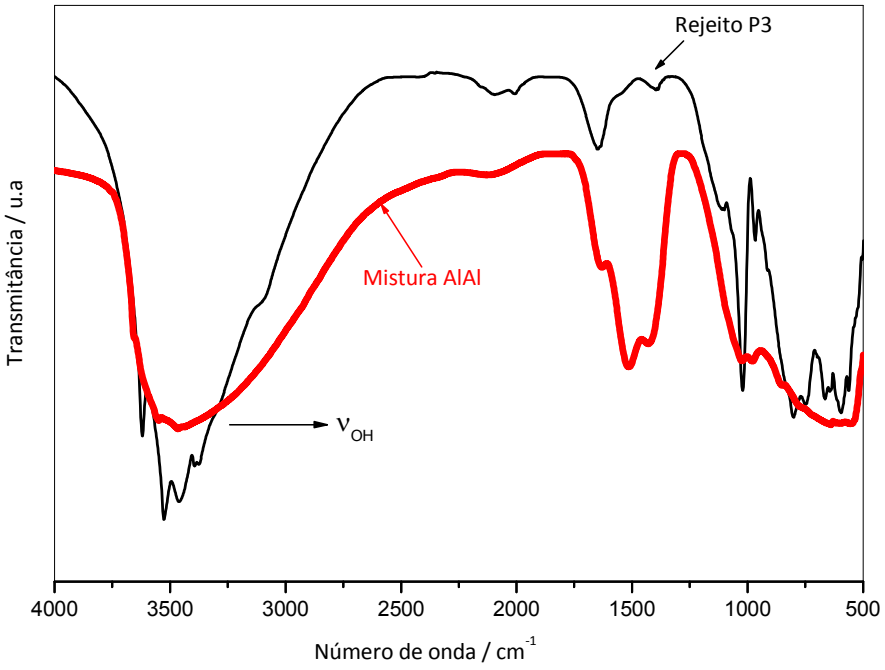


Figura 36 Espectro FTIR para o mistura AlAl e comparação com o Rejeito P3

3.3 - Cargas Inorgânicas III: Cinzas de Casca de Arroz

A casca de arroz é um resíduo lignocelulósico com grande poder calorífico. Porém, parte de sua "massa" consiste de material inorgânico (cerca de 20%), composto por uma variedade de óxidos metálicos. O óxido encontrado em maior quantidade é o SiO_2.

A análise por FTIR nas cinzas obtidas das cascas de arroz, apresentada na Figura 37, em comparação ao espectro de SiO_2 P. A., mostra os modos vibracionais característicos para a sílica. A banda em 460 cm^{-1} corresponde à deformação Si-O-Si. As bandas em 790 e 1089 cm^{-1} correspondem, respectivamente, a estiramentos simétricos e assimétricos do grupamento Si-O-Si. Bandas de intensidade mínima na região de 3500 cm^{-1} podem ser atribuídas a sinais de OH de água, devido à pequena quantidade de umidade absorvida (Nassar *et al.*, 2002; Chaves, 2008). Uma banda em 940 cm^{-1}, referente ao modo vibracional

de silanóis (Si-OH-Si) não são observados, indicando a ausência destes grupos e, consequentemente, a ausência de grupos hidroxila. Uma contagem de hidroxilas da cinza previamente seca foi realizada, com base na norma B.S ISO 14900:2001, e não foi detectada a presença destes grupos, corroborando com o apresentado na análise de FTIR.

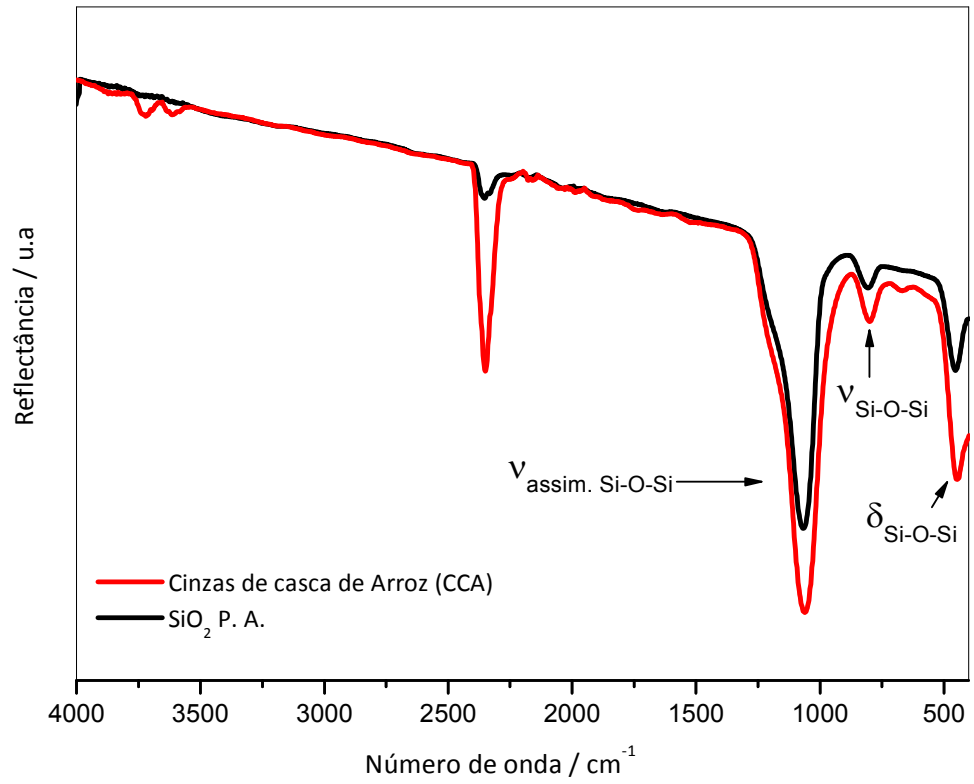


Figura 37: Espectroscopia na região do infravermelho para amostra de CCA, em comparação com sílica comercial.

A termogravimetria (Figura 38), na região de 25 a 900 °C não apresenta nenhuma perda de massa, como esperado para a sílica, um material bastante estável termicamente (Della *et al.*, 2001). Não há sinais de perda de massa que possam estar relacionados a material orgânico residual carbonizado, o que indica que a temperatura e o programa de queima da casca, para obtenção das cinzas, é adequado para que não haja impurezas orgânicas (carvão) na CCA obtida.

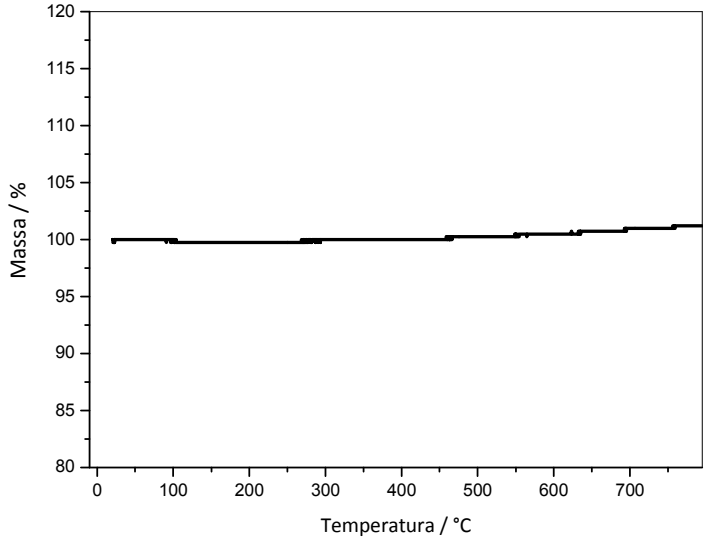


Figura 38: Curva TG para amostra de cinza de casca de arroz

Uma análise qualitativa das CCA, pela técnica de fluorescência de raios X indicou a presença de SiO_2 em grande quantidade (cerca de 94%), além da presença de outros óxidos, como de manganês, ferro, cálcio e potássio, em menores quantidades. Os resultados estimados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Estimativa da composição das CCA, por fluorescência de raios X.

Óxidos	Porcentagem (%)
SiO_2	93,6
K_2O	3,5
CaO	1,7
MnO	0,88
Fe_2O_3	0,11
ZnO	0,083

As análises físico-químicas às quais foi submetido o material inorgânico indicam que, majoritariamente, a cinza é constituída de sílica, e que substâncias orgânicas carbonizadas não são detectadas. Ressalta-se que o programa de queima da cinza foi elaborado com base no modo de queima utilizado nas indústrias arrozeiras da região de *Concepción del Uruguay*, Argentina (Stefani *et al.*, 2006).

Capítulo 4 – Resultados e Discussão para F5E e F5G: Formulações Contendo Poliol Ricinoleico (Biopol®411) e Etilenoglicol como Extensor de Cadeia (F5E) ou Glicerol como Reticulador (F5G)

4.1 - FTIR

Para comprovar a formação do polímero, avaliar a presença de determinados grupos funcionais e para um melhor entendimento da estrutura química das espumas e seus compósitos, utilizou-se neste trabalho a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Na Figura 39 é apresentado o espectro na região do infravermelho da espuma matriz do grupo **F5E** (formulação com etilenoglicol), na faixa de 4000 a 500 cm^{-1}. A espuma matriz referente à formulação com glicerol (F5G) apresenta espectro bastante semelhante ao apresentado na Figura 39. Destacam-se os estiramentos atribuídos aos grupos NH, presentes em 3310 cm^{-1}, indicando a formação dos grupamentos uretano. Pode ser também observada uma banda forte característica de grupo carbonila de éster de domínios rígidos (cristalinos) em 1710 cm^{-1}. Para domínios flexíveis, correspondente a regiões de conformação amorfa, os sinais de grupo C=O aparecem em números de onda mais altos (Zhang *et al.*, 2007; Corcuera *et al.*, 2010). Porém, sinais referentes às carbonilas de uréias substituídas (produto da reação da água com excesso de isocianato) aparecem na região entre 1715 cm^{-1} e 1654 cm^{-1}. Portanto, podem estar sobrepostos sinais referentes tanto à carbonilas de uréias quanto aos de carbonilas dos grupamentos uretanos, na região próxima a 1700 cm^{-1}. Podem ser também observados sinais característicos de deformação N-H em 1520 cm^{-1}, de estiramento de grupos C-O de éster aromático em 1216 e 1058 cm^{-1} e deformações de C-H de grupos aromáticos na faixa de 800 a 600 cm^{-1}. Uma banda pouco intensa em 2258 cm^{-1} refere-se a isocianato residual no sistema, que foi adicionado em excesso na formulação e não reagiu completamente (Pavia *et al.*, 1996; Corcuera *et al.*, 2010).

Em relação aos compósitos (espumas com cargas), não são observadas bandas relativas às cargas, provavelmente devido às pequenas quantidades adicionadas ao polímero. Os principais sinais característicos, identificados no espectro da ERPU matriz, estão listados na Tabela 12.

Tabela 12: Principais bandas de absorção características para a espuma rígida de poliuretano (espuma matriz sem carga), na região de 4000 a 400 cm^{-1}.

Número de Onda / cm^{-1}	Banda de Absorção Característica
3310	Estiramento N-H
2918	Estiramento C-H de alifáticos
1710	Estiramento C=O de éster (domínios rígidos).
1520	Deformação N-H
1216 e 1058	Deformação C-O de ésteres
800 a 600	Deformação C-H de grupos aromáticos

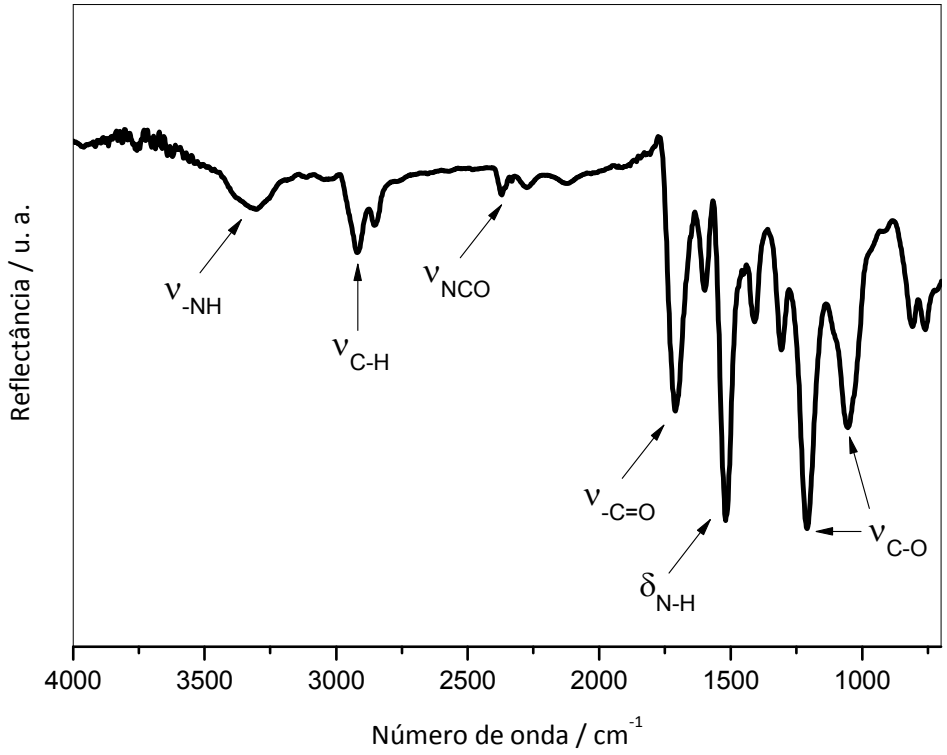


Figura 39: Espectroscopia na região do infravermelho, entre 4500 a 500 cm^{-1}, para a espuma matriz.

Os espectros ampliados na região de 2000 a 700 cm^{-1}, para a série F5E P3 são mostrados na Figura 40. Os valores dos números de onda, para alguns estiramentos e deformações, são mostrados na Tabela 13. Para os compósitos F5E, preparados utilizando-se o Rejeito P3 como carga, observa-se deslocamento das bandas relacionadas aos estiramentos do grupo C=O (carbonila) e C-O, quando comparados ao espectro da espuma matriz. Estes leves deslocamentos indicam interações intermoleculares da estrutura do polímero com a carga, talvez associadas à presença das hidroxilas no rejeito P3. Estes deslocamentos são um pouco mais pronunciados no compósito no qual se acrescentou 20 %

de carga. Estes eventos podem indicar uma interação química secundária (fraca) entre a carga e o polímero.

Observando-se, na Figura 41, o espectro ampliado na região de 2000 a 700 cm^{-1} para a série **F5G** (reticulada com glicerol), nota-se o mesmo fenômeno de deslocamento mínimo de bandas, observado nos espectros da série **F5E**. Os valores dos sinais estão resumidos na Tabela 14. Novamente, estes deslocamentos indicam uma interação química secundária entre matriz polimérica e carga, na região de domínios rígidos da matriz polimérica, que leva ao deslocamento dos sinais das vibrações C=O e C-O para números de onda maiores, o que, por sua vez, demonstra que a movimentação de determinados grupos funcionais foi alterada, devido a influência de grupos funcionais da carga. Por estarem envolvidas em uma rede cristalina, as hidroxilas podem não estar suficientemente disponíveis para interação química, se compararmos com as de materiais orgânicos por exemplo. Assim, os efeitos de deslocamento de sinais nos espectros não são tão pronunciados. Porém, devem ser considerados, pois são significativos e já foram observados em estudos, tanto relacionados a cargas orgânicas quanto a inorgânicas (Hatakeyema *et al.*, 2005; Silva, 2008).

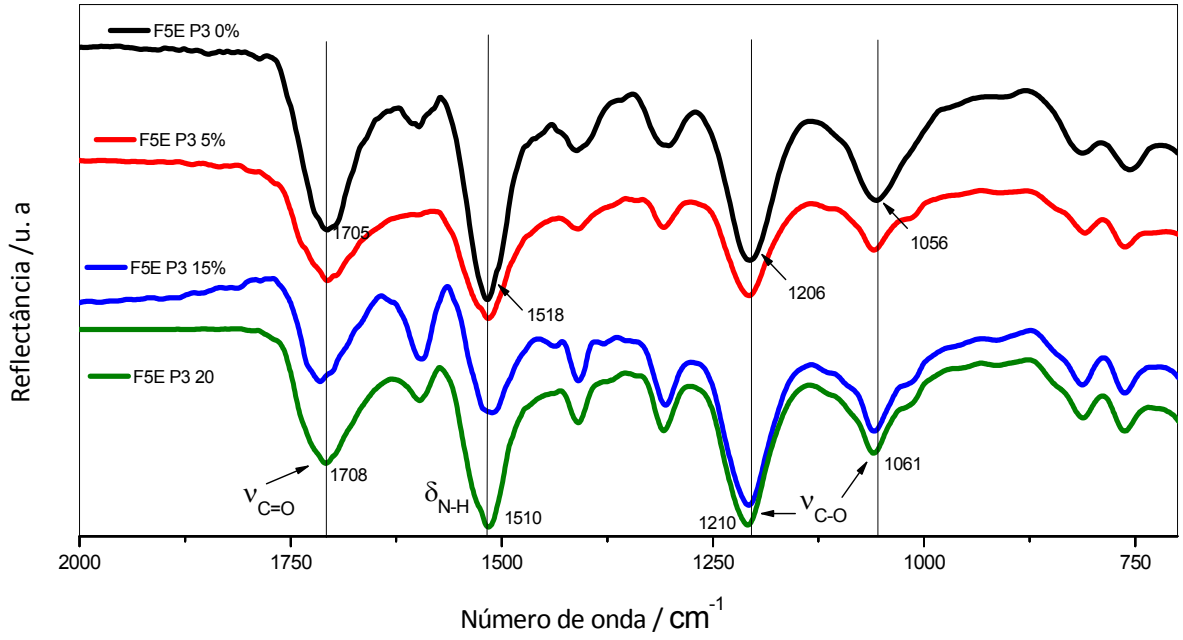


Figura 40: Espectroscopia na região do infravermelho para a série F5E-P3: ampliação da região entre 2000 e 700 cm^{-1}.

Tabela 13: Deslocamento de bandas nos espectros FTIR para série de espumas F5E P3

Bandas no FTIR	Valores F5E P3 0% (cm^{-1})	Valores F5E P3 20% (cm^{-1})
$\nu_{C=O}$	1705	1708
δ_{N-H}	1518	1510
ν_{C-O} (1)	1206	1210
ν_{C-O} (2)	1056	1061

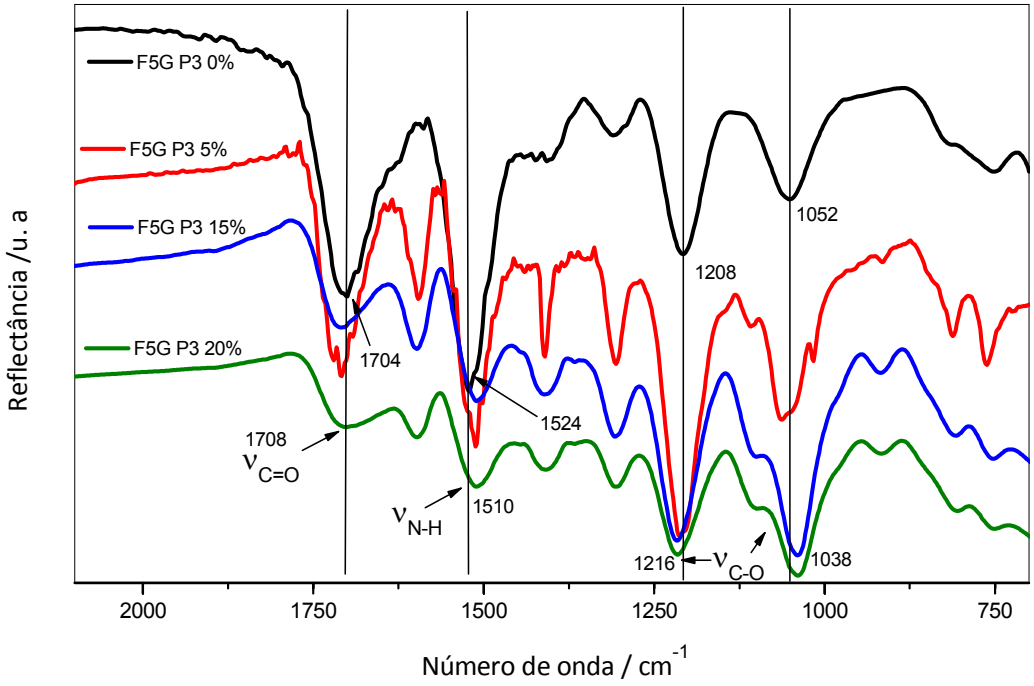


Figura 41: Espectroscopia na região do infravermelho para ERPU série F5G-P3: ampliação da região entre 2000 e 700 cm^{-1}.

Tabela 14: Deslocamento de bandas nos espectros FTIR para série de espumas F5G P3

Bandas no FTIR	Valores F5G P3 0% (cm^{-1})	Valores F5G P3 20% (cm^{-1})
$\nu_{C=O}$	1704	1708
δ_{N-H}	1524	1510
ν_{C-O} (1)	1208	1216
ν_{C-O} (2)	1052	1038

Com relação aos compósitos sintetizados com a mistura AlAl, tanto para os compósitos da série **F5E** quanto para os da série **F5G**, são também observados deslocamentos nas bandas atribuídas ao estiramento do grupo carbonila (C=O) e C-O (Tabela 15 e Tabela 16). Mais uma vez, estes sugerem que as hidroxilas da carga interagem com a matriz polimérica, alterando os estiramentos e deformações das ligações citadas, nas regiões de domínios rígidos do polímero. Os espectros na região de 4000 a 700 cm^{-1}, ampliado na região entre 2000 e 800 cm^{-1} são apresentados na Figura 42 e Figura 43.

Já para os materiais preparados com Al_2O_3 P.A., para ambas as séries de poliol ricinoleico (**F5E** e **F5G**), são observados deslocamentos das bandas, em relação à espuma matriz (Figura 44 e Figura 45; Tabela 17 e Tabela 18); porém, menos significativos que os observados para as espumas com P3 e AlAl. Em alguma extensão, a (Al_2O_3) pode interferir entre as cadeias poliméricas, alterando a organização destas e tornando o sistema mais amorfo.

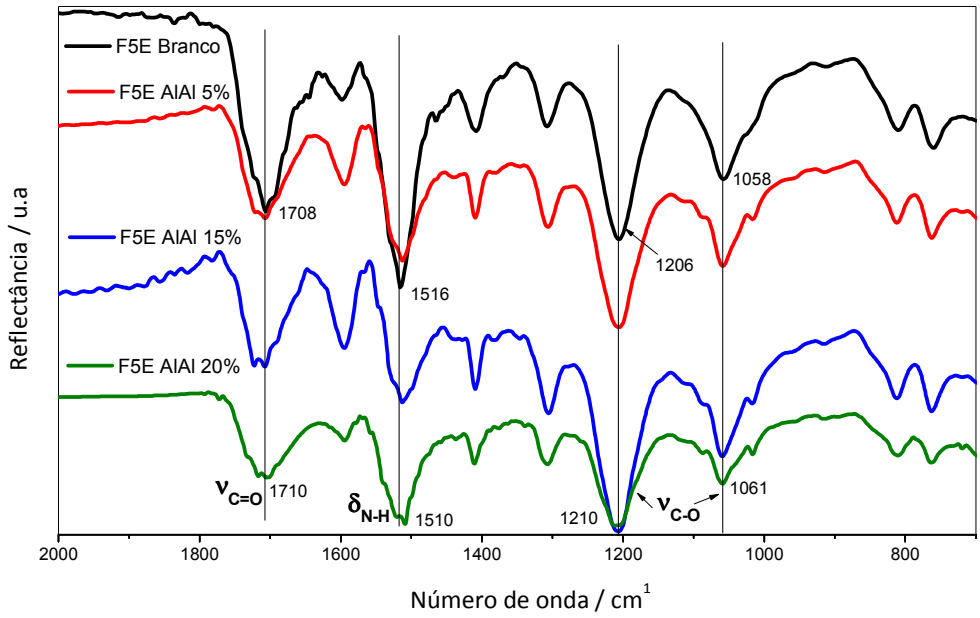


Figura 42: Espectroscopia na região do infravermelho para série F5E AlAl: ampliação na região de 2000 a 700 cm^{-1}.

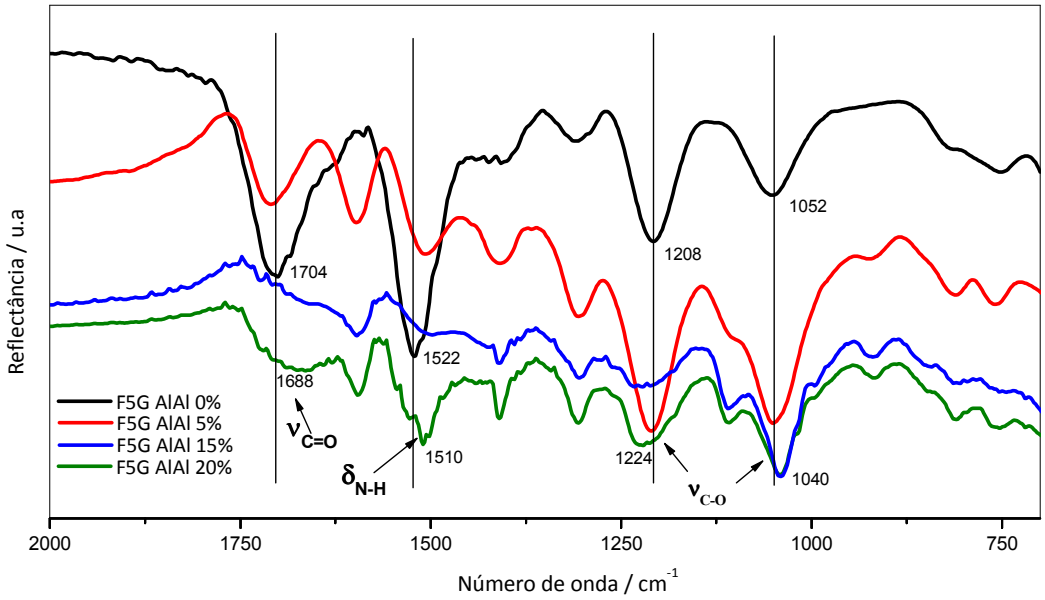


Figura 43: Espectroscopia na região do infravermelho para ERPU série F5G AlAl: ampliação na região de 2000 a 700 cm^{-1}.

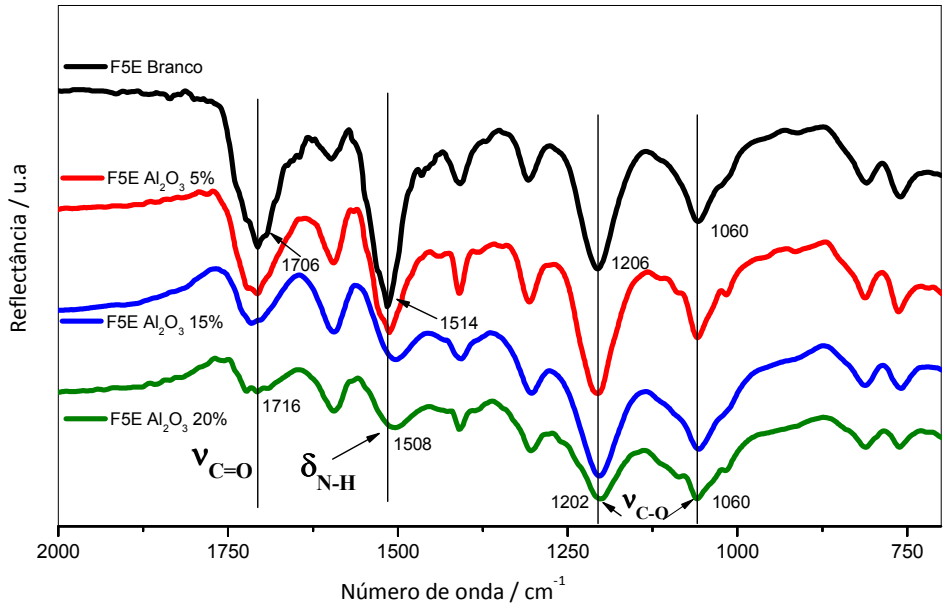


Figura 44: Espectroscopia na região do infravermelho para ERPU série F5E Al_2O_3: ampliação na região de 2000 a 700 cm^{-1}.

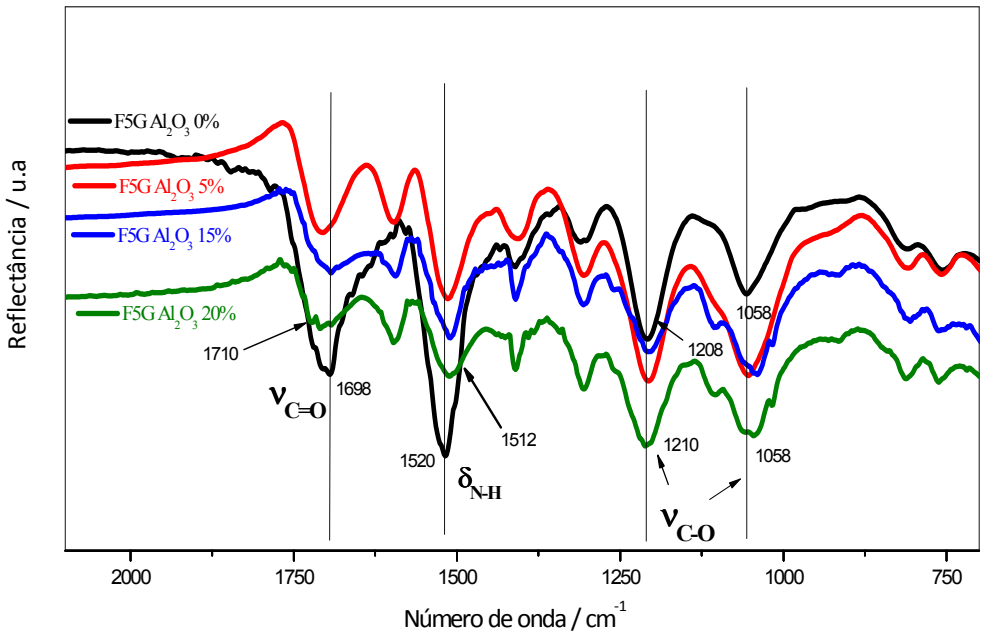


Figura 45: Espectroscopia na região do infravermelho para ERPU série F5G Al_2O_3: ampliação na região de 2000 a 700 cm^{-1}.

Tabela 15: Deslocamento de bandas nos espectros FTIR para série de espumas F5E AlAl

Bandas no FTIR	Valores F5E AlAl 0% (cm^{-1})	Valores F5E AlAl 20% (cm^{-1})
$\nu_{C=O}$	1708	1710
δ_{N-H}	1516	1510
ν_{C-O} (1)	1206	1210
ν_{C-O} (2)	1058	1061

Tabela 16: Deslocamento de bandas nos espectros FTIR para série de espumas F5G AlAl

Bandas no FTIR	Valores F5G AlAl 0% (cm^{-1})	Valores F5G AlAl 20% (cm^{-1})
$\nu_{C=O}$	1704	1688
δ_{N-H}	1522	1510
ν_{C-O} (1)	1208	1224
ν_{C-O} (2)	1052	1040

Tabela 17: Deslocamento de bandas nos espectros FTIR para série de espumas F5E Al_2O_3

Bandas no FTIR	Valores F5E Al_2O_3 0% (cm^{-1})	Valores F5E Al_2O_3 20% (cm^{-1})
$\nu_{C=O}$	1706	1716
δ_{N-H}	1514	1508
ν_{C-O} (1)	1206	1202
ν_{C-O} (2)	1060	1060

Tabela 18: Deslocamento de bandas nos espectros FTIR para série de espumas F5E Al_2O_3

Bandas no FTIR	Valores F5G Al_2O_3 0% (cm^{-1})	Valores F5G Al_2O_3 20% (cm^{-1})
$\nu_{C=O}$	1698	1710
δ_{N-H}	1520	1512
ν_{C-O} (1)	1208	1210
ν_{C-O} (2)	1058	1058

4.2 - Caracterização Térmica das Espumas Rígidas

4.2.1 - Termogravimetria

A análise térmica foi utilizada neste trabalho para avaliação da estabilidade térmica, da incorporação e distribuição das cargas (através da análise das massas de resíduo geradas), dos eventos relacionados à decomposição dos materiais poliuretânicos e estudo da retardância de chamas devido à incorporação de cargas inorgânicas.

A degradação térmica de poliuretanos ocorre como resultado de uma série de fenômenos químicos e físicos e não ocorre em um simples processo. Porém, sabe-se que o primeiro estágio de degradação corresponde à quebra do grupo uretano em isocianato e álcool, seguido de formação de amina primária e CO_2 como produtos (Lefebvre *et al.*, 2005; Chattopadhyay e Webster, 2009; Corcuera *et al.*, 2010).

As curvas TG para as séries F5E e F5G de ERPU (P3, Al_2O_3 e AlAl) são apresentadas na Figura 46 e Figura 51. Observa-se que, tanto para a espuma matriz como para os compósitos, a decomposição térmica ocorre de maneira semelhante, com uma primeira perda de 27 % de massa, entre 200 e 350 °C, relacionada à decomposição do grupo uretano. Um segundo evento de degradação, com 73 % de perda de massa, ocorre entre 400 e 600 °C e está relacionado a materiais remanescentes do primeiro estágio de degradação térmica e/ou a quebras de ligações C-C (Hablot *et al.*, 2008). Não são observadas perdas significativas de estabilidade térmica, em função da adição de cargas. Alguns estudos apresentados na literatura relatam ganho de estabilidade térmica de materiais poliuretânicos, reforçados com materiais inorgânicos, como argilas, sulfato de bário e carbonato de cálcio, em pequenas porcentagens (Hatakeyema *et al.*, 2005; Patro *et al.*, 2008). Porém, Thirumal e colaboradores (Thirumal *et al.*, 2010), analisando espumas rígidas reforçadas com $Al_2O_3.3H_2O$ (ATH) e trifenilfosfato (TFF), observaram uma diminuição de temperatura inicial de degradação térmica (temperatura "onset"). As quantidades altas de ATH e TFF utilizadas aumentaram muito a viscosidade do sistema inicial, formando um polímero menos homogêneo e com temperatura inicial de degradação levemente menor. Os valores de temperatura "onset", para as amostras F5G e F5E, para as três cargas estudadas, são apresentados na Tabela 19 (F5E) e Tabela 20 (F5G).

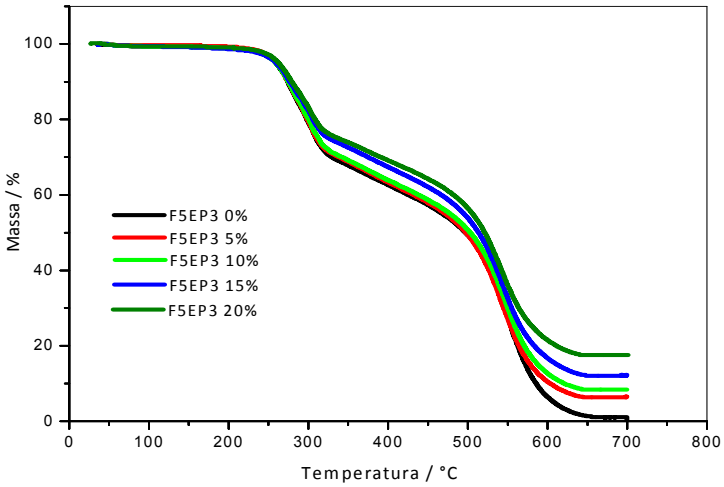


Figura 46: Curvas TG para a série F5E P3, em atmosfera dinâmica de ar.

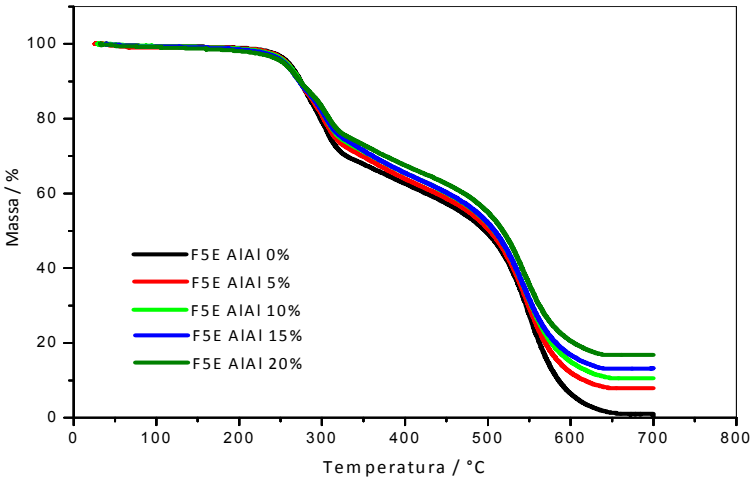


Figura 47: Curvas TG para a série F5E AlAl, em atmosfera dinâmica de ar.

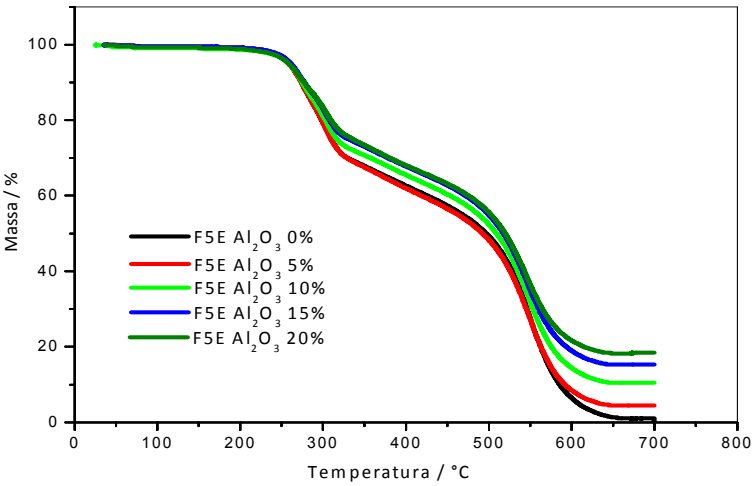


Figura 48: Curvas TG para a série F5E Al_2O_3, em atmosfera dinâmica de ar.

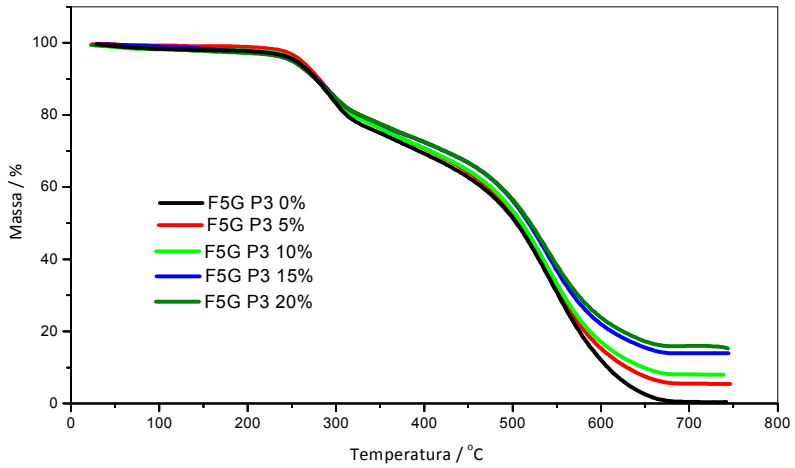


Figura 49: Curvas TG para a série F5G P3, em atmosfera dinâmica de ar.

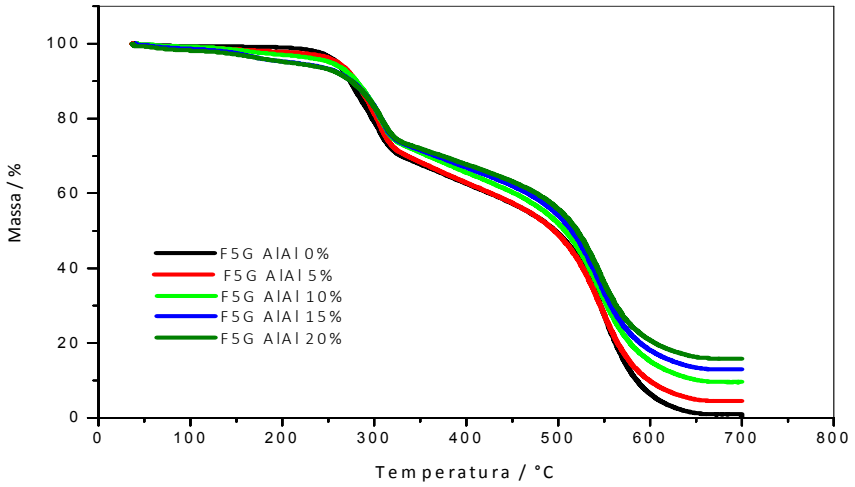


Figura 50: Curvas TG para a série F5G AlAl, em atmosfera dinâmica de ar.

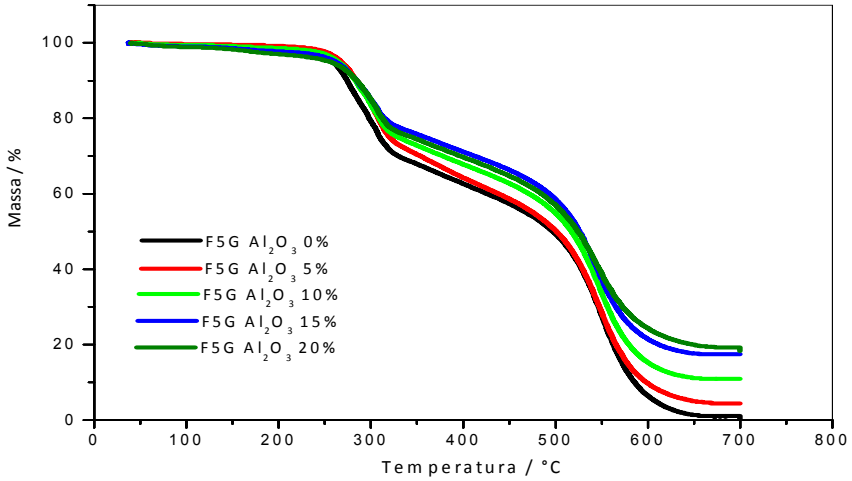


Figura 51: Curvas TG para a série F5G Al_2O_3, em atmosfera dinâmica de ar.

Tabela 19: Temperaturas "onset" para as séries F5E P3, F5E AlAl e F5E Al_2O_3.

F5E - % de carga	P3 (°C)	AlAl (°C)	Al_2O_3 (°C)
0	239,2	215,1	241,8
5	234,6	239,6	239,6
10	234,6	233,3	239,9
15	243,2	229,1	248,2
20	238,5	231,8	241,3

Tabela 20: Temperaturas "onset" para as séries F5G P3, F5E AlAl e F5E Al_2O_3.

F5G - % de carga	P3 (°C)	AlAl (°C)	Al_2O_3 (°C)
0	245,9	240,2	251,7
5	248,2	258,0	259,8
10	240,5	264,4	254,6
15	247,6	254,9	261,2
20	247,7	272,0	268,0

Como dito anteriormente, a análise térmica foi utilizada para avaliar, entre outros aspectos, a homogeneidade e boa distribuição das cargas nas espumas, através da análise das massas de resíduos formados. Para isso, os resíduos obtidos nas análises termogravimétricas foram comparados com os valores esperados para cada uma das porcentagens das cargas estudadas. Valores de resíduos obtidos experimentalmente próximos aos valores esperados (teóricos) indicam uma distribuição homogênea das cargas.

Inicialmente, fez-se o cálculo para as massas de cargas a serem adicionadas à matriz polimérica, utilizando as porcentagens 5, 10, 15 e 20%. As porcentagens foram estabelecidas em função da massa do compósito, conforme Equação 9, a seguir.

$$\boldsymbol{massa\ de\ carga} = \frac{\%\ \boldsymbol{de\ carga} \times \boldsymbol{massa\ de\ PU}}{\mathbf{100}} \quad \textbf{(Equação 9)}$$

A massa de PU foi obtida somando-se as massas dos reagentes. A soma da massa de PU com a massa da carga representa a massa total do compósito (Equação 10).

$$\boldsymbol{massa\ do\ compósito} = \boldsymbol{massa\ de\ PU} + \boldsymbol{massa\ da\ carga} \quad \textbf{(Equação 10)}$$

Considerando a massa do compósito igual a 100 %, a massa de resíduo esperada para o resíduo da termogravimetria é dada pela Equação 11, a seguir:

$$\%\boldsymbol{resíduo} = \frac{\boldsymbol{massa\ da\ carga} \times \mathbf{100}}{\boldsymbol{massa\ do\ compósito}} \quad \textbf{(Equação 11)}$$

Substituindo (10) em (11):

$$\%\ \boldsymbol{resíduo} = \frac{\boldsymbol{massa\ da\ carga} \times \mathbf{100}}{\boldsymbol{massa\ de\ PU} + \boldsymbol{massa\ de\ carga}} \quad \textbf{(Equação 12)}$$

Para uma espuma com 1 % de carga, por exemplo, tem-se:

$$\boldsymbol{massa\ carga} = \mathbf{0,01} \times \boldsymbol{massa\ PU}$$

Substituindo-se na equação 12, tem-se:

$$\%\,\boldsymbol{resíduo} = \frac{\mathbf{0,01}\ \times \boldsymbol{massa\ de\ PU}\ \times \mathbf{100}}{\boldsymbol{massa\ de\ PU} + \mathbf{0,01}\ \times \boldsymbol{massa\ de\ PU}}$$

$$\%\boldsymbol{resíduo} = \frac{\mathbf{0,01}\ \times \boldsymbol{massa\ de\ PU}\ \times \mathbf{100}}{\mathbf{1,01}\ \times \boldsymbol{massa\ PU}}$$

$$\%\boldsymbol{resíduo} = \frac{\mathbf{0,01}\ \times \mathbf{100}}{\mathbf{1,01}}$$

$$\%\boldsymbol{resíduo} = \mathbf{0,99}\%$$

Com base no raciocínio acima, foram calculados os valores de resíduos teóricos para as diferentes concentrações de carga das espumas, tanto para as formulações F5G quanto F5E. Estes valores, junto aos resultados experimentais para os resíduos termogravimétricos dos compósitos com diferentes cargas, estão dispostos na Tabela 21 **(F5E)** e Tabela 22 **(F5G).**

Tabela 21: Valores teóricos e experimentais dos resíduos da termogravimetria para os compósitos F5E com diferentes cargas e concentrações.

% das cargas	Resíduo teórico	Resíduo F5E P3	Resíduo F5E AlAl	Resíduo F5E Al_2O_3
0	0	1,73	1,73	1,73
5	4,76	3,51	7,93	4,45
10	9,09	8,74	10,60	10,52
15	13,05	10,10	13,15	15,32
20	16,66	14,25	16,84	18,24

Tabela 22: Valores teóricos e experimentais dos resíduos da termogravimetria para os compósitos F5G com diferentes cargas e concentrações.

% das cargas	Resíduo teórico	Resíduo F5G P3	Resíduo F5G AlAl	Resíduo F5G Al_2O_3
0	0	0,50	0,50	0,50
5	4,76	5,47	4,49	4,45
10	9,09	8,08	9,67	10,95
15	13,05	13,98	12,96	17,48
20	16,66	16,00	15,90	19,26

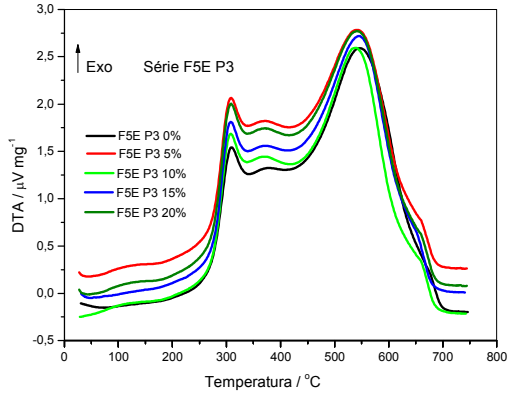
O resíduo para as espumas sem carga foi superior a zero, tanto para **F5E** quanto para **F5G**, provavelmente devido à formação de produtos oriundos da decomposição de uréia residual presente na espuma, que se formou devido à presença de excesso de isocianato e reação deste com água (Chen e Wang, 2006). Há também formação de carvão residual a partir do polímero, que pode contribuir com este resíduo.

Analisando-se os resultados experimentais para os resíduos da termogravimetria das espumas, verificamos que, em geral, houve aumento na porcentagem do resíduo com o aumento da concentração das cargas. As quantidades de resíduo formadas para os diferentes materiais inorgânicos não são discrepantes entre si, indicando que as cargas tendem a se dispersar de maneira homogênea e semelhante na matriz polimérica. As diferenças entre os resultados experimentais e teóricos indicam que há uma boa incorporação das cargas. Essa é uma característica importante para um material que será utilizado como carga inorgânica e retardante de chamas, já que é recomendável que as partículas se distribuam uniformemente e ocupem toda a extensão do polímero (Rabello, 2000, Badri *et al.*, 2005).

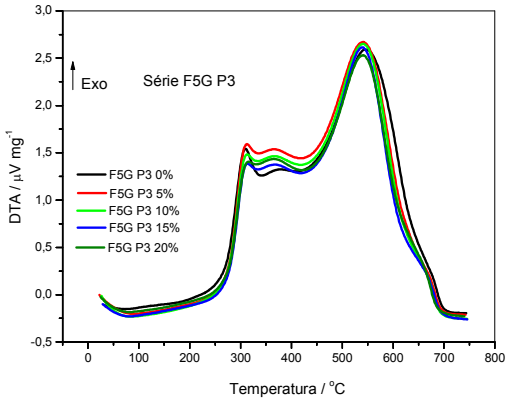
4.2.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA) - Propriedades de Retardância de Chamas (I)

As curvas DTA foram utilizadas para uma avaliação do potencial do rejeito P3 como retardante de chamas, quando incorporado a espumas rígidas de poliuretano. Os perfis de curvas DTA podem ser um indicativo do comportamento de queima de um material.

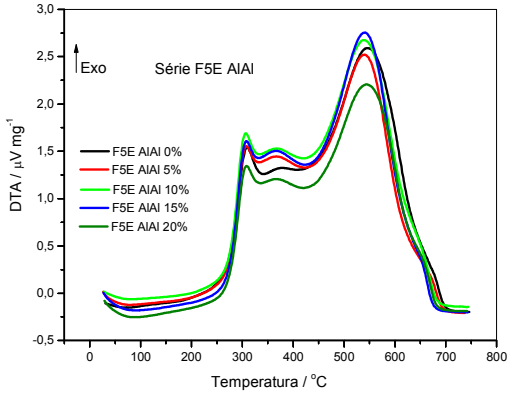
As curvas para análise térmica diferencial (DTA), mostradas nas Figura 52 A – F, para todas as formulações F5E e F5G e para todas as porcentagens utilizadas de cargas (P3, AlAl e Al_2O_3), apresentam perfis parecidos, exibindo três etapas de degradação térmica. As reações se iniciam em torno de 250 °C e terminam em temperaturas próximas a 600 °C. Para as séries F5E P3 e F5G P3 (compósitos com rejeito), a espuma rígida sem adição de carga apresenta seus eventos exotérmicos levemente mais alargados, especialmente em temperaturas maiores, o que indica que a queima pode se prolongar a temperaturas mais altas, em relação às espumas com carga. Este fato pode se relacionar à ação do rejeito como um agente que dificulta a queima, formando uma camada protetora na superfície do polímero, diminuindo a difusão gasosa e tornando mais lento do processo de queima. Observa-se um comportamento semelhante para as formulações F5E e F5G com carga AlAl (Figura 52 C e 52 D), porém menos pronunciados que para os compósitos com rejeito P3. Isto pode ser atribuído à melhor distribuição do rejeito P3 pela espuma. Apesar de as análises serem feitas em triplicatas, ainda assim se percebe a diferença nesta distribuição. Para as amostras preparadas com alumina P.A. seca (Figura 52 E e 52 F), os efeitos de estreitamento dos sinais são menores, provavelmente devido à ausência de moléculas de água na carga, que contribuem para tornar a queima mais lenta. Porém permanece o efeito de proteção da espuma por parte da alumina, que dificulta a difusão dos gases combustíveis (Feyz *et al.*, 2011).



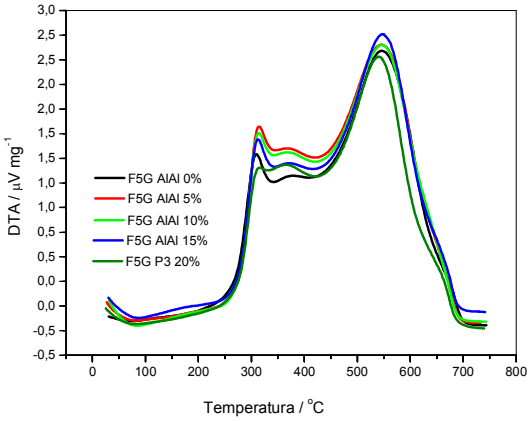
(A)



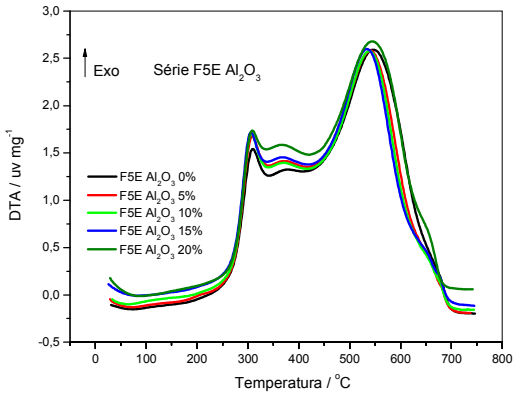
(B)



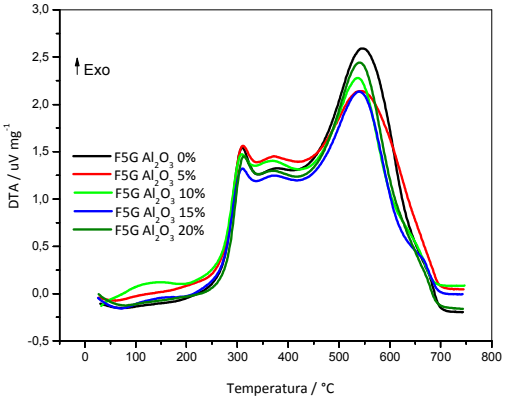
(C)



(D)



(E)



(F)

Figura 52: Curvas DTA, em atmosfera de ar, para ERPU, séries F5E (A, C, E) e F5G (B, D, F).

4.3 – Índice de Oxigênio e Teste de Propagação de Chamas – Propriedades de Retardância de Chamas (II)

Poliuretanos, sendo materiais orgânicos, apresentam alta capacidade de combustão, ou seja, queimam com facilidade na presença de O_2 e sob a ação do calor. A queima pode causar acidentes graves, geração de fumaça tóxica e redução da disponibilidade de oxigênio no ambiente ao redor (Pinto *et al.*, 2001). Para a avaliação do comportamento de queima das espumas e compósitos produzidos, em função da adição de cargas inorgânicas, foram utilizadas, além da DTA, a análise do Índice de Consumo de Oxigênio e a técnica de Propagação Horizontal de Chama, com base nas normas ASTM D2863 – 10 e NBR 9178 - 03, respectivamente.

A Tabela 23 e Tabela 24 apresentam os resultados para o índice de consumo de oxigênio (IO) para as amostras das séries F5E e F5G.

Neste teste, maior consumo de oxigênio indica uma maior resistência do material à queima e mostra que as cargas podem alterar as propriedades de combustão do polímero. Para as amostras de ambas as formulações, porém, quando se observa os erros associados às medidas, percebe-se que o aumento nos valores de consumo de O_2 não foi significativo, para as quantidades de carga utilizadas. Thirumal e colaboradores, realizando estudos de consumo de oxigênio em amostras de poliuretano com alumina hidratada, já havia reportado que, para quantidades de carga abaixo de 30% em massa, não há alterações significativas nos valores de porcentagem de oxigênio consumido, para a queima dos compósitos (Thirumal *et al.*, 2010).

Porém, observando-se a Tabela 25, que apresenta os tempos de queima para as amostras com 20% em massa das três cargas, nota-se uma diminuição considerável nos valores de extinção da chama, em relação aos tempos para as amostras sem carga. Uma auto-extinção mais rápida da chama, em função da adição de carga inorgânica, indica uma influência extremamente positiva da carga, mostrando que o compósito é menos suscetível à queima, quando comparado à espuma sem carga. Observa-se ainda que, para as amostras contendo rejeito P3 e mistura AlAl, os tempos de extinção da chama são ainda menores, quando comparados aos tempos para as amostras com Al_2O_3. Este fato pode estar relacionado á presença de $Al(OH)_3$ nestas cargas, já que a decomposição térmica desta substância gera água como produto, conforme já discutido no capítulo 3 deste trabalho. Esta decomposição ocorre em temperaturas próximas à da decomposição térmica inicial do poliuretano. A presença destas águas dificulta o processo de queima e o espalhamento da chama, já que dilui os gases de combustão e retira energia térmica que seria utilizada para a queima do material (Thirumal *et al.*, 2010). Observa-se ainda que, em geral, os tempos de auto-extinção das chamas são menores para as amostras da série F5E, em relação às amostras da série F5G, inclusive no que se refere à amostra sem carga. Nota-se que as

densidades das amostras da série F5E são menores que as da série F5G (que levam glicerol na formulação). Uma hipótese para explicar este fato pode ser a presença de maior quantidade de matéria por unidade de volume, ou seja, maior quantidade de material combustível disponível, facilitando a propagação da chama no material polimérico.

Tabela 23: Índice de Consumo de Oxigênio para ERPU Séries F5E P3, AlAl e Al_2O_3.

Amostra	% Carga	Consumo de Oxigênio (%)		
		P3	AlAl	Al_2O_3
F5E 0%	0%	20,3 ± 0,2	20,3 ± 0,2	20,3 ± 0,1
F5E 5%	5%	20,4 ± 0,2	20,2 ± 0,1	20,2 ± 0,2
F5E 10%	10%	20,5 ± 0,2	20,1 ± 0,1	20,7 ± 0,2
F5E 15%	15%	20,4 ± 0,1	20,0 ± 0,1	20,7 ± 0,1
F5E 20%	20%	20,3 ± 0,1	20,3 ± 0,1	20,2 ± 0,1

Tabela 24: Índice de Consumo de Oxigênio para ERPU Séries F5G P3, AlAl e Al_2O_3.

Amostra	% Carga	Consumo de Oxigênio (%)		
		P3	AlAl	Al_2O_3
F5G 0%	0%	20,2 ± 0,1	20,2 ± 0,1	20,2 ± 0,1
F5G 5%	5%	20,1 ± 0,2	20,1 ± 0,1	20,2 ± 0,1
F5G 10%	10%	20,5 ± 0,1	20,0 ± 0,1	20,1 ± 0,1
F5G 15%	15%	20,3 ± 0,2	20,3 ± 0,2	20,3 ± 0,2
F5G 20%	20%	20,4 ± 0,1	20,4 ± 0,1	21,0 ± 0,1

Tabela 25: Tempos médios de extinção de chama para amostras de ERPU sem carga e compósitos das séries F5E e F5G com 20% de carga (P3, AlAl e Al_2O_3).

Amostra/Carga (%)	Tempos médios de extinção da chama (s)	Densidade aparente (kg m^{-3})
F5E 0%	90 ± 3	38 ± 1
F5E P3 20%	33 ± 1	41 ± 1
F5E AlAl 20%	51 ± 1	38 ± 1
F5E Al_2O_3 20%	54 ± 2	43 ± 1
F5G 0%	143 ± 2	42 ± 1
F5G P3 20%	70 ± 1	50 ± 1
F5G AlAl 20%	68 ± 2	40 ± 2
F5G Al_2O_3 20%	72 ± 2	41 ± 2

A diferença nas respostas do teste de consumo de oxigênio, em relação às respostas para os testes de chama estão relacionadas à variável a ser medida. Ao se acrescentar a carga, cria-se uma barreira física para a propagação da chama, mas a estrutura química do polímero não é alterada, ou seja, não há nenhum fator que provoque uma demanda maior de oxigênio. Por isso não são percebidas alterações significativas nos valores. Já para a queima, a medida está relacionada ao tempo de queima ou de extinção da chama, que pode sim ser alterado em função da adição de cargas, em função do aumento da barreira provocada pelas partículas de carga.

4.4 - Caracterização Morfológica

A forma e o tamanho das células influenciam consideravelmente nas propriedades das espumas rígidas de poliuretano. Em geral, as propriedades físicas e mecânicas das espumas não dependem apenas da rigidez da matriz polimérica, mas também da estrutura e morfologia celular do material (Thirumal *et al.*, 2010). A introdução de cargas ao polímero pode alterar significativamente a formulação e esta alteração pode influenciar positiva ou negativamente nas propriedades dos materiais. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta bastante útil para se avaliar as alterações morfológicas sofridas pelo polímero, quando a ele são adicionadas cargas.

Neste trabalho, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para se avaliar as alterações morfológicas em função da adição de cargas e na tentativa se observar como acontece a distribuição das cargas pela matriz polimérica.

A Figura 53 (A) e Figura 55 (A) apresentam as imagens obtidas, por microscopia eletrônica de varredura, para as amostras das formulações F5E e F5G, sem carga, respectivamente. Observa-se que houve a formação de estruturas celulares fechadas, com diâmetro médio de célula de 296 micrômetros (amostras F5E) e 486 micrômetros (amostras F5G). Não são observadas orientações preferenciais pronunciadas e nota-se uma distribuição homogênea nos tamanhos de células, para ambas as formulações.

Na Figura 53 B e C e Figura 55 B e C são apresentadas as imagens de MEV para as espumas das formulações **F5E e F5G, com rejeito P3**, nas concentrações de 5% e 20%, respectivamente. Observa-se que há uma tendência de aumento dos diâmetros médios de célula, que pode ser associado à saída de pequenas quantidades de água do rejeito, que alterou o crescimento das espumas. A água é um dos agentes de expansão utilizados nas formulações ricinoleicas, juntamente com o pentano. As moléculas de H_2O provenientes da conversão do hidróxido de alumínio em alumina, que se inicia em temperaturas em torno de 130 ^oC, também contribuem para este efeito. A reação de formação das espumas rígidas é bastante exotérmica e pode atingir temperaturas em torno de 200 ^oC no interior da espuma, possibilitando a "saída" de parte das águas do rejeito (Oertel, 1994). Um comportamento semelhante pode ser observado nas espumas com carga AlAl, que, assim como o rejeito P3, apresenta 30% de $Al(OH)_3$. A Tabela 26 mostra os valores de diâmetro médio de células, em micrômetros, para as duas formulações F5E e F5G, com diferentes cargas, e confirma a tendência de aumento de tamanho médio de células

Além da presença da água, as cargas podem interferir nos processos de nucleação das espumas, alterando o crescimento e uniformidade das células. As partículas inorgânicas podem atuar nos sítios de nucleação, dificultando a circulação dos gases disponíveis e prejudicando a formação de núcleos, que por sua vez, podem dar origem a células distorcidas. Isto leva à formação de estruturas celulares mais disformes e heterogêneas,

alterando o tamanho médio das células fechadas das espumas (Madaleno *et al.*, 2013). Observa-se que, para as espumas contendo carga Al_2O_3 seca, há uma tendência no aumento de tamanho médio de células, efeito da interferência da carga na nucleação. Porém, esta tendência mostra-se menos intensa para esta série de espumas, em relação às séries com rejeito P3 e AlAl, devido à ausência das "águas adicionais" na alumina desidratada.

A adição das cargas às formulações trouxe um considerável aumento de viscosidade ao sistema, fato que prejudica a mistura dos reagentes e a formação do polímero. As imagens de MEV mostram uma tendência de formação de estruturas menos homogêneas e mais disformes, com o aumento das quantidades das distintas cargas, para ambas as formulações (Mosiewicki *et al.*, 2009b).

As imagens de MEV também mostram que as cargas se distribuem com considerável uniformidade, tanto no interior das células quanto entre as paredes do polímero, principalmente no que se refere ao rejeito P3 (Figura 54). Este fato corrobora com os valores encontrados para os resíduos da termogravimetria, que aumentam com o aumento das quantidades de carga, indicando uma distribuição homogênea das mesmas. O espectro qualitativo e pontual, obtido por microanálise em microssonda EDS (Figura 56), aponta a presença dos elementos Al e O em uma partícula de carga P3 na matriz polimérica, confirmando a presença do rejeito na espuma.

Tabela 26: Tamanho médio de célula para amostras de ERPU séries F5Ee F5G, sem carga e com 5% e 20% de cargas.

Formulação	% carga	Tipo de Carga/Tamanho Médio de Célula (μm)		
		P3	AlAl	Al_2O_3
	0	296	296	296
F5E	5	398	397	321
	20	534	420	417
	0	486	486	486
F5G	5	468	605	496
	20	810	668	620

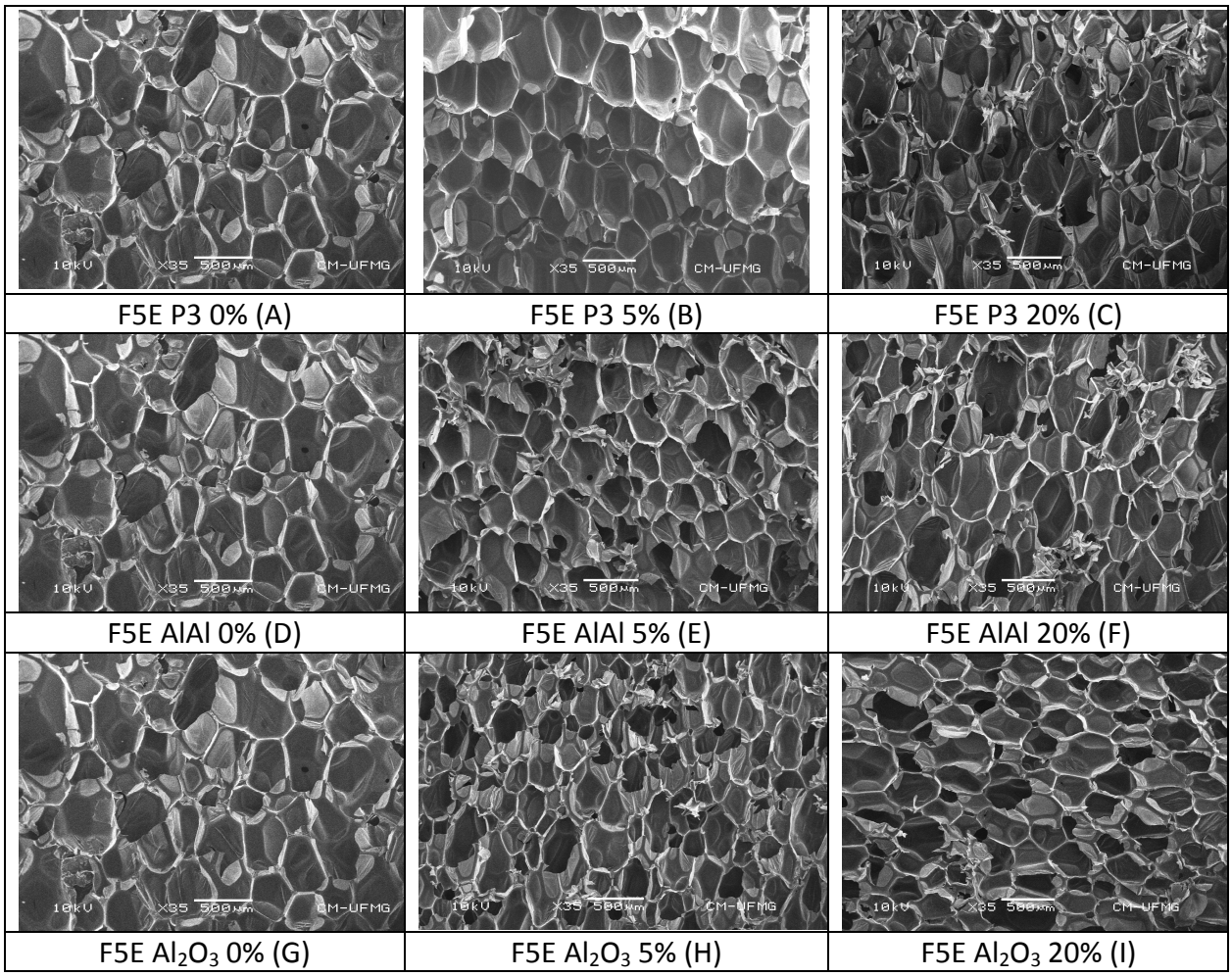


Figura 53: MEV para as amostras das séries F5E P3 (A, B, C), F5E AlAl (D, E, F) e F5E Al_2O_3 (G, H, I), sem carga e com 5 e 20% de carga. Aumento de 35X.

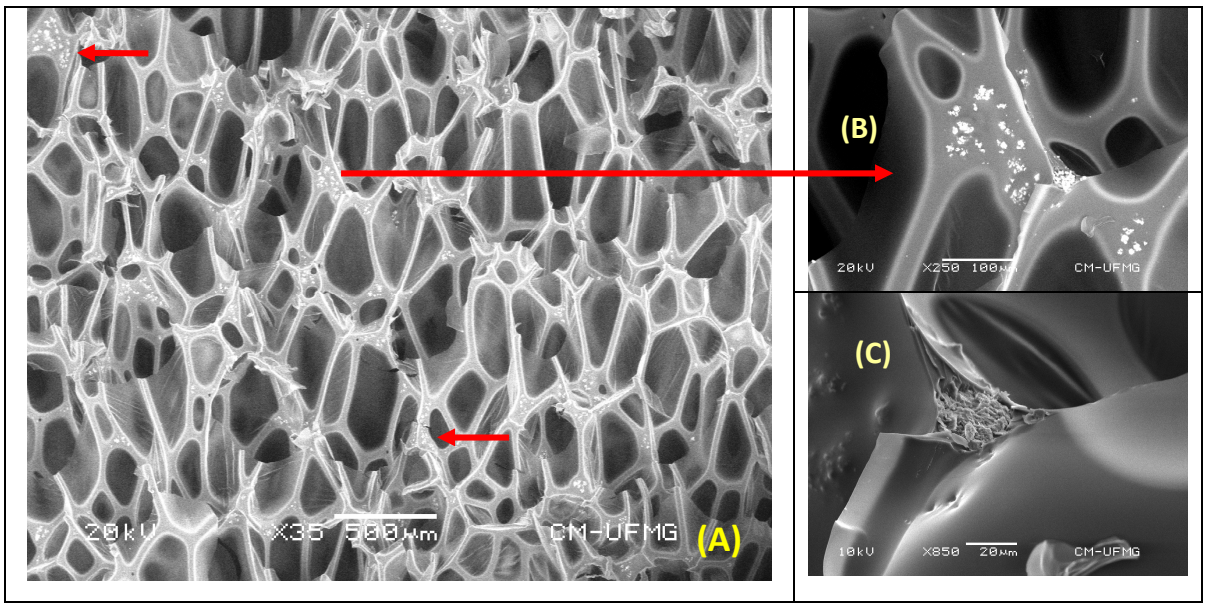


Figura 54: MEV (imagem gerada por elétrons retroespalhados e secundários) para ERPU série F5G, mostrando distribuição da carga pela matriz polimérica da espuma. Aumentos de 35x (A), 250x (B) e 850x (C).

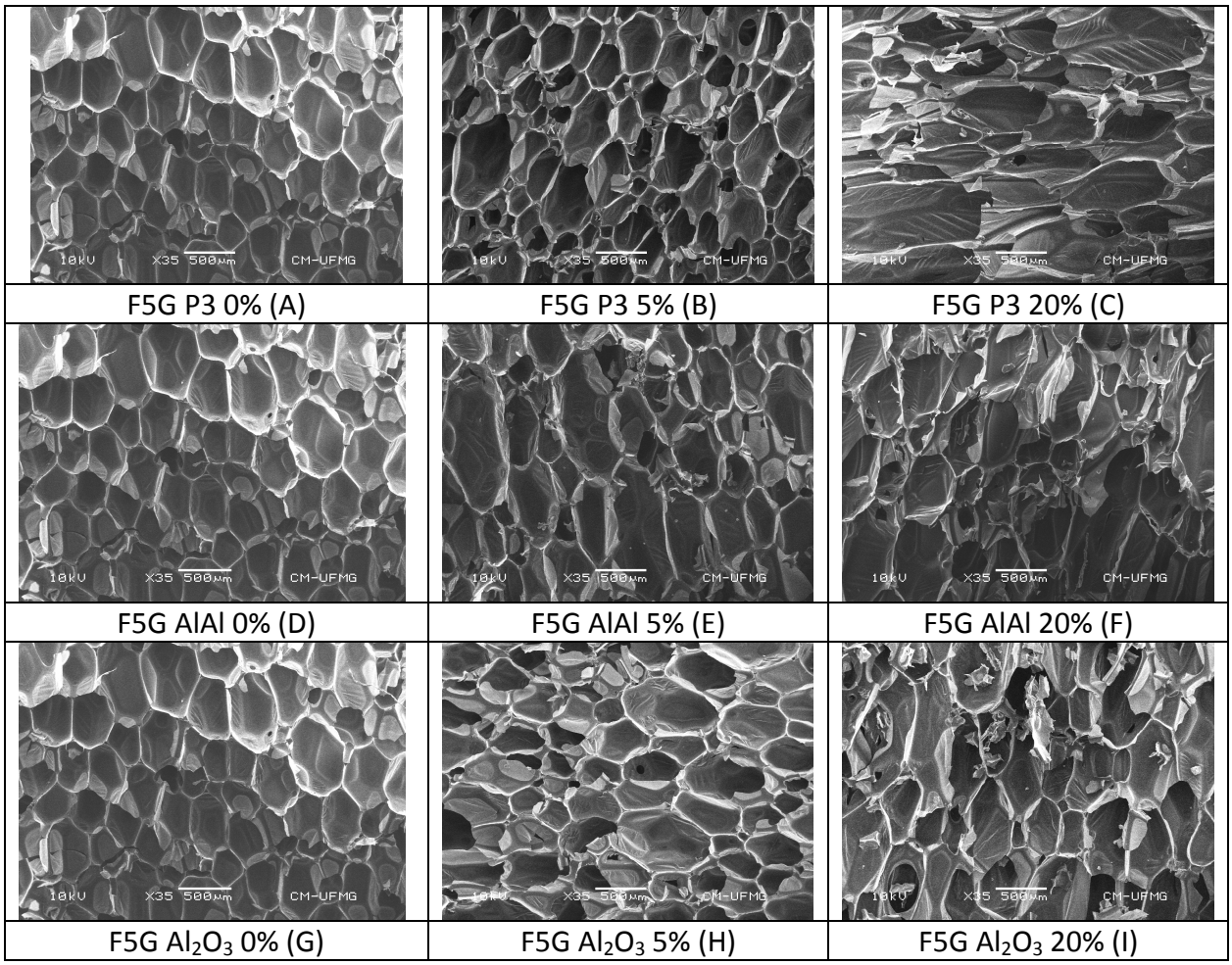


Figura 55: MEV para as amostras das séries F5G P3 (A, B, C), F5G AlAl (D, E, F) e F5G Al_2O_3 (G, H, I), sem carga e com 5 e 20% de carga. Aumento de 35X.

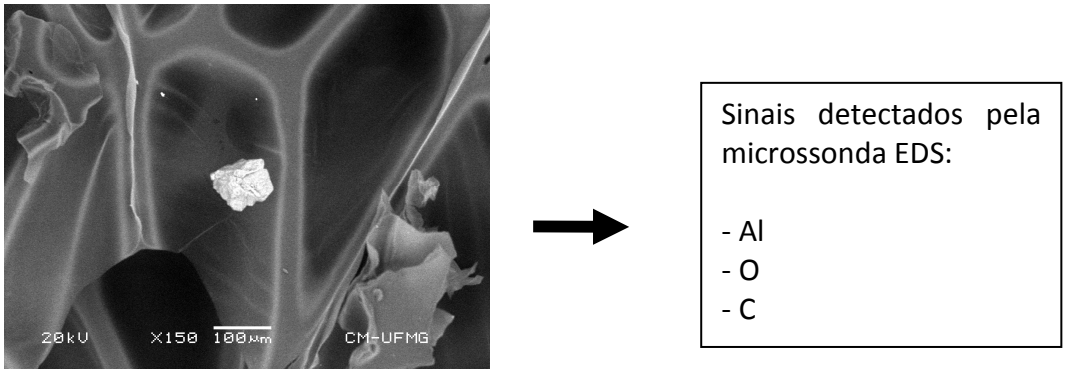


Figura 56: Sinais da microssonda EDS para rejeito P3 presente na ERPU ricinoleica.

4.5 – Densidade Aparente

A densidade aparente é a razão entre a massa de espuma e seu volume. Ela é um parâmetro importante para o controle de propriedades de materiais de células fechadas, como espumas rígidas de poliuretano (Kim *et al.*, 2010). Em geral, a densidade das espumas depende da massa de polímero expandida, que por sua vez está relacionada, entre outros aspectos, à quantidade de agente de expansão utilizada (Thirumal *et al.*, 2010). Porém, a adição de cargas pode afetar a densidade das espumas, devido ao aumento de material sólido mais denso nas células, ou por aumento ou diminuição dos tamanhos de células, devido à interferências no processo de nucleação (Thirumal *et al.*, 2010). Neste estudo, as quantidades de água adicionadas à formulação e agente de expansão auxiliar (pentano) foram mantidas constantes.

A Tabela 27 e Tabela 28 apresentam os valores de densidade aparente para as amostras das séries F5E e F5G, respectivamente. Observa-se que, para as amostras contendo rejeito P3, tanto para formulação com etilenoglicol quanto para a formulação contendo glicerol, os valores de densidade diminuem, para as amostras contendo até 15% de carga. Este comportamento é devido ao aumento nos tamanhos médios de células, conforme mostrado pelas imagens de MEV, apresentadas no item 4.4. Este aumento, conforme discutido anteriormente, está associado à presença de águas, oriundas da decomposição térmica do $Al(OH)_3$, presente no rejeito. Conforme observado no estudo das cargas inorgânicas (cap. 3), o hidróxido de alumínio inicia sua decomposição térmica em temperaturas abaixo de 150 °C, liberando água. Porém, quando se observa o resultado encontrado para as amostras com 20% de carga, nota-se um aumento nos valores de densidade. Thirumal e colaboradores, estudando amostras de espumas de poliuretano contendo variadas quantidades de $Al_2O_3.3H_2O$, apontaram que, para quantidades menores que 20% de carga, há predominância do efeito do aumento dos tamanhos médios de células nos valores de densidades dos compósitos. Porém, para compósitos com quantidades acima de 20% de carga, há uma tendência de aumento nos valores, pois passa a predominar a presença da carga, que apresenta valores de densidade mais altos que os de matrizes poliméricas. (Thirumal *et al.*, 2010)

Comportamento semelhante é observado para as amostras das séries F5E e F5G contendo a mistura AlAl, nas quais se percebe uma tendência de diminuição dos valores de densidade para amostras com 5, 10 e 15% de carga AlAl, em relação às amostras sem carga. Para amostras contendo 20%, nota-se um aumento dos valores de densidade, assim como observado para as amostras contendo rejeito P3.

Já para as amostras contendo Al_2O_3 como carga (alumina desidratada), tanto para a série F5E Al_2O_3 quanto para F5G Al_2O_3, nota-se uma tendência de aumento da densidade aparente em função do aumento da porcentagem de carga. Conforme mostrado nas análises

de MEV, os aumentos de tamanho médio de células são menos pronunciados para estes compósitos, em relação àqueles contendo rejeito P3 e mistura AlAl. Desta maneira, predomina o efeito da introdução de material sólido de alta densidade à matriz polimérica (Hatakeyema *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2010).

Quando são comparados os valores de densidade das amostras F5E e F5G sem carga, nota-se que a amostra contendo glicerol na formulação (F5G) apresenta densidade mais alta, quando comparada àquela contendo etilenoglicol (F5E). Este comportamento pode estar diretamente associado à variação da quantidade de hidroxilas reativas disponíveis para cada sistema. Ao utilizar-se glicerol como reticulador, há três hidroxilas disponíveis para formação "unidades" uretânicas. Este efeito foi observado e reportado por Hatakeyema e colaboradores (2005), em um estudo no qual foram preparadas formulações com diferentes sistemas de polióis, contendo etilenoglicol, di, tri ou polietilenoglicol. Observou-se uma dependência dos valores de densidade com os compostos hidroxilados utilizados nos sistemas de polióis.

Tabela 27: Densidades aparentes para as ERPU e compósitos das séries F5E (formulação com etilienoglicol).

% de carga	Densidade (kg m^{-3})		
	F5E P3	F5E AlAl	F5E Al_2O_3
0	38 ± 1	38 ± 1	38 ± 1
5	37 ± 1	37 ± 1	37 ± 1
10	36 ± 1	34 ± 1	39 ± 2
15	35 ± 1	33 ± 2	41 ± 1
20	42 ± 1	38 ± 1	40 ± 1

Tabela 28: Densidades aparentes para as ERPU e compósitos das séries F5G (formulação com glicerol).

% de carga	Densidade (kg m^{-3})		
	F5G P3	F5G AlAl	F5G Al_2O_3
0	42 ± 1	42 ± 1	42 ± 1
5	41 ± 1	34 ± 1	45 ± 1
10	34 ± 2	35 ± 1	45 ± 1
15	35 ± 1	36 ± 2	43 ± 2
20	50 ± 1	40 ± 2	41 ± 2

Deve-se chamar a atenção para o fato de que, apesar de haver uma variação nos valores de densidade, em função das porcentagens de carga, as diferenças de densidades entre ERPU sem carga e compósitos não são muito intensas (em torno de 10%). Isto é uma evidência de que, para esta faixa de concentração, as cargas em questão não alteram significativamente esta propriedade do polímero matriz. Os valores obtidos para os compósitos estão de acordo com as densidades geralmente utilizadas nas aplicações de espumas rígidas de poliuretano (Oertel, 1994). Ficou evidente que o rejeito P3 se comporta de uma maneira bastante positiva nas ERPU, quando se trata da propriedade densidade.

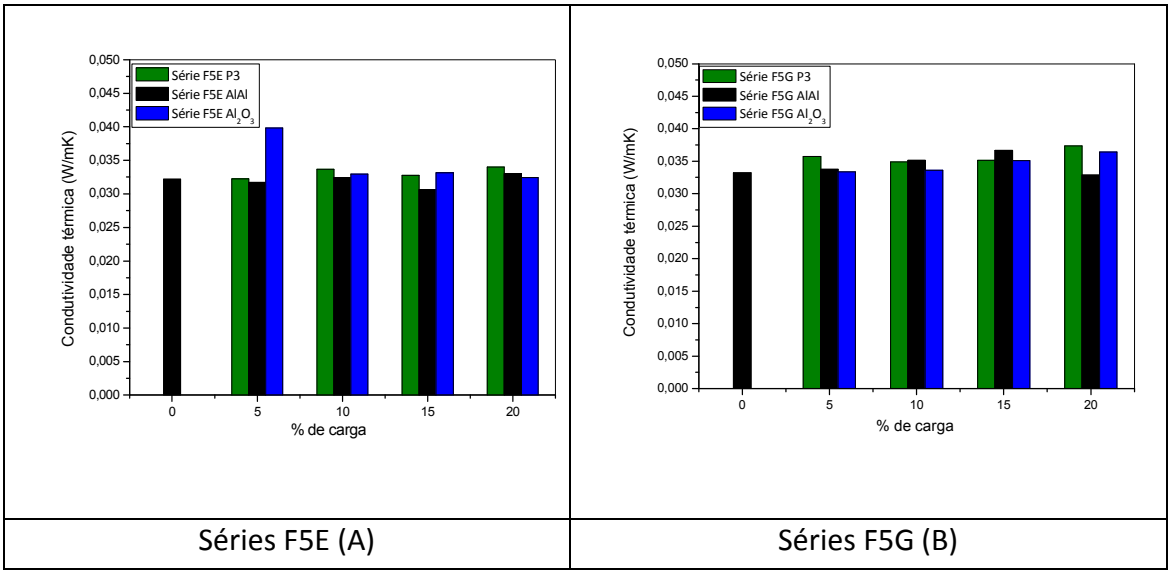
4.6 - Condutividade Térmica

A condutividade térmica de uma ERPU está relacionada a uma série de características e propriedades, entre elas tamanho médio de células, densidade, orientação das células e razão entre o número de células abertas e fechadas. Quando se trata de compósitos, a condutividade térmica do material acrescentado à espuma deve ser levada em consideração na medida da condutividade térmica total (Mosiewicki *et al.*, 2009b; Thirumal *et al.*, 2010). A condutividade térmica de espumas rígidas é um somatório da contribuição individual de quatro processos de transferência de calor: por condução a partir da fase sólida, por condução da fase gasosa, por convecção e por radiação, sendo mais significativas as conduções a partir da fase gasosa, que é a fase em maior proporção nas ERPU, e por radiação. No que se refere às transferências por radiação, a densidade e o tamanho médio de células devem ser considerados, por influenciarem diretamente neste tipo de transferência de calor (Biedermann *et al.*, 2001; Silva, 2008).

As Figura 57 A e B mostram o comportamento das espumas e compósitos, tanto para as séries de formulações F5E (A) quanto F5G (B). Observa-se que, com exceção da amostra F5E Al_2O_3 5%, não há variações significativas para a condutividade térmica dos compósitos, em relação à ERPU matriz, para ambas as formulações e para as diferentes cargas. Os aumentos dos valores de condutividade, da espuma matriz em relação aos compósitos com 20% de carga, não são maiores que 10%. Isto é uma evidência que, apesar do alto valor de condutividade térmica dos óxidos e hidróxidos de alumínio (Akiyoshi *et al.*, 2001), não há perdas significativas na propriedade de isolamento térmico, para as porcentagens de carga utilizadas.

A Tabela 29 apresenta os valores de tamanho médio de célula, densidade e condutividade térmica para as ERPU, para as formulações F5E e F5G, com zero, 5 e 20% de teor de rejeito P3. São apresentados também os valores para as espumas com carga AlAl e Al_2O_3. Observa-se que os aumentos de condutividade térmica (CT) estão associados a um aumento nos tamanhos médios de célula (TMC) das amostras, que por sua vez ocorreram como consequência da adição das cargas nos polímeros, principalmente rejeito P3 e mistura

AlAl. Trabalhos reportados na literatura científica têm mostrado a relação entre tamanho de células, densidade e condutividade térmica, para materiais poliuretânicos (Patro *et al.*, 2008; Silva *et al.*, 2010; Thirumal *et al.*, 2010). Sabe-se que o aumento dos tamanhos de célula influencia diretamente na propriedade de isolamento térmico, pois aumentam a condutividade térmica por radiação (Patro *et al.*, 2008). Thirumal e colaboradores, em estudo de materiais poliuretânicos utilizando alumina como carga, relacionaram o aumento de condutividade térmica de seus materiais ao aumento das porcentagens de alumina no material (Thirumal *et al.*, 2010). Além da introdução de quantidades consideráveis de material sólido condutor no sistema polimérico, aumentando a contribuição da condução de calor pela fase sólida, o aumento das porcentagens de carga aumentou consideravelmente a viscosidade do sistema, o que ocasionou formação de células distorcidas e maior proporção de células abertas. Observando a Tabela 29, nota-se que os maiores valores de condutividade térmica estão associados a maiores valores de tamanho médio de células, que são consequência da adição das cargas, conforme discutido nos itens 4.4 (Análise Morfológica) e 4.5 (Densidade aparente) deste trabalho. Para as amostras F5E 20% e F5G 20%, para os três tipos de carga, nota-se um aumento nas densidades, apesar dos acréscimos nos tamanhos de célula. Porém, neste caso, o aumento da densidade pode ser associado à porcentagem de alumina utilizada (Thirumal *et al.*, 2010).



Séries F5E (A) | Séries F5G (B)

Figura 57: Condutividade térmica para as amostras das séries F5E e F5G, para espumas sem carga e compósitos com cargas P3, AlAl e Al_2O_3.

Tabela 29: Tamanhos médios de célula, densidades aparentes e condutividade térmica para ERPU, séries F5E e F5G.

Formulação	% Carga	Rejeito P3			Mistura AlAl			Al_2O_3		
		TMC* (μm)	Densid. (kg m^{-3})	CT** (W mK^{-1})	TMC (μm)	Densid. (kg m^{-3})	CT (W mK^{-1})	TMC (μm)	Densid. (kg m^{-3})	CT (W mK^{-1})
F5E	0	296	38	0,0322	296	38	0,0322	296	38	0,0322
	5	398	37	0,0323	397	37	0,0317	321	37	0,0398
	20	534	41	0,0340	420	38	0,0323	417	43	0,0324
F5G	0	486	42	0,0332	486	42	0,0332	486	42	0,0332
	5	468	41	0,0358	605	34	0,0337	496	44	0,0334
	20	810	43	0,0373	668	40	0,0329	620	39	0,0364

*TMC: tamanho médio de células
**CT: condutividade térmica

4.7 - Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas são parâmetros importantes para espumas rígidas de poliuretano, que determinam suas aplicações. Estas propriedades foram estudadas a partir de ensaios mecânicos, nos quais foram determinados a resistência à tensão a 10 % de deformação, por compressão, e o módulo elástico. A Tabela 30 apresenta os valores de densidade, tensão a 10% de deformação e módulo elástico para as ERPU e compósitos, para as formulações F5E e F5G, para os três tipos de cargas inorgânicas. A Figura 58 mostra, como exemplo, as curvas de tensão em MPa em função da deformação, obtidas nos ensaios de compressão, para a série de compósitos F5GP3.

Tabela 30: Densidade aparente, tensão a 10% de deformação e módulo elástico para as ERPU e compósitos, formulações F5E e F5G.

Formulação	% Carga	Rejeito P3			Mistura AlAl			Al_2O_3		
		Densid. (kg m^{-3})	Tensão a 10% de def. (MPa)	Módulo (MPa)	Densid. (kg m^{-3})	Tensão a 10% de def. (MPa)	Módulo (MPa)	Densid. (kg m^{-3})	Tensão a 10% de def. (MPa)	Módulo (MPa)
F5E	0	38	236	6	38	236	6	38	236	6
	5	37	197	5	37	235	7	37	213	6
	10	36	188	5	34	162	6	37	206	6
	15	35	162	6	33	158	7	45	203	6
	20	41	109	4	38	147	4	43	164	7
F5G	0	42	330	8	42	330	8	42	330	8
	5	41	272	8	34	181	5	44	330	8
	10	34	197	5	35	148	4	45	226	11
	15	35	128	3	35	101	3	45	268	7
	20	43	158	4	40	94	2	40	152	4

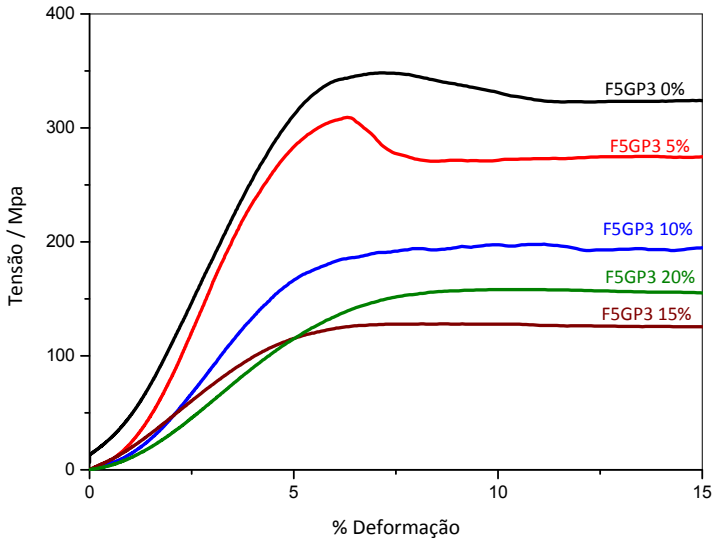


Figura 58: Tensão em função da porcentagem de deformação para os compósitos da série F5G P3.

Observando os dados da Tabela 30, nota-se que os compósitos apresentaram diminuição dos valores de módulo e resistência a tensão, em função do aumento das quantidades de carga, e essa tendência, acompanha os valores de queda de densidade aparente, para os compósitos entre 0 e 15% de carga. Porém, mesmo quando há aumento nos valores de densidade aparente (amostras com 20% de carga), ainda sim nota-se queda nos valores desta propriedade.

Com o aumento das quantidades de carga, há um crescimento significativo da viscosidade do sistema inicial, o que dificulta a agitação mecânica e possibilita a formação de células com formatos menos homogêneas, com paredes celulares mais frágeis. Comportamento semelhante a este foi relatado por Thirumal e colaboradores (2010) e Levchik e colaboradores (2004), para espumas nas quais foi adicionada alumina tri-hidratada como carga. Os decréscimos de módulo e tensão em baixas concentrações estão relacionados ao aumento do tamanho das células e consequente diminuição da densidade (Levchik e Weil, 2004; Thirumal *et al.*, 2010). Observa-se que a queda nos valores de tensão a 10 % de deformação, para os compósitos da série PUR AlAl e PUR P3, estão relacionados à queda nos valores de densidade, corroborando com os relatos de Thirumal e colaboradores.

A **não formação** de interação química covalente entre a carga e o polímero pode também contribuir para as perdas de propriedades mecânicas. As cargas que funcionam como reforço interagem covalentemente ao polímero, aumentando o entrecruzamento das camadas e incrementando a rigidez do material polimérico. As análises por FTIR indicam que as interações químicas que ocorrem entre a carga e o poliuretano, nas regiões de domínio rígido, são secundárias, e não de caráter covalente. Ou seja, não há formação de interface covalente entre polímero e carga. Como consequência, as partículas podem interferir entre

as cadeias poliméricas, tornando o polímero mais amorfo. Esses fatos corroboram com o observado nos resultados de análise mecânica: perda de rigidez e de tensão das ERPU.

A perda de propriedades mecânicas, representada pelas diminuições dos valores de módulo e resistência à tensão, também pode estar relacionada à presença de pequenos defeitos na estrutura do material, devido à introdução de cargas hidroxiladas no sistema polimérico. Se uma parte do isocianato for "consumida" pelas hidroxilas das cargas, haverá comprometimento da estequiometria para formação do polímero. Saint-Michel e colaboradores, trabalhando com cargas minerais como sílica com grupos silanóis, relataram que, eventualmente, adição de cargas pode levar a uma fragilização das paredes celulares de polímeros (Saint-Michel *et al.*, 2006). Este efeito também foi relatado para espumas fenólicas às quais foi adicionada fibra de aramida (Shen e Nutt, 2003; Alonso *et al.*, 2006). Mosiewicki e colaboradores, trabalhando com pó de madeira como carga orgânica para espumas, também atribuíram a queda nos valores de compressão à presença de cargas e fragilização das paredes celulares, devido ao consumo de isocianato por estas cargas (Mosiewicki *et al.*, 2009b). Ressalta-se que há uma sensível queda nos valores para os compósitos das formulações F5E e F5G, para as séries P3 e AlAl. Porém, pra as séries de compósitos F5E Al_2O_3 e F5G Al_2O_3, que são preenchidos com alumina (carga que não apresenta hidroxilas), as perdas de propriedades mecânicas são menos significativas.

O módulo elástico é um parâmetro que se relaciona à rigidez do material. Os valores de módulo de compressão, obtidos para as espumas confeccionadas com o poliol Biopol®411, derivado do óleo de mamona, **não** são discrepantes dos valores encontrados na literatura, para espumas confeccionadas com outros polióis, derivados de fontes renováveis, ou de fontes petroquímicas (Harikrishnan *et al.*, 2006; Patro *et al.*, 2008; Silva, 2008; Mosiewicki *et al.*, 2009b). Observa-se que, em geral, as espumas F5G apresentam valores dos módulos maiores que as espumas da formulação F5E. Este comportamento já era esperado, já que as amostras F5G possuem glicerol em sua formulação, o que confere a ela uma maior possibilidade de reticulação, levando à produção de um polímero mais rígido, com melhores propriedades mecânicas.

Capítulo 5: Resultados e Discussão para FT - Formulação Contendo Poliol Derivado de Óleo de Tungue

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as ERPU produzidas a partir de poliol hidroxilado, derivado de óleo de tungue, nas quais foi utilizado o resíduo CCA (cinza de casca de arroz) como carga. Para estas espumas, foi utilizado somente água como agente de expansão, na tentativa de incrementar o caráter "*não petroquímico*" e "*natural*" do material, com e sem carga. Esta etapa do trabalho foi desenvolvida durante o período de estágio, dentro do programa PDSE – CAPES (Doutorado Sanduíche no Exterior). A síntese e caracterização das espumas foi inteiramente realizada nas dependências do ***Instituto Nacional de Tecnologia de Materiales (INTEMA)***, da ***Universidad Nacional de Mar del Plata* (*UNMdP*)**, sob orientação da Professora Norma Esther Marcovich, coordenadora do grupo de ***Ecomateriales*** do referido Instituto.

5.1 – FTIR

A Figura 59 apresenta o espectro FTIR para a espuma matriz, de 4000 a 400 cm^{-1}. O sinal correspondente ao estiramento de grupos N-H é observado em 3297 cm^{-1}, indicando que os grupos uretano foram formados com sucesso. Uma banda forte em 1704 cm^{-1}, característica de estiramento de grupos carbonila (C=O) de éster, também foi detectada (Yu *et al.*, 1999; Corcuera *et al.*, 2010). Sabe-se que absorções dos grupos carbonila, realizando ligações de hidrogênio, aparecem em números de onda mais baixos, em relação à carbonilas de grupos uretanos livres (Coleman *et al.*, 1986; Corcuera *et al.*, 2010). Enquanto carbonilas de uretanos não ligados aparecem em 1731-1733 cm^{-1}, carbonilas ligadas aparecem em 1714-1718 cm^{-1}, quando em conformações amorfas, e em 1685-1706 cm^{-1}, quando em conformações cristalinas (domínios rígidos) (Sormana e Meredith, 2004; Corcuera *et al.*, 2010). Além disso, as absorções de grupos C=O associados a poliureias e ureias com ligação de hidrogênio aparecem entre 1715 e 1654 cm^{-1} respectivamente, conforme reportado na literatura (Dillon, 1989; Stanford *et al.*, 1997). Pode-se inferir então que, o sinal forte apresentado em 1704 cm^{-1}, é consequência da sobreposição de sinais de diferentes espécies de carbonilas (Zhang *et al.*, 2007).

Outros sinais característicos que aparecem no espectro são de deformação de N-H em 1519 cm^{-1}, estiramento C-O de éster aromático em 1216 e 1064 cm^{-1} e deformação de grupos C-H de anel aromático, na região de 600 a 800 cm^{-1} (Pavia *et al.*, 1996).

A presença de sinal em 2258 cm^{-1} está associada a isocianato residual no sistema. A presença de MDI não consumido já era esperada, já que, para esta formulação, foi utilizado

excesso de isocianato (I_{NCO} = 1,10) (Pavia *et al.*, 1996; Corcuera *et al.*, 2010). As principais bandas são apresentadas na Tabela 31.

Os espectros das espumas reforçadas com CCA são apresentados na Figura 60 (ampliados). Observa-se que não há deslocamento de bandas características, como carbonilas, em função da adição de carga. Isto indica não haver interações químicas entre a carga e a matriz polimérica. Este fato já era esperado, devido à ausência de grupamentos capazes de realizar interações, ainda que fracas, com a matriz poliuretânica, conforme observado nos resultados de caracterização das CCA (capítulo 3, seção 3.3).

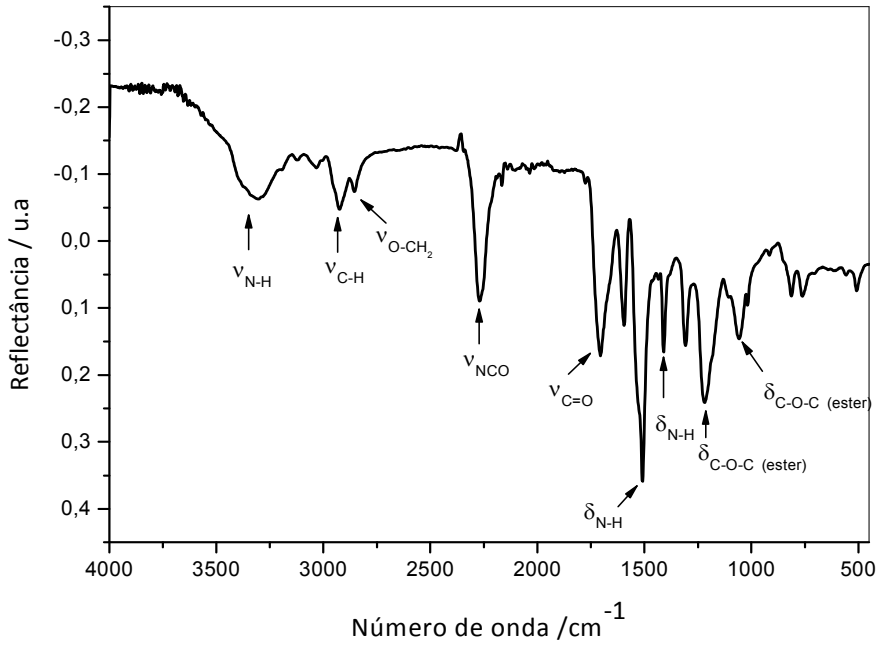


Figura 59: Espectroscopia na região do infravermelho para ERPU matriz, formulação FT.

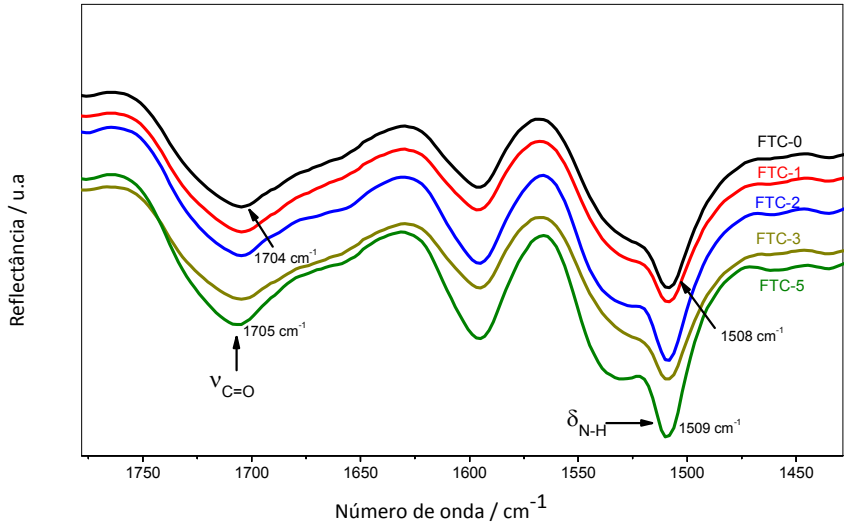


Figura 60: Espectroscopia na região do infravermelho para ERPU série FTC: ampliação entre 2000 e 1400 cm^{-1}.

Tabela 31: Principais bandas de absorção características para a ERPU (espuma matriz sem carga, derivada de poliol de tungue).

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3297	N-H estiramento
2923	C-H estiramento
2854	O-CH_2 estiramento
2258	NCO estiramento
1704	C=O estiramento
1510	N-H deformação
1411	CH_3 deformação
1220 e 1058	C-O-C deformação de éster

5.2 - Termogravimetria

Assim como para as ERPU com poliol ricinoleico (formulações F5E e F5G), a análise térmica foi utilizada para avaliar a distribuição da carga pelo polímero e para verificar o comportamento térmico dos materiais poliuretânicos em função da adição das CCA. As curvas termogravimétricas (Figura 61) são bastante similares para todas as amostras, devido às reduzidas quantidades de cinzas utilizadas para o preparo das amostras reforçadas. Porém, algumas diferenças podem ser observadas. Para todas as amostras, há duas etapas de degradação térmica, que são relacionadas à decomposição do poliuretano, que é descrito na literatura como um processo complexo, que é resultado de diferentes fenômenos químicos e físicos, conforme comentado anteriormente neste trabalho (capítulo 4) (Corcuera *et al.*, 2010).

Para as espumas a partir de poliol de tungue observa-se que a primeira etapa de degradação apresenta dois máximos de velocidade de degradação, mais evidentes nas curvas termogravimétricas derivadas (Figura 62). Estes picos podem ser atribuídos à degradação de seguimentos rígidos, derivados da reação entre as hidroxilas do poliol e do etilenoglicol com os gurpos isocianatos, conforme indicado na literatura (Corcuera *et al.*, 2010). No segundo estágio é possível observar outras perdas de massa, em temperaturas mais altas, que podem ser atribuídos à degradação de ureias substituídas e outros materiais termicamente estáveis (Duquesne *et al.*, 2001; Berta *et al.*, 2006; Corcuera *et al.*, 2010).

A Tabela 32 reporta as temperaturas "onset" de decomposição e os resíduos formados, para a série FT. Nota-se que as temperaturas iniciais de degradação são bastante similares para todas as amostras, com uma diferença um pouco mais pronunciada para FTC-5. As amostras produzidas com essa concentração são menos homogêneas, em relação àquelas produzidas com menores quantidades de carga, devido à alta viscosidade do

sistema, em função da adição de 5% de CCA. Assim, esta amostra apresenta valores levemente menores de resistência à degradação térmica. Apesar de a espuma sem carga apresentar um valor de resíduo diferente de zero (3,74 mg experimental versus 0 mg esperado – degradação total do polímero), um efeito sinérgico pode ser detectado, pois os resíduos para as amostras com carga são maiores que os esperados, de acordo com cálculos teóricos (cálculos realizados de acordo com indicado no, capítulo 4, páginas 75 e 76). Este comportamento pode ser atribuído ao efeito de barreira da carga inorgânica, que retarda o escape de compostos voláteis e a difusão de oxigênio, levando a uma quantidade de resíduo maior que o esperado. Este efeito já foi observado em outros estudos, descritos na literatura (Semenzato *et al.*, 2009). A Tabela 32 mostra claramente a dependência do resíduo da análise térmica com a quantidade de cinzas acrescentada à formulação da espuma (relação linear), que é um indicativo de boa distribuição da carga pela matriz polimérica.

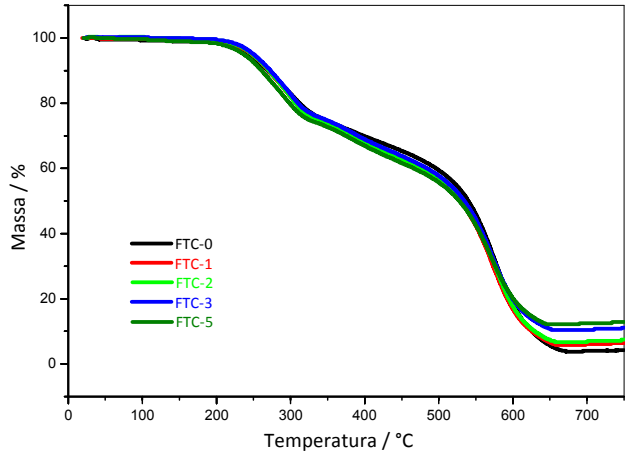


Figura 61: Curvas TG para a série de ERPU da formulação FTC.

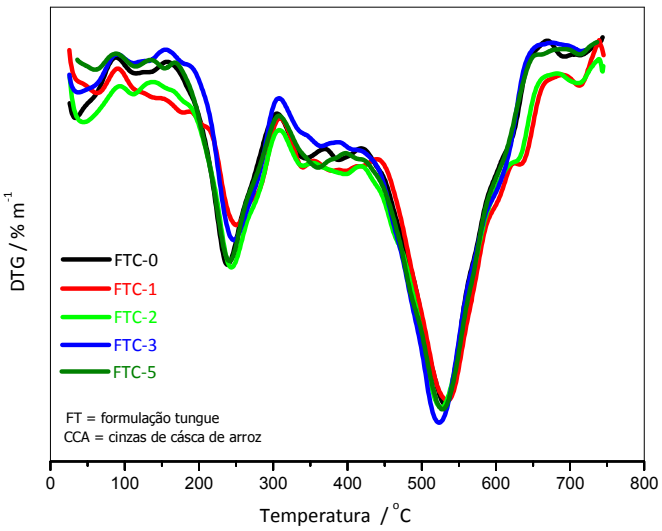


Figura 62: Curvas DTG para a série de ERPU da formulação FTC.

Tabela 32: Valores para os resíduos da análise térmica (teórico/experimental) e temperaturas correspondentes ao início da degradação térmica e a 5% de perda de massa, para ERPU e compósitos com CCA (série FT)

% de CCA	Temperatura inicial de decomposição térmica (°C)	Temperatura em 5% de perda de massa (°C)	Resíduo (mg) experimental / teórico
0	228	245	3,74 / 0
1	231	249	6,03 / 4,69
2	229	249	8,40 / 5,63
3	227	250	11,55 / 6,54
5	224	238	14,12 / 8,32

5.3 - Propriedades de Retardância de Chamas: DTA e Teste de Propagação de Chamas

As curvas DTA para a ERPU formulação FT e os compósitos produzidos com cinzas de casca de arroz (CCA) são apresentados na Figura 63.

Assim como para as amostras de ERPU de matéria prima ricinoleica, também para as espumas derivadas de óleo de tungue, as curvas DTA foram utilizadas para uma avaliação do potencial das CCA como retardante de chamas, quando incorporadas a espumas rígidas de poliuretano. Devido à pequena quantidade de cinzas incorporadas à formulação, as diferenças nos eventos registrados na análise por DTA não são muito pronunciadas. Porém, nota-se um leve alargamento dos primeiros eventos de degradação da espuma sem carga, em relação àquelas preenchidas com CCA. Conforme discutido no capítulo 4, o estreitamento dos eventos da DTA pode se relacionar à ação do rejeito como um agente que dificulta a queima, formando uma camada protetora na superfície do polímero, diminuindo a difusão gasosa e tornando mais lento o processo de queima (Sant'anna, 2008).

Para verificar o potencial de retardância de chamas, foi feito um teste de propagação de chamas horizontal, com base na norma NBR 9178-03. Os resultados, para o tempo de extinção da chama, estão registrados na Tabela 33.

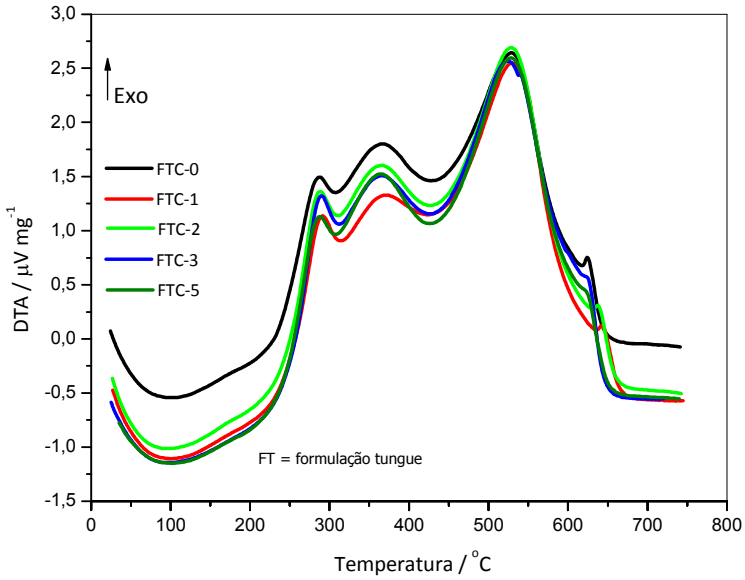


Figura 63: Curvas DTA para as amostras de ERPU série FT.

Tabela 33: Tempos de propagação de chama para as amostras de ERPU com 0 e 5% de CCA.

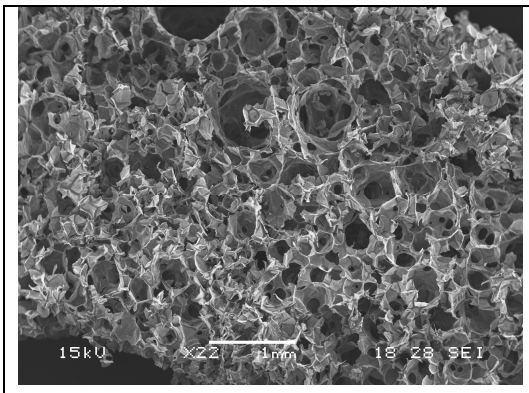
Amostra/Carga (%)	% CCA	Tempos médios de extinção da chama (s)
FTC-0	0	71
FTC-5	5	50

Os resultados para a queima das amostras ERPU e compósito com 5% de CCA mostram uma diminuição considerável no valor de extinção da chama, em relação ao tempo para a amostra sem carga. Uma auto-extinção mais rápida da chama, em função da adição de CCA, indica uma influência positiva da carga, mostrando que o compósito é menos suscetível à queima, quando comparado à espuma sem carga, conforme já discutido neste trabalho.

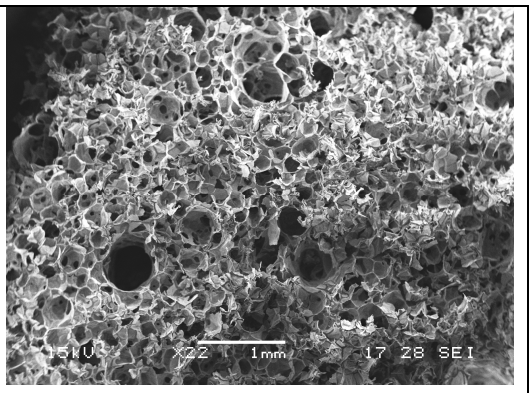
5.4 – Caracterização Morfológica

A Figura 64 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as espumas formuladas com poliol derivado de óleo de tungue (ERPU série FT) e seus compósitos com cinzas de casca de arroz (CCA). Verifica-se que as espumas apresentam alta porcentagem de células fechadas e não há orientações preferenciais celulares, para a amostra sem carga (Figura 64 A), e a distribuição de tamanhos é mais uniforme, quando comparados às espumas com carga (Figura 64 B-E). As espumas com carga não apresentam orientações preferenciais pronunciadas. Entretanto, devido ao aumento da viscosidade do sistema, em função da adição das cinzas, a expansão do polímero foi parcialmente

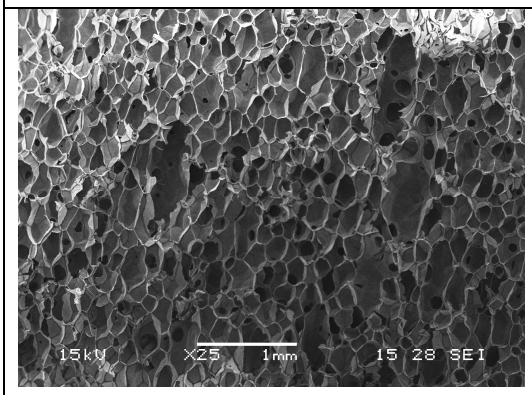
prejudicada, causando a formação de células com estruturas distorcidas e maior distribuição de tamanho de células (tamanhos menos uniformes), quando comparadas à espuma sem carga. Este efeito aumenta com o aumento das quantidades de carga, já que as partículas de cinza são grandes o suficiente para interferir no desenvolvimento das células. Mesmo sendo utilizadas partículas menores que 150 µm, elas são grandes o suficiente para perturbar o crescimento polimérico. Como já citado neste trabalho (Madaleno *et al.*, 2013), as partículas de carga agem nos sítios de nucleação para formação de células, e como um grande número de núcleos se forma ao mesmo tempo, há menos gás disponível para o crescimento e isso pode levar a um decréscimo nos tamanhos de célula. Como as concentrações de carga foram mantidas baixas, algumas regiões da espuma permaneceram sem carga, e assim, as células formadas nestes sítios são diferentes daquelas "nucleadas" em regiões com partículas inorgânicas. A Figura 64 F indica que as partículas de carga se localizam tanto dentro como fora das células, afetando a estrutura celular e, em alguma extensão, contribuindo para a abertura e ruptura das células (Stefani *et al.*, 2006).



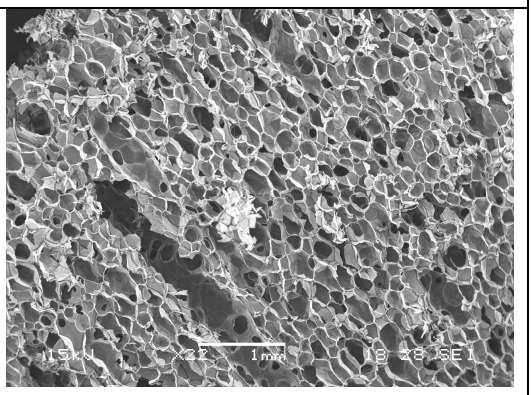
FTC-0 (0% CCA) (A)



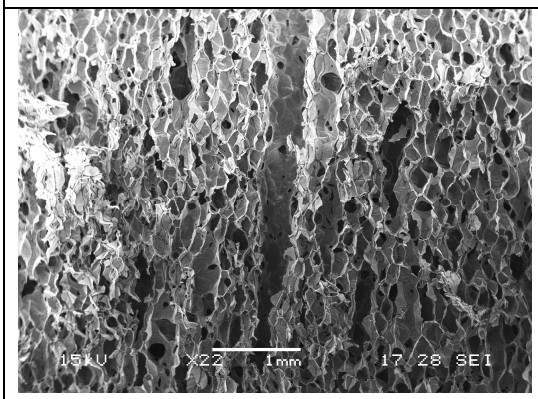
FTC-1 (1% CCA) (B)



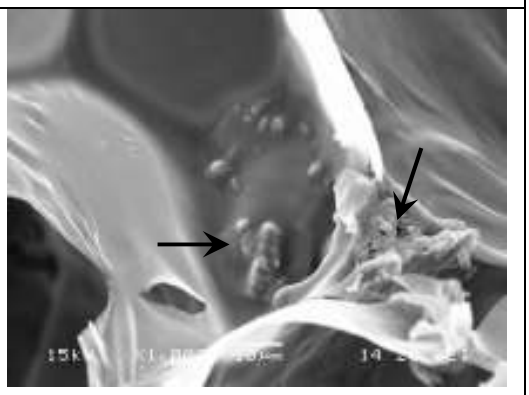
FTC-2 (2% CCA) (C)



FTC-3 (3% CCA) (D)



FTC-5 (5% CCA) (E)



FTC-3 (3% CCA) (F)

Figura 64: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as ERPU, formulação FT, em função da concentração de CCA (A-E); localização das partículas inorgânicas nas células (F). Aumentos 22X (A, B, D, E), 25X (C) e 1000X (F).
(As setas indicam a presença da carga no interior das células e entre as células da espuma)

5.5 - Densidade Aparente e Condutividade Térmica

A Tabela 34 apresenta os valores de densidade, tamanho médio de célula e condutividade térmica, para espumas derivadas de poliol de tungue, com e sem carga. Fica claro que a densidade das espumas decresce com o aumento da concentração de CCA.

Em geral, a densidade de espumas depende da massa de polímero expandido, que por sua vez depende, entre outros fatores, das quantidades de agente de expansão utilizadas. Entretanto, conforme já discutido anteriormente, a incorporação de cargas afeta a densidade, devido à interferência das partículas no processo de nucleação. A quantidade de microbolhas formadas na mistura, durante a agitação mecânica, associado à presença de um surfactante, controla e determina o número e a regularidade das células da espuma. Mesmo pequenas quantidades de partículas alteram a nucleação e podem levar, ainda, à formação de células mais distorcidas e paredes celulares mais frágeis. A alteração nos tamanhos de célula tem como consequência a alteração nos valores de densidade do polímero. Por isso, os valores de densidade para as espumas FT apresentam tendência de decréscimo, com o aumento das quantidades de cinza de casca de arroz (Oertel, 1994; Thirumal *et al.*, 2010).

Tabela 34: Valores de tamanho médio de célula, densidade e condutividade térmica para ERPU, formulação FT (a partir de poliol derivado de tungue).

Amostras	CCA (%)	TMC* (µm)	Densidade (kg m^{-3})	Condutividade Térmica (W $m\ ^{o}C^{-1}$)
FTC-0	0	179	77 ± 1	0,0441
FTC-1	1	182	77 ± 2	0,0446
FTC-3	2	203	65 ± 1	0,0501
FTC-4	3	277	53 ± 2	0,0507
FTC-5	5	232	56 ± 3	0,0491

*TMC: tamanho médio de célula

A condutividade térmica é uma das principais propriedades que determina a aplicação de ERPU, e os valores desta propriedade estão intimamente relacionados com a morfologia das células e densidade das espumas. Conforme já mencionado no Capítulo 4 deste texto, a condutividade total de uma espuma consiste de quatro processos de transferência de calor: por condução a partir da fase sólida, por condução da fase gasosa, por convecção e por radiação, sendo mais significativas as conduções a partir da fase gasosa e por radiação. Este último processo está diretamente relacionado ao tamanho de células

Observa-se na Tabela 34 que os valores de condutividade térmica tendem a crescer em função do aumento da quantidade de carga. Este fato está relacionado ao aumento dos

tamanhos médios de célula e à queda da densidade, que influenciam diretamente na transferência de calor por radiação.

Porém, conforme mostrado nas imagens de MEV, com o aumento das porcentagens de carga, observa-se um aumento nas quantidades de células rompidas. Um número maior de células abertas ou rompidas provoca a saída do CO_2, que é o agente de expansão utilizado nesta formulação, e a consequente entrada de ar. Este último apresenta valor de condutividade mais alto que CO_2 (24 mW $m.K^{-1}$ para o ar; 15 mW $m.K^{-1}$ para CO_2) (Oertel, 1994), causando aumento no valor de condutividade do material celular. Além disso, a presença crescente de material inorgânico condutor favorece o aumento nos valores de condutividade. Assim, os aumentos nos valores de condutividade térmica, para as ERPU da série FT, estão relacionados ao aumento dos tamanhos de célula, com a diminuição da densidade e com o aumento da quantidade de carga inorgânica. Modesti e colaboradores atribuíram o aumento da condutividade térmica de espumas, carregadas com grafite expandido e fósforo, à alta viscosidade da formulação, quando comparada com espumas sem carga (Modesti *et al.*, 2002). Badri e colaboradores observaram comportamento semelhante, em formulações de espumas rígidas a partir de óleo de palma, reforçadas com rejeitos de fibras celulósicas. A alta viscosidade provocou dificuldades na expansão do polímero e a presença das cargas facilitou o rompimento celular (Badri *et al.*, 2005). Mosiewicki e colaboradores relataram a perda da propriedade de isolamento térmico de ERPU baseadas em óleo de rícino, em função da adição de farinha de madeira como carga e relacionaram este comportamento ao relativo aumento de cargas, que provocou o aparecimento de maior quantidade de células rompidas (Mosiewicki *et al.*, 2009b).

5.6 – Propriedades Mecânicas e Análise Dinâmico-Mecânica

As propriedades mecânicas das ERPU derivadas de poliol de tungue foram avaliadas através de ensaios mecânicos de compressão, dos quais foram extraídos os valores de módulo de compressão e tensão a 10% de deformação, listados na Tabela 35. As curvas de tensão em função da deformação, para as ERPU FT são apresentadas na Figura 65. Assim como ocorreu para as ERPU de formulação ricinoleica, observa-se a diminuição dos valores de tensão a 10% de deformação e módulo, em função da adição de carga, evidenciando uma perda de propriedades mecânicas. Como mostrado nas imagens de MEV, o número de células distorcidas e rompidas aumenta, com o aumento da porcentagem de carga, provavelmente devido ao aumento da viscosidade do sistema, que prejudica a expansão do polímero. Porém, no caso das cinzas de casca de arroz, ricas em SiO_2 (conforme caracterização, capítulo 3), não são esperadas interações da carga com o polímero e reações químicas destas com MDI, já que esta não apresenta grupamentos químicos que possam

reagir com a fonte de grupos isocianato (como OHs por exemplo) e alterar a estequiometria da reação, formando paredes poliméricas mais finas. Portanto, atribui-se os defeitos estruturais surgidos em função da adição da CCA à alta viscosidade do sistema. Este comportamento tem sido relatado na literatura científica para outros tipos de espumas. Guan e Hana reportaram que espumas apresentam melhor desempenho mecânico quando apresentam células uniformes, de formato hexagonal/pentagonal e fechadas em sua maioria (Guan e Hanna, 2004). Verdejo e colaboradores relataram o impacto negativo da adição de nanotubos de carbono (NCs) nas propriedades mecânicas de espumas de PU, devido à alteração na microestrutura do material (Verdejo *et al.*, 2009).

Tabela 35: Módulo de compressão e densidades para as ERPU, formulação FT.

Amostra ERPU	% CCA	Densidade (kg m^{-3})	Tensão a 10% de deformação (kPa)	Módulo de compressão (kPa)
FTC-0	0	77 ± 1	2,7	62,7
FTC-1	1	77 ± 2	2,7	54,5
FTC-2	2	65 ± 1	2,5	55,8
FTC-3	3	53 ± 2	2,3	34,9
FTC-5	5	56 ± 3	2,0	40,8

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi utilizada na tentativa de se atribuir valores às transições vítreas das amostras, que não foram detectadas pela análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os materiais obtidos a partir de poliol derivado de óleo de tungue apresentaram uma "flexibilidade" que permitiu que fossem submetidos à oscilação ressonante e uma rampa de temperatura. Uma variação na resposta a estas oscilações, em função do aumento da temperatura, pode ser atribuída a transições das cadeias poliméricas, entre elas a Tg. Estas respostas são apresentadas em duas componentes: o módulo de armazenamento (componente elástica) e o módulo de perda (componente viscosa).

O comportamento dinâmico-mecânico das ERPU FT é apresentado na Figura 66 e Figura 67 (módulos de armazenamento e perda, respectivamente). Observa-se nestas Figuras que as transições ocorrem em uma faixa ampla de temperatura, o que indica que diferentes mecanismos de relaxação estão envolvidos. Entre eles, citam-se as transições de seguimentos rígidos e flexíveis, oriundos da variada composição do polímero, obtido a partir do etilenoglicol (extensor) e dos diferentes compostos que formam o poliol derivado de óleo de tungue. Há uma alteração do módulo de armazenamento em função do aumento da

quantidade de CCA, o que está de acordo com o observado nas análises mecânicas (perdas nos valores de módulo de compressão). O comportamento dinâmico-mecânico das ERPU da formulação FT é bastante complexo, principalmente devido à heterogeneidade dos precursores (poliol derivado de óleo de tungue de alta funcionalidade e grande distribuição de massas moleculares, etilenoglicol, MDI polimérico), problemas no processamento devido à alta viscosidade do sistema e aglomeração de partículas. Além disso, sabe-se que, aplicando-se variação de temperatura, juntamente à deformação fixa, tanto as transições quanto defeitos podem aparecer com alta intensidade.

Os resultados encontrados para as ERPU FT estão em concordância com aqueles comentados por Petrovic e Mosiewicki e colaboradores (Petrovic, 2008; Mosiewicki *et al.*, 2012): as transições muito amplas, observadas em polímeros altamente entrecruzados, são consequência da complexidade química dos polióis vegetais utilizados. De fato, o poliol oriundo de óleo de tungue é uma ampla mistura de diferentes ácidos graxos e glicerídeos. Assim, as transições vítreas das regiões poliméricas com baixa, média e alta densidade de entrecruzamentos aparecem superpostas, propiciando a ampla transição observada na análise dinâmico-mecânica.

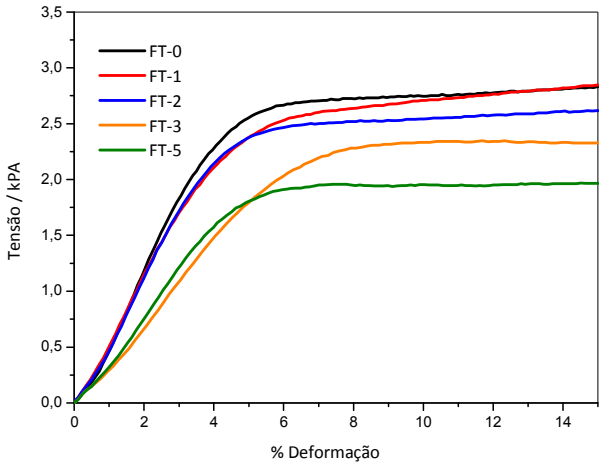


Figura 65: Curvas de tensão em função da deformação para as ERPU, formulação FT.

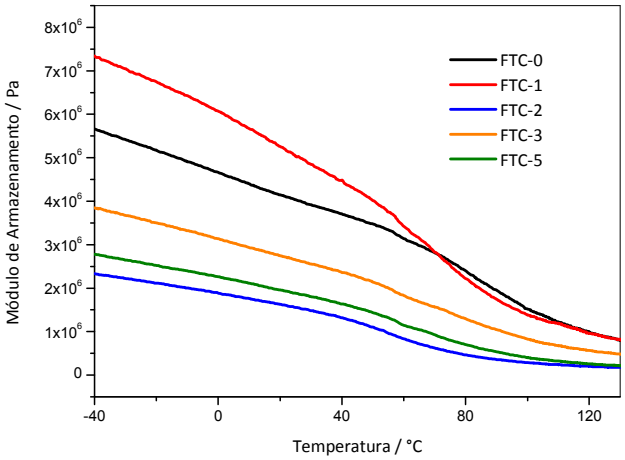


Figura 66: Módulo de armazenamento em função da temperatura para ERPU, formulação FT.

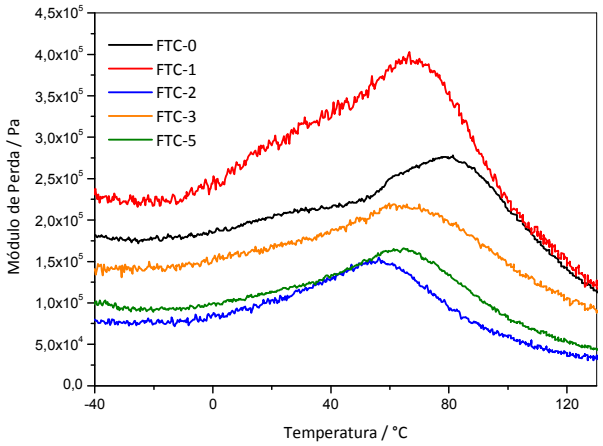


Figura 67: Módulo de perda em função da temperatura para ERPU, formulação FT.

6 – Conclusões

Neste trabalho foram sintetizadas e caracterizadas espumas rígidas de poliuretano (ERPU) e compósitos, com alta porcentagem de compostos de origem renovável. Os polímeros foram sintetizados utilizando-se polióis de origem vegetal, e foram incorporadas às formulações diferentes quantidades de cargas inorgânicas, oriundas de rejeitos industriais, com o objetivo de avaliar o comportamento destes rejeitos como carga e retardante de chamas para as ERPU.

As primeiras formulações apresentadas foram desenvolvidas partindo-se de um poliol derivado do óleo de rícino. Este óleo foi obtido da mamona (*Ricinus communis*) e esterificado, com o intuito de adequá-lo para a produção de ERPU. Utilizando este poliol como reagente, foram produzidas duas formulações: a F5E, que utilizou etilenoglicol como extensor de cadeia e a F5G, que utilizou glicerol como agente reticulador. Nestas duas formulações, foi adicionado um resíduo sólido, denominado neste trabalho de P3, para avaliar seu comportamento como carga e retardante de chamas para as espumas. Este material sólido é um rejeito do processo Bayer de produção da alumina. O rejeito P3 foi caracterizado por técnicas analíticas, entre elas FTIR, difração de raios X, MEV, análise por microssonda EDS e análise térmica. As análises mostraram que a maior parte de composição do rejeito é de uma mistura de Al_2O_3 (70%) e $Al(OH)_3$ (30%). Devido à sua composição química, este material apresentou grande potencial como retardante de chamas em ERPU, já que a alumina é um retardante de chamas bastante conhecido e de comprovada eficiência. As semelhanças encontradas para o sistema AlAl (preparado em laboratório, contendo 70% de Al_2O_3 e 30% de $Al(OH)_3$, ambos P.A.) e o Rejeito P3, em várias etapas deste trabalho, corroboram com a proposta de composição química do rejeito do processo Bayer: uma mistura de alumina e hidróxido de alumínio, na proporção 70 %:30 %.

Com o rejeito caracterizado, foram então sintetizados e caracterizados compósitos de ERPU com rejeito P3, tanto para F5E quanto para F5G. Para fins de comparação com os resultados das espumas com rejeito, foram sintetizados compósitos com a mistura AlAl e com alumina pura (Al_2O_3, P.A.), para ambas as formulações.

A terceira formulação desenvolvida neste trabalho foi obtida a partir de um poliol derivado do óleo de tungue, uma planta de origem asiática, cultivada no sul do Brasil e no norte da Argentina. A estas formulações, que foram denominadas neste trabalho de série FT, foram adicionadas cinzas de casca de arroz (CCA), um rejeito rico em SiO_2, oriundo da indústria de beneficiamento de arroz.

Para as três formulações (F5E, F5G e FTC), os resultados obtidos para os resíduos de termogravimetria indicaram uma boa distribuição das cargas na matriz polimérica. Assim como as CCAs, o rejeito P3 se dispersou bem no material e não apresentou migração para a

superfície do polímero, comportamento adequado para um material que será utilizado como retardante de chama e carga inorgânica. Observou-se também, por análise térmica diferencial (DTA), uma leve alteração nos eventos de decomposição térmica dos compósitos, em função da adição de rejeito P3 (para as formulações F5E e F5G) e CCA (para formulação FT). Este fato indica a influência dos rejeitos no processo de decomposição térmica das espumas e que este apresenta potencial para atuar como retardante de chamas para polímeros. Testes de propagação de chamas para as três formulações revelaram que as cargas atuam como retardantes de chama pois, para as amostras testadas, as chamas foram extintas em tempos bastante menores nas amostras com carga, em relação às amostras sem carga. Estes resultados apontam um ganho significativo das amostras no que se refere à retardância de chamas.

Em relação aos ensaios mecânicos para as formulações F5E e F5G, estes revelaram uma perda de resistência mecânica para os compósitos sintetizados com o Rejeito P3 e com a mistura AlAl, em comparação com as ERPU sem carga. Este fato pode estar relacionado com alguns fatores, entre eles:

- a alteração da densidade dos materiais em função da adição de cargas inorgânicas;
- ao desequilíbrio estequiométrico da reação, em função da retirada de MDI por grupos funcionais de algumas das cargas hidroxiladas;
- a falta de interface efetiva entre partículas de carga e polímero;
- a influência da carga entre as camadas poliméricas, alterando a rigidez do polímero.

Para as amostras FT, as análises mecânicas também mostraram diminuição nos valores de módulo de compressão, indicando perdas de rigidez e, consequentemente, perdas de propriedades mecânicas. A análise dinâmico-mecânica realizada mostrou uma alteração nos valores das transições vítreas, indicadas pelas variações nos módulos de perda e de armazenamento, comportamento que vai de encontro ao observado na análise mecânica. Transições em amplas faixas de temperatura sugerem a sobreposição de sinais de diferentes regiões do polímero contendo densidades de entrecruzamentos distintos, resultados estes que estão relacionados à complexidade do poliol utilizado como reagente.

No que se refere às propriedades de condutividade térmica, as três formulações apresentaram pequenos aumentos na condutividade. No entanto, as perdas de propriedade de isolamento dos compósitos com máximos de porcentagem de carga, em relação às ERPU sem carga, são da ordem de 10%. Ou seja, os compósitos, mesmo apresentando certa perda, ainda possuem propriedades consideráveis.

Entretanto, apesar das perdas em propriedades mecânicas, ainda assim os compósitos obtidos estão dentro das características necessárias para aplicações das espumas rígidas de poliuretano como, por exemplo, isolamento térmico na construção civil. Com a incorporação das cargas, os compósitos continuaram com potencial de isolamento térmico considerável e obtiveram um incremento bastante significativo na propriedade de

retardância de chamas, conforme os resultados dos testes horizontais de chama. Estas características são fundamentais para aplicação destes materiais como recheio de paredes e telhas para galpões e residências, que necessitam incrementar o isolamento térmico e reduzir as possibilidades de propagação de um incêndio.

As propostas para a confecção das ERPU, para as formulações a partir de óleo de rícino e óleo de tungue, se mostraram adequadas, pois foram obtidos materiais com boas propriedades, quando comparadas a informações obtidas da literatura científica utilizada. Os polióis, oriundos de matéria prima renovável, apresentaram-se como boas alternativas a materiais oriundos de matéria prima petroquímica. A adequação e os ajustes da formulação permitiram a obtenção de espumas de boa qualidade e com boa estabilidade dimensional. Ressalta-se também que, em relação às espumas FTC, não se encontram outros registros na literatura científica de ERPU sintetizadas a partir de polióis de óleo de tungue modificado, até o presente momento. Para este tipo de poliol, esta é uma proposta inédita.

Destaca-se que os polímeros obtidos aqui foram produzidos com polióis de origem vegetal, materiais de fontes renováveis, que é um fato extremamente relevante, pois substitui o uso de matérias primas de origem petroquímica. Além disso, o rejeito do processo Bayer de produção de alumina (rejeito P3) e as cinzas de casca de arroz (CCA) se mostram materiais com bom potencial para retardantes de chamas e cargas inorgânicas. A utilização dos rejeitos citados pode, além de diminuir os custos da produção de compósitos (por serem materiais reaproveitados), minimizar o problema ambiental causado pelo acúmulo e exposição deste sólido nos pátios das indústrias.

Apesar das melhoras significativas nas propriedades de retardância de chamas, obtidas devido à incorporação dos resíduos inorgânicos, observa-se a necessidade de ações para que sejam diminuídas as perdas de propriedades mecânicas dos compósitos, a fim de se ampliar o leque de aplicações destes. Para isso, como perspectiva futura e continuidade do estudo desta tese, pretende-se realizar modificações superficiais do rejeito P3, para que haja formação de interface covalente polímero-carga e, assim, buscar uma melhora nos resultados de análise mecânica, em relação aos resultados apresentados neste trabalho.

7 – Referências Bibliográficas

AKIYOSHI, M. M.; SILVA, M. G. D.; SILVA, A. P. D.; PANDOLFELLI, V. C. **A influência simultânea do teor de alumina, da porosidade total e da temperatura na condutividade térmica de refratários sílico-aluminosos e aluminosos**. *Cerâmica*, v. 47, p. 163-169, 2001.

ALONSO, M. V.; AUAD, M. L.; NUTT, S. **Short-fiber-reinforced epoxy foams**. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 37, n. 11, p. 1952-1960, 2006.

ARANGUREN, M. I.; BORRAJO, J.; WILLIAMS, R. J. J. **Study of the Formation of Shell Sand Parts Used in the Shell Molding Process**. *Sampe Journal*, v. 20, n. 3, p. 18-23, 1984.

ASHIDA, K. **Polyurethane and related foams. Chemisty and Technology**. Boca Raton: CRC Press Editions, 2007.

ÁVILA, D. T.; SILVA, S. D. A.; AIRES, R. F.; ÁVILA, T. T. A.; EICHOLZ, E. D.; VERISSIMO, M. A. A. **Potencialidades da cultura do tungue (*Aleurites fordii*) no Rio Grande do Sul**. 2010. Disponível em:<http://www.alice.cnptia.embrapa.br/handle/doc/534125>. Acesso em: 16/10/2012.

AYSWARYA, E. P.; VIDYA FRANCIS, K. F.; RENJU, V. S.; THACHIL, E. T. **Rice husk ash – A valuable reinforcement for high density polyethylene**. *Materials & Design*, v. 41, n. 0, p. 1-7, 2012.

BADRI, K. H.; OTHMAN, Z. B.; RAZALI, I. M. **Mechanical Properties of Poyurethane Composites From Oil Palm Resources**. *Iranian Polymer Journal*, v. 14, n. 5, p. 441-448, 2005.

BAYER, K. J. **Process of Making Alumina. Patente n° 515.895.** Rússia, 1894.

BERTA, M.; LINDSAY, C.; PANS, G.; CAMINO, G. **Effect of chemical structure on combustion and thermal behaviour of polyurethane elastomer layered silicate nanocomposites**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 5, p. 1179-1191, 2006.

BHUYAN, S.; SUNDARARAJAN, S.; ANDJELKOVIC, D.; LAROCK, R. **Effect of crosslinking on tribological behavior of tung oil-based polymers**. *Tribology International*, v. 43, n. 4, p. 831-837, 2010.

BIEDERMANN, A.; KUDOKE, C.; MERTEN, A.; MINOGUE, E.; ROTERMUND, U.; EBERT, H.-P.; HEINEMANN, U.; FRICKE, J.; SEIFERT, H. **Analysis of Heat Transfer Mechanisms in Polyurethane Rigid Foam**. *Journal of Cellular Plastics*, v. 37, n. 6, p. 467-483, 2001.

BOMFIM, M. A. D.; FERNANDES, M. F.; OLIVEIRA, L. S. **Viabilidade dos co-produtos do biodiesel na alimentação de ruminantes: mitos e realidades**. 2008. Disponível em:<http://www.alice.cnptia.embrapa.br/handle/doc/534125>. Acesso em: 14/10/2012.

CANEVAROLO JR., S. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007.

CANGEMI, J. M. **Biodegradação de Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona**. (2006). Tese, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

CAO, X.; LEE, L. J.; WIDYA, T.; MACOSKO, C. **Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties**. *Polymer*, v. 46, n. 3, p. 775-783, 2005.

CATETO, C. A. B. **Lignin-Based Polyurethanes: Synthesis, Characterisation and Applications**. (2008). Tese, Ecole Internationale du Papier, de la Communication Imprimée et des Biomatériaux de l´Institut Polytechnique de Grenoble (PAGORA-INP) and Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2008.

CHATTOPADHYAY, D. K.; WEBSTER, D. C. **Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes**. *Progress in Polymer Science*, v. 34, n. 10, p. 1068-1133, 2009.

CHAUDHARY, D. S.; JOLLANDS, M. C.; CSER, F. **Understanding rice hull ash as fillers in polymers: A review**. *Silicon Chemistry*, v. 1, n. 4, p. 281-289, 2002.

CHAVES, M. R. A. **Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz, com capacidade adsorvente de íons metálicos**. (2008). Tese, USP, São Paulo, 2008.

CHEN, Y.; WANG, Q. **Preparation, properties and characterizations of halogen-free nitrogen–phosphorous flame-retarded glass fiber reinforced polyamide 6 composite**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 9, p. 2003-2013, 2006.

CHUAYJULJIT, S.; MAUNGCHAREON, A.; SARAVARI, O. **Preparation and Properties of Palm Oil-Based Rigid Polyurethane Nanocomposite Foams**. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 29, n. 2, p. 218-225, 2010.

COLEMAN, M. M.; LEE, K. H.; SKROVANEK, D. J.; PAINTER, P. C. **Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane**. *Macromolecules*, v. 19, n. 8, p. 2149-2157, 1986.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. D. O.; OLIVEIRA, W. D. **Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático**. *Quimica Nova*, v. 25, p. 490-498, 2002.

CORCUERA, M. A.; RUEDA, L.; FERNANDEZ D'ARLAS, B.; ARBELAIZ, A.; MARIETA, C.; MONDRAGON, I.; ECEIZA, A. **Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 11, p. 2175-2184, 2010.

DE MELLO, D.; PEZZIN, S. H.; AMICO, S. C. **The effect of post-consumer PET particles on the performance of flexible polyurethane foams**. *Polymer Testing*, v. 28, n. 7, p. 702-708, 2009.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. **Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica**. *Quimica Nova*, v. 24, p. 778-782, 2001.

DILLON, J. G. **Infrared Spectroscopic Atlas of Polyurethanes**. Lancaster PA, 1989.

DUQUESNE, S.; LE BRAS, M.; BOURBIGOT, S.; DELOBEL, R.; CAMINO, G.; ELING, B.; LINDSAY, C.; ROELS, T. **Thermal degradation of polyurethane and polyurethane/expandable graphite coatings**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 74, n. 3, p. 493-499, 2001.

EAVES, D. **Handbook of Polymer**. Shawbury: Rapra Technology Limited 2004.

FEYZ, E.; JAHANI, Y.; ESFANDEH, M. **Effect of a nanoclay/triphenyl phosphate hybrid system on the fire retardancy of polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene blend**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 120, n. 6, p. 3435-3442, 2011.

FU, M.; QU, B. **Synergistic flame retardant mechanism of fumed silica in ethylene-vinyl acetate/magnesium hydroxide blends**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 85, n. 1, p. 633-639, 2004.

GONÇALVES, J. F. **Rejeito Industrial da Fabricação de Alumina: Estudos de Adsorção e Reciclagem**. (2003). Dissertação, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

GU, R.; SAIN, M. M.; KONAR, S. K. **A feasibility study of polyurethane composite foam with added hardwood pulp**. *Industrial Crops and Products*, v. 42, n. 0, p. 273-279, 2013.

GUAN, J.; HANNA, M. A. **Functional properties of extruded foam composites of starch acetate and corn cob fiber**. *Industrial Crops and Products*, v. 19, n. 3, p. 255-269, 2004.

HABLOT, E.; ZHENG, D.; BOUQUEY, M.; AVÉROUS, L. **Polyurethanes Based on Castor Oil: Kinetics, Chemical, Mechanical and Thermal Properties**. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 293, n. 11, p. 922-929, 2008.

HARIKRISHNAN, G.; PATRO, T. U.; KHAKHAR, D. V. **Polyurethane Foam−Clay Nanocomposites: Nanoclays as Cell Openers**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 21, p. 7126-7134, 2006.

HATAKEYEMA, H.; TANAMACHI, N.; MATSUMURA, H.; HIROSE, S.; HATAKEYAMA, T. **Bio-based polyurethane composite foams with inorganic fillers studied by thermogravimetry**. *Thermochimica Acta*, v. 431, n. 1-2, p. 155-160, 2005.

HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K.; GROCOTT, S. C. **The surface chemistry of Bayer process solids: a review**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 146, n. 1–3, p. 359-374, 1999.

IONESCU, M. **Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes**. Shawbury: Rapra Technology, 2005.

JAVNI, I.; ZHANG, W.; KARAJKOV, V.; PETROVIC, Z. S.; DIVJAKOVIC, V. **Effect of Nano-and Micro-Silica Fillers on Polyurethane Foam Properties**. *Journal of Cellular Plastics*, v. 38, n. 3, p. 229-239, 2002.

JIAO, C.-M.; CHEN, X.-L. **Influence of fumed silica on the flame-retardant properties of ethylene vinyl acetate/aluminum hydroxide composites**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 120, n. 3, p. 1285-1289, 2011.

JOHNSON, M.; SHIVKUMAR, S. **Filamentous green algae additions to isocyanate based foams**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 93, n. 5, p. 2469-2477, 2004.

KASHIWAGI, T.; GILMAN, J. W.; BUTLER, K. M.; HARRIS, R. H.; SHIELDS, J. R.; ASANO, A. **Flame retardant mechanism of silica gel/silica**. *Fire and Materials*, v. 24, n. 6, p. 277-289, 2000.

KIM, S. H.; PARK, H. C.; JEONG, H. M.; KIM, B. K. **Glass fiber reinforced rigid polyurethane foams**. *Journal of Materials Science*, v. 45, n. 10, p. 2675-2680, 2010.

KIRK-ORTMER. **Encyclopedia of Chemical Thechnology**. v. 2. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1978.

KOLLMEIER, H. J.; SCHATOR, H. **New Developments in Silicone Surfactants for Rigid Polyurethane Foams**. *Journal of Cellular Plastics*, v. 21, n. 4, p. 239-242, 1985.

LATERE-DWAN'ISA, J. P.; MOHANTY, K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Biobased Plyurethane and its Composite with Glass Fiber**. *Journal of Materials Science*, v. 39, n. 6, p. 2081-2087, 2004.

LEFEBVRE, J.; BASTIN, B.; LE BRAS, M.; DUQUESNE, S.; PALEJA, R.; DELOBEL, R. **Thermal stability and fire properties of conventional flexible polyurethane foam formulations**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 88, n. 1, p. 28-34, 2005.

LEVCHIK, S. V.; WEIL, E. D. **Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes—a review of the recent literature**. *Polymer International*, v. 53, n. 11, p. 1585-1610, 2004.

LEVCHIK, S. V.; WEIL, E. D. **A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants**. *Journal of Fire Sciences*, v. 24 n. 5, p. 345-364, 2006.

LIM, H.; KIM, S. H.; KIM, B. K. **Effects of silicon surfactant in rigid polyurethane foams**. *EXPRESS Polymer Letters*, v. 2, n. 3, p. 194-200, 2008.

LU, S.-Y.; HAMERTON, I. **Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers**. *Progress in Polymer Science*, v. 27, n. 8, p. 1661-1712, 2002.

MADALENO, L.; PYRZ, R.; CROSKY, A.; JENSEN, L. R.; RAUHE, J. C. M.; DOLOMANOVA, V.; DE BARROS TIMMONS, A. M. M. V.; CRUZ PINTO, J. J.; NORMAN, J. **Processing and characterization of polyurethane nanocomposite foam reinforced with montmorillonite–**

carbon nanotube hybrids. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 44, n. 0, p. 1-7, 2013.

MODESTI, M.; LORENZETTI, A.; SIMIONI, F.; CAMINO, G. **Expandable graphite as an intumescent flame retardant in polyisocyanurate–polyurethane foams**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 77, n. 2, p. 195-202, 2002.

MOSIEWICKI, M. A.; CASADO, U.; MARCOVICH, N. E.; ARANGUREN, M. I. **Polyurethanes from tung oil: Polymer characterization and composites**. *Polymer Engineering & Science*, v. 49, n. 4, p. 685-692, 2009a.

MOSIEWICKI, M. A.; CASADO, U.; MARCOVICH, N. E.; ARANGUREN, M. I. **Moisture dependence of the properties of composites made from tung oil based polyurethane and wood flour**. *Journal of Polymer Research*, v. 19, n. 2, 2012.

MOSIEWICKI, M. A.; DELL'ARCIPRETE, G. A.; ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E. **Polyurethane Foams Obtained from Castor Oil-based Polyol and Filled with Wood Flour**. *Journal of Composite Materials*, v. 43, n. 25, p. 3057-3072, 2009b.

NARINE, S.; KONG, X.; BOUZIDI, L.; SPORNS, P. **Physical Properties of Polyurethanes Produced from Polyols from Seed Oils: II. Foams**. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 84, n. 1, p. 65-72, 2007.

NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. **Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel**. *Quimica Nova*, v. 25, p. 27-31, 2002.

OERTEL, G. **Polyurethane Handbook**. 2. ed. New York: Hanse, 1994.

PATRO, T. U.; HARIKRISHNAN, G.; MISRA, A.; KHAKHAR, D. V. **Formation and characterization of polyurethane—vermiculite clay nanocomposite foams**. *Polymer Engineering & Science*, v. 48, n. 9, p. 1778-1784, 2008.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organics Chemistry**. 2. ed. New York: Sunders College Publishing, 1996.

PETROVIC, Z. S. **Polyurethanes from vegetable oils**. *Polymer Reviews*, v. 48, n. 1, p. 109-155, 2008.

PINTO, P. C. C. **Uso do esteatito como componente de espumas de poliuretano flexível**. (2011). Dissertação, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte, 2011.

PINTO, U. A.; VISCONTE, L. L. Y.; REIS NUNES, R. C. **Mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers with mica and aluminum trihydrate**. *European Polymer Journal*, v. 37, n. 9, p. 1935-1937, 2001.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RUAN, J.; XU, Z. **Environmental friendly automated line for recovering the cabinet of waste refrigerator**. *Waste Management*, v. 31, n. 11, p. 2319-2326, 2011.

SAINT-MICHEL, F.; CHAZEAU, L.; CAVAILLÉ, J.-Y. **Mechanical properties of high density polyurethane foams: II Effect of the filler size**. *Composites Science and Technology*, v. 66, n. 15, p. 2709-2718, 2006.

SANT'ANNA, S. S.; SOUZA, D. A.; ARAUJO, D. M.; CARVALHO, C. D. F.; YOSHIDA, M. I. **Physico-chemical analysis of flexible polyurethane foams containing commercial calcium carbonate**. *Materials Research*, v. 11, p. 433-438, 2008a.

SANT'ANNA, S. S.; SOUZA, D. A.; CARVALHO, C. F.; YOSHIDA, M. I. **Morphological and thermal analyses of flexible polyurethane foams containing commercial calcium carbonate**. *Eclética Química*, v. 33, p. 55-60, 2008b.

SANT'ANNA, S. S. **Utilização dos Rejeitos da Fabricação do Alumínio como Carga Inorgânica em Espumas Flexíveis de Poliuretano**. (2008). Tese, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SARASWATHY, V.; SONG, H.-W. **Corrosion performance of rice husk ash blended concrete**. *Construction and Building Materials*, v. 21, n. 8, p. 1779-1784, 2007.

SATO, T. **Thermal decomposition of aluminium hydroxides to aluminas**. *Thermochimica Acta*, v. 88, n. 1, p. 69-84, 1985.

SEMENZATO, S.; LORENZETTI, A.; MODESTI, M.; UGEL, E.; HRELJA, D.; BESCO, S.; MICHELIN, R. A.; SASSI, A.; FACCHIN, G.; ZORZI, F.; BERTANI, R. **A novel phosphorus polyurethane FOAM/montmorillonite nanocomposite: Preparation, characterization and thermal behaviour**. *Applied Clay Science*, v. 44, n. 1-2, p. 35-42, 2009.

SERVES, V. **Espumas Flexíveis de Poliuretano à Base de Polióis de Óleo de Mamona Etoxilado**. (2007). Dissertação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

SHARMA, V.; KUNDU, P. P. **Condensation polymers from natural oils**. *Progress in Polymer Science*, v. 33, n. 12, p. 1199-1215, 2008.

SHEN, H.; NUTT, S. **Mechanical characterization of short fiber reinforced phenolic foam**. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 34, n. 9, p. 899-906, 2003.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. **Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas**. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 12, p. 322-338, 2007.

SILVA FILHO, E. B. D.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M. D.; OLIVEIRA, E. H. D. C.; BRANDER JUNIOR, W. **Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis**. *Quimica Nova*, v. 31, p. 985-989, 2008.

SILVA, M. C. **Contribuição ao Estudo de Compósitos de Espuma Rígida de Poliuretano Reforçada com Resíduo de Celulose**. (2008). Tese, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SILVA, M. C.; TAKAHASHI, J. A.; CHAUSSY, D.; BELGACEM, M. N.; SILVA, G. G. **Composites of Rigid Polyurethane Foam and Cellulose Fiber Residue**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 117, n. 6, p. 3665-3672, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2000.

SORMANA, J.-L.; MEREDITH, J. C. **High-Throughput Discovery of Structure−Mechanical Property Relationships for Segmented Poly(urethane−urea)s**. *Macromolecules*, v. 37, n. 6, p. 2186-2195, 2004.

STANDARD, B. Plastics - Polyols for Use in the Production of Polyurethane -Determination of Hidroxil Number. v. B.S ISO 14900:2001. UK2001.

STANFORD, J. L.; RYAN, A. J.; ELWELL, M. J. **Processing of Polymers. Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment**. Nova Iorque: VCH Publishers, 1997.

STEFANI, P. M.; CYRAS, V.; TEJEIRA BARCHI, A.; VAZQUEZ, A. **Mechanical properties and thermal stability of rice husk ash filled epoxy foams**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 99, n. 6, p. 2957-2965, 2006.

TAN, S.; ABRAHAM, T.; FERENCE, D.; MACOSKO, C. W. **Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based Polyol**. *Polymer*, v. 52, n. 13, p. 2840-2846, 2011.

TANG, Z.; MAROTO-VALER, M. M.; ANDRÉSEN, J. M.; MILLER, J. W.; LISTEMANN, M. L.; MCDANIEL, P. L.; MORITA, D. K.; FURLAN, W. R. **Thermal degradation behavior of rigid polyurethane foams prepared with different fire retardant concentrations and blowing agents**. *Polymer*, v. 43, n. 24, p. 6471-6479, 2002.

THANAMONGKOLLIT, N.; MILLER, K. R.; SOUCEK, M. D. **Synthesis of UV-curable tung oil and UV-curable tung oil based alkyd**. *Progress in Organic Coatings*, v. 73, n. 4, p. 425-434, 2012.

THIRUMAL, M.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N. K.; MANJUNATH, B. S.; NAIK, Y. P. **Mechanical, morphological and thermal properties of rigid polyurethane foam: effect of the fillers**. *Cellular Polymers*, v. 26, n. 4, p. 245-259, 2007.

THIRUMAL, M.; SINGHA, N. K.; KHASTGIR, D.; MANJUNATH, B. S.; NAIK, Y. P. **Halogen-free flame-retardant rigid polyurethane foams: Effect of alumina trihydrate and triphenylphosphate on the properties of polyurethane foams**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 116, n. 4, p. 2260-2268, 2010.

VERDEJO, R.; STÄMPFLI, R.; ALVAREZ-LAINEZ, M.; MOURAD, S.; RODRIGUEZ-PEREZ, M. A.; BRÜHWILER, P. A.; SHAFFER, M. **Enhanced acoustic damping in flexible polyurethane foams filled with carbon nanotubes**. *Composites Science and Technology*, v. 69, n. 10, p. 1564-1569, 2009.

VERONESE, V. B.; MENGER, R. K.; FORTE, M. M. D. C.; PETZHOLD, C. L. **Rigid polyurethane foam based on modified vegetable oil**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 120, n. 1, p. 530-537, 2011.

WEIL, E. D.; LEVCHIK, S. V. **Commercial Flame Retardancy of Polyurethanes**. *Journal of Fire Sciences*, v. 22, n. 3, p. 183-210, 2004.

YANG, F.; BOGDANOVA, I.; NELSON, G. L. **Impact of the chemical composition of nanofillers on the flammability of polymer nanocomposites**. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 19, n. 6, p. 602-608, 2008.

YOSHIDA, M. I.; CARVALHO, C. F. **Processo de Recuperação de Alumina do Pó do Filtro Eletrostático do Processo Bayer, para Aplicação em Cromatografia em Camada Fina e Produtos Afins**. Brasil n. INPI n° PI0200697-9, 2002.

YOSHIDA, M. I.; SILVA, V. R.; PINTO, P. C. C.; SANT'ANNA, S. S.; SILVA, M. C.; CARVALHO, C. F. **Physico-chemical characterization and thermal analysis data of alumina waste from Bayer process**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 109, n. 3, p. 1429-1433, 2012.

YU, T. L.; LIN, T. L.; TSAI, Y. M.; LIU, W. J. **Morphology of polyurethanes with triol monomer crosslinked on hard segments**. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 37, n. 18, p. 2673-2681, 1999.

ZANIN, V. **Análise da margem de comercialização do arroz gaúcho no mercado de São Paulo no período pós Plano Real**. (2011). Dissertação - Universidade de São Paulo - USP, Piracicaba, 2011.

ZHANG, L.; JEON, H. K.; MALSAM, J.; HERRINGTON, R.; MACOSKO, C. W. **Substituting soybean oil-based polyol into polyurethane flexible foams**. *Polymer*, v. 48, n. 22, p. 6656-6667, 2007.

Anexos: Trabalhos Produzidos

Artigos publicados em periódicos científicos:

- Physico-chemical characterization and thermal analysis data of alumina waste from Bayer process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 109, n. 3, p. 1420-1433, 2012.

- Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ashes I: synthesis and physical chemical characterization. *Polymer Testing*, v. 32, n. 2, p.438-455, 2013.

Artigo aceito para publicação:

- Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ashes: II: Mechanical Characterization. *Polymer Testing* – submetido em novembro de 2012. Aceito em março de 2013.

Congressos e Simpósios

Resumos Expandidos

SILVA, V. R.; JACOBSEM, B. . B.; SILVA, M. C.; YOSHIDA, M. I.; CARVALHO, C. F. ***Espumas Rígidas de Poliuretano Contendo Rejeito do Processo Bayer (I): Estudo Térmico e Estrutural.*** In: VIII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria – CEBRATE/2012. Campos do Jordão (SP), Brasil, 2012.

SILVA, V. R.; MOSIEWICKI, M. A.; Yoshida, M. I.; SILVA, M. C.; STEFANI, P. M.; MARCOVICH, N. E. ***Rigid Polyurethane Foams from Tung Oil***. In: XIII Simposio Latinoamericano de Polímeros - SLAP/2012. Bogotá, Colômbia, 2012.

SILVA, V. R.; Sant'Anna, S. S.; YOSHIDA, M. I. ***Caracterização de um Rejeito da Indústria de Alumínio para Futuras Aplicações***. In: 50° Congresso Brasileiro de Química - CBQ/2010. Cuiabá (MT), Brasil, 2010.

Resumos

SILVA, V. R.; SILVA, M. C.; YOSHIDA, M. I. ***Polyurethane Foams From Castor Oil-Based Polyol Filled with Alumina/Aluminum Hydroxide***. In: 1 - 3rd French Brazilian Meeting on Polymers – FBPOL/2011. Florianópolis (SC), Brasil, 2011.

Silva, V. R.; SILVA, M. C.; JACOBSEM, B. B.; Yoshida, M. I.; CARVALHO, C. F. ***Application of a Bayer Process Residue from Alumina Production in Polyurethane Rigid Foams***. In: Responsable Intervention in the Environment. Belo Horizonte (MG), Brasil, 2011.

JACOBSEM, B. B.; Silva, V. R.; SILVA, M. C.; YOSHIDA, M. I. ***Espumas Rígidas de Poliuretano a Partir de Óleo de Mamona Modificado Tendo Alumina (Al_2O_3) como Carga Inorgânica***. In: XXV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) – MG. Lavras (MG), Brasil, 2011.