

*UTILIZAÇÃO DE UM REJEITO DA FABRICAÇÃO DO
ALUMÍNIO COMO CARGA INORGÂNICA
EM ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO.*

Sabrina Sá e Sant´Anna

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SABRINA SÁ E SANT'ANNA

*UTILIZAÇÃO DE UM REJEITO DA
FABRICAÇÃO DO ALUMÍNIO COMO CARGA
INORGÂNICA EM ESPUMAS FLEXÍVEIS DE
POLIURETANO.*

Belo Horizonte

2008

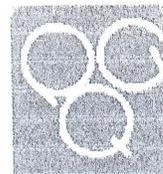
SABRINA SÁ E SANT'ANNA

*UTILIZAÇÃO DE UM REJEITO DA
FABRICAÇÃO DO ALUMÍNIO COMO CARGA
INORGÂNICA EM ESPUMAS FLEXÍVEIS DE
POLIURETANO.*

Tese apresentada ao Departamento de Química
do Instituto de Ciências Exatas da Universidade
Federal de Minas Gerais, como requisito parcial
para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências
– Química.

Belo Horizonte

2008

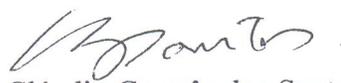


**"Utilização de um Rejeito da Fabricação do Alumínio como Carga Inorgânica
em Espumas Flexíveis de Poliuretano"**

Sabrina Sá e Sant'Anna

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profa. Maria Irene Yoshida - Orientadora
UFMG


Prof. Cláudio Gouvêa dos Santos
UFOP


Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFLA


Prof. Vito Modesto De Bellis
UFMG


Prof. Rochel Montero Lago
UFMG

Belo Horizonte, 28 de agosto de 2008.

Este trabalho foi realizado sob orientação da professora Dra. Maria Irene Yoshida e co-orientação do professor Dr. Cornélio de Freitas Carvalho.

À Deus e Maria, esperança da humanidade.

Aos meus lindos pais, pelo apoio e amor.

Aos meus irmãos Carla e Lucas. Ao meu noivo,
Gil, meu companheiro e meu amor.

Agradecimentos

A todos os meus parentes em especial, a vovó Alice, a tia Maria, tia Ana, tia Marlene e a tia Conceição (*in memoriam*).

À professora Maria Irene Yoshida e ao professor Cornélio de Freitas Carvalho, por terem me conduzido no trabalho.

Ao Denilson, à Patrícia e Danielle, por todo suporte emocional e teórico, imprescindíveis para conclusão do trabalho. Obrigada amigos.

Ao professor Wagner da Nova Mussel, professor José Caetano Machado e José Domingos Ardisson. Aos professores Rochel e Vito pela grande contribuição profissional.

À estagiária Elionai Lima Gomes e ao Fernando Fulgêncio pelo auxílio na parte experimental.

Aos meus amigos de infância (Bianca, Renata, Fraco, Barreto) e à turminha do Prado (Denise, Paola, Lu, Dani, Ro, Rute, César e Zaira).

À turma do COREU (Carlos, Cezar, Sandra, Rodrigo, Flávio, Covinha, Fernandinha, Juliana) e aos amigos do Vila Isa.

Aos meus padrinhos Fátima, Raulf e Grégor, pelo carinho, companherismo e presença constante em minha vida.

Aos meus amigos de Departamento de Química, em especial ao Claudinho, Flávia, Luciano, James, Juliana, João André, Renata, Lívia, Miguel, Fabiano, Jamerson, Patrícia, C. Leite, Paty, Roqueline, Marcelo, Valéria e Vanessa.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Resumo

Durante o processo Bayer, na indústria de alumínio, um pó preto é descartado nos pátios industriais gerando contaminação ambiental. Este resíduo é rico em alumina (Al_2O_3), material de alto valor comercial. Difração de Raios X confirmaram ainda a presença de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) nesse rejeito.

Com intuito de procurar aplicações para este rejeito, foram sintetizadas espumas flexíveis de poliuretano utilizando este pó preto como carga. Cargas são substâncias adicionadas aos materiais poliméricos para melhorar suas propriedades mecânicas e térmicas.

No presente trabalho, o pó preto foi adicionado às espumas e os compósitos obtidos foram comparados com compósitos de espumas contendo cargas comerciais como carbonato de cálcio e alumina. Foram utilizadas ainda, como carga, alumina recuperada do pó preto e uma mistura preparada com alumina comercial e hidróxido de alumínio.

MEV, análises térmica e mecânica foram utilizadas para caracterizar as espumas flexíveis contendo pó preto. Estas espumas apresentaram excelentes propriedades mecânicas e de retardância de chamas.

Análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) das espumas contendo o pó preto como carga mostraram transições vítreas dos segmentos flexíveis a *ca.* -50°C , e dos segmentos rígidos, acima de 0°C . Os valores de temperatura de transição vítrea, referente aos segmentos rígidos decresceram como o aumento de pó preto na formulação, sendo este fato atribuído, provavelmente, a reação entre o rejeito e isocianato. Neste caso, o excesso de isocianato introduzido na formulação para promover ligações cruzadas, enrijecendo a matriz polimérica, foi consumido na reação com o pó preto, ficando as cadeias poliméricas com maior liberdade de movimentação, fato esse que gera redução na temperatura de transição vítrea.

Abstract

During the Bayer process in the aluminum industry a very fine black dust waste is discharged in the industry landfill leading to the environment contamination. This residue is rich in alumina (Al_2O_3) which is a compound of high commercial value. XRD patterns confirm, also, the presence of aluminium hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

To find applications to this waste, flexible polyurethane foams were synthesized using this black dust as filler. Fillers are substances that are added to polymers to produce materials with better mechanical and, also, thermal properties.

In the present work, the black dust was added in the flexible polyurethane foams syntheses and the obtained products were compared with the foams produced with commercial fillers as calcium carbonate and alumina. They were also compared with the alumina recovered by the black powder, and with one mixture prepared with commercial alumina and recovered alumina.

By SEM, thermal and mechanical analyses were used to characterize the flexible polyurethane foams containing the black dust. These foams showed excellent mechanical and, also, flame retardant behaviour.

DSC results of the flexible foams containing the fillers showed two glass transition (T_g) temperatures: the first at *ca.* -50°C due to the flexible segments of the polyurethane foams, and the other in temperatures above 0°C corresponding to the rigid segments of the polyurethane foams. For polyurethane foams containing black dust as filler, T_g values of the rigid segment decreased, probably owing to the interaction of the filler with the polymer matrix which contribute to the diminution of the hysteresis in these foams.

Lista de Figuras

Figura 1 - <i>Etapas de fabricação da alumina pelo processo Bayer.</i>	4
Figura 2 - <i>Estrutura do poliuretano.</i>	5
Figura 3 - <i>Consumo de poliuretano em diferentes segmentos industriais.</i>	6
Figura 4 - <i>Estrutura do óleo de mamona.</i>	9
Figura 5 - <i>Estrutura dos isômeros 2,4 e 2,6 - diisocianato de tolueno (TDI).</i>	9
Figura 6 - <i>Diisocianato de difenilmetano.</i>	10
Figura 7 - <i>Estrutura de surfactante PDMS/POE.</i>	11
Figura 8 - <i>Octoato de estanho(II).</i>	13
Figura 9 - <i>Processo de combustão.</i>	16
Figura 10 - <i>Estrutura do PVC.</i>	16
Figura 11 - <i>Etapas de formação de espumas flexíveis de poliuretano.</i>	25
Figura 12 - <i>Esquema dos domínios nos poliuretanos flexíveis.</i>	26
Figura 13 - <i>Interações nos domínios rígidos das espumas.</i>	26
Figura 14 - <i>Curva do comportamento elástico de espumas flexíveis.</i>	29
Figura 15 - <i>Aparelho Lloyd utilizado nos testes de compressão.</i>	36
Figura 16 - <i>Esquema para realização do teste de chamas (Norma UL94).</i>	39
Figura 17 - <i>VORANOL 4730N.</i>	41
Figura 18 - <i>Espectro de Infravermelho do VORANOL 4730N.</i>	41
Figura 19 - <i>Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) do Voranol 4730N.</i>	42
Figura 20 - <i>Espectro de RMN de ^{13}C (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) do Voranol 4730N.</i>	43
Figura 21 - <i>Espectro de DEPT 135 (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) do Voranol 4730N.</i>	43
Figura 22 - <i>2,4 e 2,6-diisocianato de tolueno (TDI).</i>	44
Figura 23 - <i>Espectro de Infravermelho do Voranate T80.</i>	44
Figura 24 - <i>Espectro de ^1H (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) do Voranate T80.</i>	45
Figura 25 - <i>Espectro de ^{13}C (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) do Voranate T80.</i>	46
Figura 26 - <i>ARICAT AA805.</i>	46
Figura 27 - <i>Espectro de infravermelho da mistura trietilamina/dietilenoglicol.</i>	47
Figura 28 - <i>Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) da mistura trietilamina/dietilenoglicol.</i>	47
Figura 29 - <i>Mapa de contorno homonuclear COSY (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) da mistura trietilamina/dietilenoglicol.</i>	48
Figura 30 - <i>Espectro de ^{13}C (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) da mistura trietilamina/dietilenoglicol.</i>	49
Figura 31 - <i>Espectro de DEPT 135(200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) da mistura trietilamina/dietilenoglicol.</i>	49
Figura 32 - <i>Mapa de contorno heteronuclear HMQC (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) da mistura trietilamina/dietilenoglicol.</i>	50
Figura 33 - <i>Espectro de infravermelho do octoato de estanho(II).</i>	51
Figura 34 - <i>Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) do octoato de estanho(II).</i>	51
Figura 35 - <i>Espectro de ^{13}C (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) do octoato de estanho(II).</i>	52
Figura 36 - <i>Espectro de DEPT 135 (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) do octoato de estanho(II).</i>	53
Figura 37 - <i>MEV do rejeito industrial (aumento - 500x).</i>	54
Figura 38 - <i>Difratograma de raios X do rejeito industrial.</i>	55
Figura 39 - <i>Microanálise EDS do rejeito industrial.</i>	56
Figura 40 - <i>Curvas TG e DTG do rejeito industrial.</i>	57
Figura 41 - <i>Curva DTA do rejeito industrial.</i>	57
Figura 42 - <i>MEV do CaCO_3 (aumento - 500x).</i>	58
Figura 43 - <i>Difratograma de raios X do carbonato de cálcio comercial.</i>	59
Figura 44 - <i>Microanálise por detector EDS do carbonato de cálcio comercial.</i>	60
Figura 45 - <i>Curvas TG e DTG do carbonato de cálcio comercial.</i>	60
Figura 46 - <i>Curva TG/DTG do carbonato de cálcio.</i>	61
Figura 47 - <i>MEV da mistura AlAl (aumento - 500x).</i>	62
Figura 48 - <i>Microanálise EDS da mistura AlAl.</i>	62
Figura 49 - <i>Difratograma de raios X da mistura AlAl.</i>	63
Figura 50 - <i>Curvas TG/DTA da mistura AlAl.</i>	64
Figura 51 - <i>MEV da carga AR (aumento - 500x).</i>	64
Figura 52 - <i>Microanálise EDS da carga AR.</i>	65
Figura 53 - <i>Difratograma de raios X da carga AR.</i>	65
Figura 54 - <i>Curvas TG/DTG da carga AR.</i>	66

Figura 55 - MEV da alumina P.A. (aumentos - 50 e 500x).	66
Figura 56 - Microanálise por EDS da alumina P.A.	67
Figura 57 - Difrátograma de raios X da alumina P.A.	67
Figura 58 - Curvas TG/DTG da alumina P.A.	68
Figura 59 - Comportamento da densidade em função da quantidade de água adicionada na formulação.	69
Figura 60 - Encolhimento provocado pelo excesso de polimerização.	70
Figura 61 - Espuma com rachadura lateral após rápida expansão.	71
Figura 62 - Modelo da morfologia das estruturas das espumas flexíveis.	73
Figura 63 - MEV da espuma flexível sem carga (aumento - 50x).	74
Figura 64 - MEV da espuma flexível com CaCO_3 (aumentos - 150 e 500x).	74
Figura 65 - MEV da secção transversal da espuma de poliuretano com CaCO_3 (aumento - 1000x).	75
Figura 66 - Distribuição do rejeito na matriz polimérica (aumentos - 150 e 500x).	76
Figura 67 - MEV da secção transversal da espuma de poliuretano com rejeito (aumento - 1000x).	76
Figura 68 - MEV do material obtido pela reação do TDI com o rejeito industrial (aumento - 200x).	77
Figura 69 - Distribuição da mistura AlAl na matriz polimérica (aumentos - 150 e 500x).	77
Figura 70 - Micrografia da secção transversal para a espuma com mistura AlAl (aumento - 1000x).	78
Figura 71 - MEV das espumas flexíveis com CaCO_3 , nas concentrações de 15, 21 e 30%, respectivamente (aumento - 50x).	78
Figura 72 - MEV das espumas flexíveis com carga AR (aumentos - 150 e 500x).	79
Figura 73 - MEV das espumas flexíveis com alumina P.A (aumento - 1000x).	79
Figura 74 - MEV da secção transversal da espuma de poliuretano com carga AR (aumento - 1000x).	80
Figura 75 - MEV da secção transversal da espuma de poliuretano com alumina P.A (aumento - 1000x).	80
Figura 76 - Curva obtida durante o teste mecânico (pela área entre as curvas se obtém a histerese).	81
Figura 77 - (a) Gráfico de $I_3(\%)$ em função da $[\text{CaCO}_3]$ e; (b) parâmetro $\tau_3(\%)$ em função da $[\text{CaCO}_3]$ nas espumas flexíveis de poliuretano.	86
Figura 78 - (a) Gráfico de $I_3(\%)$ em função da [rejeito] e; (b) parâmetro $\tau_3(\%)$ em função da [rejeito] nas espumas flexíveis de poliuretano.	86
Figura 79 - Curvas TG das espumas flexíveis de poliuretano contendo 1, 9, 15, 21 e 30% de CaCO_3 comercial.	89
Figura 80 - Curvas TG das espumas flexíveis de poliuretano contendo 1, 9, 15, 21 e 30% de rejeito.	90
Figura 81 - Curvas TG das espumas flexíveis de poliuretano contendo 1, 9, 15, 21 e 30% de mistura AlAl.	90
Figura 82 - Curvas TG das espumas flexíveis de poliuretano contendo 1, 9, 15, 21 e 30% de carga AR.	91
Figura 83 - Curvas TG das espumas flexíveis de poliuretano contendo 1, 9, 15, 21 e 30% de alumina P.A.	91
Figura 84 - Curvas DTA das espumas flexíveis com rejeito.	94
Figura 85 - Curvas DTA das espumas flexíveis com mistura AlAl.	97
Figura 86 - Curvas DTA das espumas com carga AR.	98
Figura 87 - Curvas de DTA das espumas com alumina P.A.	99
Figura 88 - DSC para espuma flexível sem carga.	102
Figura 89 - DSC das espumas com rejeito.	103
Figura 90 - DSC das espumas com mistura AlAl.	104
Figura 91 - DSC das espumas flexíveis com carga AR.	105
Figura 92 - Curvas DSC para as espumas com alumina P.A.	106
Figura 93 - DSC das espumas com carbonato de cálcio.	107
Figura 94 - Infravermelho das espumas com rejeito.	109
Figura 95 - Expansão dos espectros de IV, da região de 2000 a 600 cm^{-1} .	110

Lista de Tabelas

Tabela 1 - <i>Demanda mundial de poliuretanos (t).</i>	6
Tabela 2 - <i>Mercado mundial de poliuretanos (%) de 2001 e 2010.</i>	7
Tabela 3 - <i>Aplicações do MDI.</i>	10
Tabela 4- <i>Principais propriedades do pósitron.</i>	30
Tabela 5 - <i>Formulação para fabricação de espumas flexíveis de poliuretano.</i>	34
Tabela 6 - <i>Granulometria das cargas utilizadas.</i>	40
Tabela 7 - <i>Valores de histerese (kPa) das espumas nas diversas concentrações das cargas em estudo.</i>	82
Tabela 8 - <i>Valores de CFD 40 em kPa.</i>	84
Tabela 9 - <i>Densidade aparente das espumas flexíveis de poliuretano em kg m⁻³.</i>	85
Tabela 10 - <i>Massas de resíduos obtidas pelo cálculo teórico.</i>	89
Tabela 11 - <i>Resíduos das análises TG.</i>	92
Tabela 12 - <i>Tempo de auto-extinção das espumas reparadas com rejeito.</i>	93
Tabela 13 - <i>Calor liberado (J g⁻¹) pelas espumas flexíveis de poliuretano contendo 1, 9, 15, 21 e 30% de rejeito industrial (pó preto).</i>	95
Tabela 14 - <i>Calor liberado (J g⁻¹) pelas espumas de poliuretano contendo 1, 9, 15, 21 e 30% de mistura AlAl.</i>	97
Tabela 15 - <i>Calores de decomposição das espumas com carga AR.</i>	99
Tabela 16 - <i>Calores liberados na DTA para as espumas com alumina P.A.</i>	100
Tabela 17 - <i>Temperaturas de transição vítrea (Tg) das espumas com rejeito.</i>	103
Tabela 18 - <i>Temperaturas de transição vítrea (Tg) para as espumas com mistura AlAl.</i>	104
Tabela 19 - <i>Temperatura de transição vítrea (Tg) para as espumas com carga AR.</i>	105
Tabela 20 - <i>Temperaturas de transição vítrea (Tg) da espumas com alumina P.A.</i>	106
Tabela 21 - <i>Temperaturas de transição vítrea (Tg) das espumas com carbonato de cálcio comercial.</i>	107

Siglas, Abreviaturas e Símbolos

A	Amper
Å	Angstroms
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Reflexão total atenuada
AR	Alumina recuperada
CFD 40	Força de compressão a 40% de deformação
CHCl₃-d	Clorofórmio deuterado
Cp	centipoise
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EDS	Energy dispersive X-ray spectrometer
EVMP	Espectrometria vida média de pósitron
ISO	International Organization for Standardization
IV	Infravermelho
kPa	quilopascal
MDI	Diisocianato de difenilmetano
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mistura AIAI	Mistura de óxido de alumínio/hidróxido de alumínio
nm	nanômetro
NZBSH	Near zero background sample holder
P.A.	Para análise
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEO/PPO	Poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno)
ppm	Partes por milhão
RMN	Ressonância magnética nuclear
RPM	Rotações por minuto
TDI	Diisocianato de tolueno
TG	Termogravimetria
Tg	Transição vítrea
UL	Underwriters Laboratories
δ	Deslocamento químico
v	Número de ondas

SUMÁRIO

Capítulo I - Introdução	1
1.1 - Considerações iniciais	1
1.2 Fabricação da alumina – Uma revisão	2
1.2.1 Preparação da matéria-prima (bauxita)	2
1.2.2 Digestão (Formação do aluminato de sódio)	3
1.2.3 Clarificação	3
1.2.4 Precipitação	3
1.2.5 Calcinação	4
1.3 Poliuretanos – Uma revisão	5
1.3.1 Polióis	7
1.3.2 Isocianatos	9
1.3.3 Surfactantes	10
1.3.4 Agentes de expansão	11
1.3.5 Catalisadores	11
1.3.6 Retardantes de chamas	14
Processo de combustão	14
1.3.7 Cargas	21
1.3.8 Etapas da síntese das espumas flexíveis	23
1.4 Espectrometria Vida Média de Póstron (EVMP)	30
Capítulo II - Objetivos	32
Capítulo III - Parte experimental	33
3.1 Obtenção das cargas	33
3.2 Obtenção dos reagentes	33
3.3 Análise elementar do rejeito industrial	33
3.4 Análise por difração de raios X	33
3.5 Preparação das espumas flexíveis	34
3.6 Reação do Pó preto com o diisocianato de tolueno(TDI)	35
3.7 Análise morfológica	35
3.7.1 Microscopia eletrônica de varredura	35
3.7.2 Microanálise	35
3.8 Análise mecânica	36
3.9 Densidade aparente	36
3.10 Espectrometria vida média de pósitron (EVMP)	37
3.11 Análise térmica	37
3.11.1 TG/DTA	37
3.11.2 DSC	38
3.12 Retardância de chamas	38
3.13 Espectrometria de infravermelho	39
3.14 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	39

3.15 Tratamento dos dados	40
3.16 Análise granulométrica das cargas	40
3.17 Imagens fotográficas	40
Capítulo IV: Caracterização dos reagentes poliméricos	41
4.1 Poliol VORANOL 4730N	41
4.2 2,4- Diisocianato de tolueno/2,6-Diisocianato de tolueno (Voramate T80)	44
4.3 Mistura de trietilamina/dietilenoglicol	46
4.4 Octoato de estanho(II)	50
Capítulo V - Estudo das cargas inorgânicas	54
5.1 Rejeito de alumina proveniente do filtro eletrostático no processo Bayer	54
5.2 Carbonato de cálcio comercial	58
5.3 Mistura AlAl	61
5.4 Carga AR	64
5.5 Alumina P.A.	66
Capítulo VI: Espumas flexíveis de poliuretano	69
6.1 Manufatura de espumas flexíveis	69
6.2 Problema na manufatura de espumas flexíveis em laboratório	70
6.2.1 Influência da água e umidade do ar sobre o TDI	71
6.2.2 Influência da água e exposição ao ar do octoato de estanho(II)	71
6.2.3 Influência do Surfactante	72
6.2.4 Influência da temperatura	72
6.2.5 Influência do recipiente agitação	72
6.2.6 Influência da agitação na síntese das espumas flexíveis	72
6.3 Análise morfológica das espumas flexíveis	73
6.4 Análise mecânica das espumas flexíveis	80
6.5 Análise da densidade aparente das espumas flexíveis	84
6.6 Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP)	85
6.7 Análise térmica das espumas flexíveis	87
6.7.1 Termogravimetria (TG)	87
6.7 Propriedades de retardância de chamas	93
6.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	100
6.9 Análise de infravermelho	108
Conclusões	111
Referências bibliográficas	112
Anexos	120
Trabalhos produzidos	120

Capítulo I - Introdução

1.1 - Considerações iniciais

Em vários processos produtivos há geração de substâncias que são consideradas rejeitos e que são descartadas em aterros ou rios, o que causam sérios problemas de poluição e deterioração das condições físicas, químicas e biológicas, afetando negativamente a vida humana, espécies animais e vegetais (MOTA, 1997).

Nas indústrias de alumínio, durante a fabricação da alumina (Al_2O_3) pelo processo Bayer (HIND *et al.*, 1999; LI *et al.*, 2000), obtém-se, como um dos rejeitos, grande quantidade de um pó preto muito fino, constituído principalmente de alumina, hidróxido de alumínio, carvão e óxido de ferro (GONÇALVES, 2003).

Por não satisfazer as especificações industriais, este material é descartado em grandes aterros, poluindo o meio ambiente. Sua produção anual pode chegar à ordem de 2000 toneladas/ano para uma indústria com uma produção anual de 122.000 toneladas de alumina.

O tratamento deste pó preto com recuperação de alumina pura e posterior aplicação em cromatografia foi um dos trabalhos realizados pelo nosso grupo de pesquisa, estando o mesmo em processo de registro de patente (protocolo 000238 de 05/02/02 junto ao INPI)(YOSHIDA & CARVALHO, 2002).

Visando solucionar ou minimizar o impacto ambiental provocado pelo descarte deste pó, o presente trabalho propõe seu aproveitamento, empregando-o como retardante de chamas e carga inorgânica em espumas flexíveis de poliuretano.

O poliuretano é um polímero formado de macromoléculas lineares que apresentam na cadeia a repetição do grupamento funcional uretano e, devido à sua versatilidade, é considerado um dos materiais poliméricos de maior êxito na atualidade.

Entretanto, uma das principais desvantagens verificadas no poliuretano, assim como na maioria dos materiais poliméricos, é a sua inflamabilidade (WOODS, 1990). Desta forma, o rejeito, rico em alumina, pode ser incorporado no polímero atuando como retardante de chama, uma vez que a alumina é um material inerte e com alta estabilidade térmica (BOUTIN *et al.*, 2004).

Um outro ponto a considerar é que, dependendo da finalidade, o poliuretano deve possuir certas propriedades mecânicas. Assim, alguns agentes são incorporados durante sua fabricação, aumentando assim a resistência à compressão mecânica. A utilização destes agentes, denominados cargas (RABELLO, 2000), aumenta a resistência e melhora aparência, elevando a qualidade do produto final. Logo, a alumina, proveniente deste rejeito poderia também ser utilizada com esta finalidade.

Além de viabilizar os custos dos materiais poliméricos produzidos, uma vez que estaria utilizando um material reciclado, o uso do rejeito minimizaria o problema ambiental causado, além de fornecer um produto final de qualidade.

1.2 Fabricação da alumina – Uma revisão

O óxido de alumínio (Al_2O_3), também chamado alumina, é produzido a partir de um processo industrial denominado processo Bayer, sendo esta obtida previamente, para posterior obtenção do alumínio.

O processo Bayer apresenta as seguintes etapas: preparação da matéria prima, digestão, clarificação, precipitação e calcinação. Tais etapas serão aqui detalhadas (KIRK-OTHMER, 1978).

1.2.1 Preparação da matéria-prima (bauxita)

A bauxita é um mineral encontrado em rochas e depósitos terrosos que se forma em regiões tropicais e subtropicais por ação do intemperismo sobre aluminossilicatos. Os principais constituintes deste material são a gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$, e os polimorfos boehmita, $\text{AlO}(\text{OH})$, e diaspório, $\text{AlO}(\text{OH})_3$, sendo que as proporções das três formas variam dependendo da localização geográfica. Outros componentes tais como silicatos de alumínio, traços de óxidos de ferro e titânio também estão presentes em sua constituição (GONÇALVES, 2003).

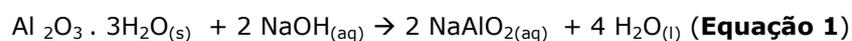
Este mineral, que é a matéria-prima para fabricação da alumina e alumínio, é formado por reação química, causada pela infiltração de água em rochas alcalinas que entram em decomposição, e pode ser encontrado em uma profundidade média de 4,5 metros da superfície, o que possibilita sua extração a céu aberto com utilização de retroescavadeiras.

As impurezas presentes na bauxita são óxidos de ferro (hematita, magnetita e goetita, entre outros), sílica, óxido de titânio e aluminossilicatos, em quantidades que variam com a região de origem, causando alterações no aspecto físico do minério que pode variar de um sólido marrom-escuro ferruginoso até um sólido de cor creme, duro e cristalino (GONÇALVES, 2003). A cor e a composição do sólido podem variar em um mesmo depósito de bauxita.

Depois de extraída, a bauxita é transportada para a fábrica, onde chega em seu estado natural, com impurezas que precisam ser eliminadas. Aí se inicia a primeira etapa, onde a mesma é moída, lavada e seca em calcinadores rotatórios, seguindo para etapa de digestão.

1.2.2 Digestão (Formação do aluminato de sódio)

A bauxita moída é tratada com solução de hidróxido de sódio (PANIAS *et al.*, 2001), sob altas temperatura e pressão, adquirindo aspecto pastoso. Em uma nova adição de hidróxido de sódio, esta pasta se dissolve formando um licor verde (aluminato de sódio) (**Equação 1**), que passa por processo de sedimentação e filtragem. O resíduo gerado, denominado lama vermelha, contém óxidos de ferro, óxidos de titânios e silicatos sendo este, o principal rejeito gerado na fabricação da alumina.



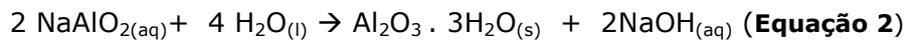
1.2.3 Clarificação

Numa próxima etapa, o aluminato de sódio é submetido à clarificação, com o objetivo de remover o resíduo de lama vermelha gerado na etapa de digestão. Assim, o material é lavado com água limpa e pura, sendo a soda cáustica recuperada para posterior reciclagem e, a lama vermelha remanescente, bombeada e também descartada em locais apropriados (KIRK-OTHMER, 1978).

1.2.4 Precipitação

No processo de precipitação, o aluminato de sódio clarificado é resfriado e induzido à precipitação através da adição de pequenas quantidades de cristais de alumina (**Equação 2**). Em equipamentos chamados de precipitadores, a alumina contida na solução precipita-se através do processo chamado de "cristalização por semente" (ALCOA NO BRASIL, 2008).

Esse material cristalizado é lavado e seco obtendo-se assim o primeiro produto do processo de produção de alumínio: a alumina.



1.2.5 Calcinação

O material obtido na etapa de precipitação é aquecido a 1000°C para remoção da umidade livre e água de cristalização (ARMSTRONG & DANN, 2000). A alumina obtida é então utilizada na fabricação do alumínio. Durante essa etapa de calcinação, obtém-se como rejeito, no filtro eletrostático, um pó preto muito fino, contendo altas quantidades de alumina, que é descartado em aterros industriais, contribuindo assim para poluição do meio ambiente.

Entretanto, em algumas indústrias, este rejeito retorna ao processo para recuperação.

A **Figura 1** mostra as etapas de fabricação da alumina.

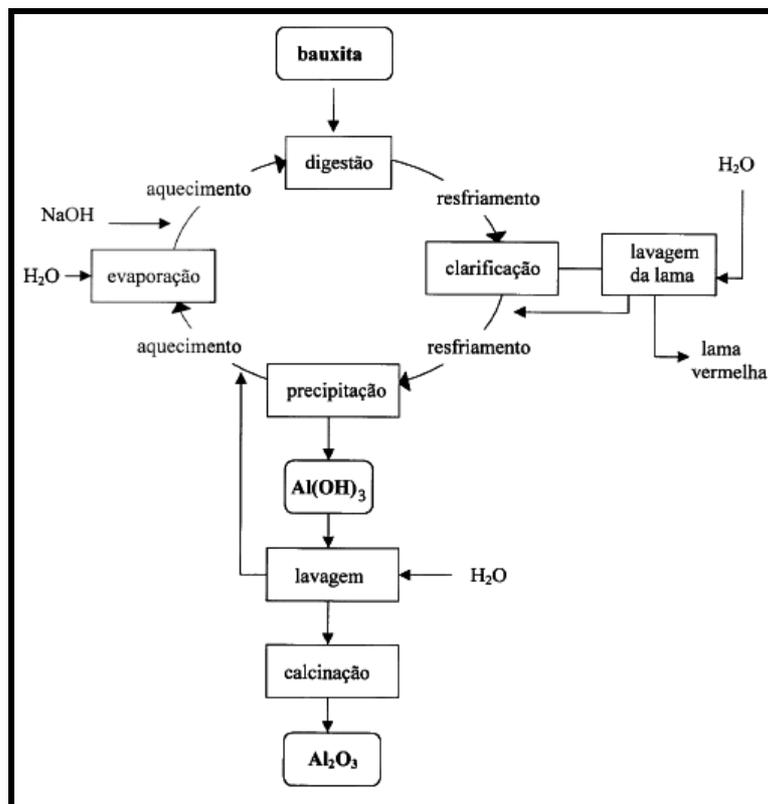


Figura 1 - Etapas de fabricação da alumina pelo processo Bayer.

1.3 Poliuretanos – Uma revisão

O poliuretano é polímero formado de macromoléculas lineares que apresentam na cadeia a repetição do grupamento funcional **uretano** (**Figura 2**)(WOODS, 1990).

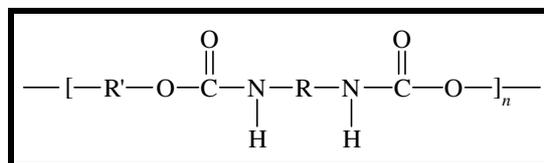
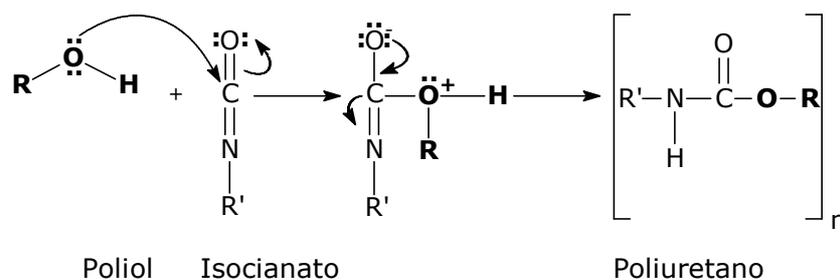


Figura 2 - Estrutura do poliuretano.

É produzido pela reação de um isocianato com um polioliol (LEFEBVRE *et al.*, 2005). Embora seja uma reação de policondensação, não ocorre liberação de subprodutos, como nas reações de condensação usuais (MANO *et al.*, 2005; SOLOMONS, 1996) (**Esquema 1**).



Esquema 1 - Reação de obtenção do poliuretano.

Sua formulação foi patenteada pelo químico Otto Bayer (YI *et al.*, 2006), em 1937, sendo considerado um dos materiais poliméricos de maior êxito neste século, devido à sua versatilidade.

O mercado de poliuretanos, iniciado na década de 1930, atingiu em 2000 um consumo mundial da ordem de 8,5 milhões de toneladas, com previsão de 10,8 milhões de toneladas, em 2004, sendo a demanda prevista para 2010 em torno de 16 milhões de toneladas (**Tabela 1**). Atualmente, este material ocupa a sexta posição, com cerca de 5% do mercado dos plásticos mais vendidos no mundo.

Tabela 1 - Demanda mundial de poliuretanos (t).

Região	2000	2005	2010
América do Norte	2946 x 10 ³	3745 x 10 ³	4114 x 10 ³
América do Sul	475 x 10 ³	470 x 10 ³	568 x 10 ³
Oriente Médio e África	491 x 10 ³	769 x 10 ³	1175 x 10 ³
Ásia	1143 x 10 ³	1932 x 10 ³	2300 x 10 ³
China	1679 x 10 ³	2910 x 10 ³	4300 x 10 ³
Europa Ocidental	2831 x 10 ³	3295 x 10 ³	3626 x 10 ³
Europa Oriental	356 x 10 ³	602 x 10 ³	825 x 10 ³
TOTAL	9923 x 10 ³	13752 x 10 ³	16907 x 10 ³

(Fonte: VILAR, 2008)

Na fabricação de poliuretanos, a natureza química dos reagentes pode ser escolhida de acordo com as propriedades desejadas. Esta flexibilidade possibilita a obtenção de uma gama de compostos com diferentes propriedades químicas e físicas (LEE *et al.*, 2001; LIGOURE *et al.*, 2005).

Na área de produtos flexíveis, por exemplo, o poliuretano popularizou-se nos segmentos de colchões, estofados e assentos automotivos; os semi-rígidos na indústria automotiva na forma de descansa-braços, painéis, pára-choques; os micro-celulares em calçados; e os rígidos no isolamento térmico de geladeiras, caminhões frigoríficos, na construção civil em painéis divisórios. Além destas aplicações, os poliuretanos são utilizados na fabricação de elastômeros, tintas, revestimentos, adesivos e impermeabilizantes (WOODS, 1990).

Os consumos percentuais aproximados nos diferentes segmentos industriais são mostrados na **Figura 3**.



(Fonte: VILAR, 2008).

Figura 3 - Consumo de poliuretano em diferentes segmentos industriais.

Vale ressaltar que embora colchões e estofados representem o maior mercado atualmente em termos de volumes, outros mercados estão experimentando uma maior

taxa de crescimento, especialmente a produção de espumas rígidas usadas para construção.

Esta tendência está em concordância com a norma atual de reduzir o efeito estufa e melhorar a eficiência energética, como também a urbanização continuada de muitas economias em desenvolvimento. Fora do setor de refrigeração, o crescimento global da produção de espuma rígida é estimado em 5% por ano, durante os próximos 4-5 anos (**Tabela 2**)(VILAR, 2008).

Tabela 2 - Mercado mundial de poliuretanos (%) de 2001 e 2010.

Produto / Aplicação	2001	2010
Colchões & Estofados	32	26
Calçados	6	6
Elastômeros & RIM	6	7
Espumas Moldadas	15	17
Revestimentos, Adesivos & Selantes	18	19
Construção	17	24
Equipamentos (isolamento térmico)	6	5

(Fonte: VILAR, 2008).

Os principais reagentes empregados na fabricação de espumas flexíveis de poliuretanos são polióis, isocianatos e aditivos, tais como: surfactantes, agentes de expansão, catalisadores, retardantes de chamas, cargas, entre outros (ARMISTEAD & WILKES, 1988).

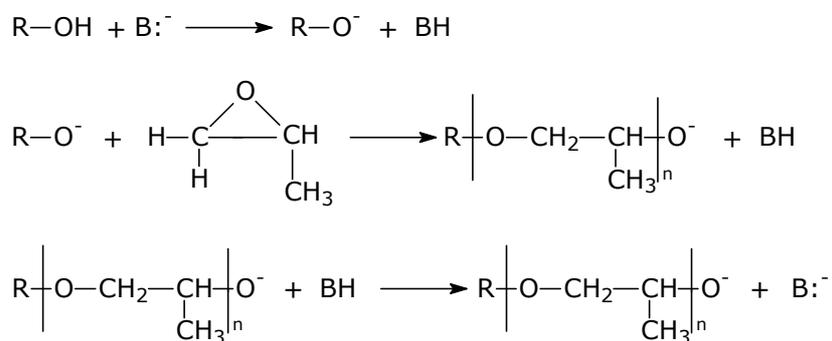
1.3.1 Polióis

Uma grande variedade de polióis é utilizada na fabricação dos poliuretanos (WOODS, 1990). Os mais consumidos são os polióis poliéteres de diferentes estruturas a base de poli(oxipropileno) e poli(oxipropileno/etileno) (PPG's), seguidos dos polióis poliésteres. Além desses polióis temos ainda os: polióis poliméricos e polióis derivados do óleo de mamona.

Os polióis poliéteres são obtidos pela polimerização dos óxidos de propileno, etileno e butileno. Os mais empregados são derivados do poli(óxido de propileno) glicol e copolímeros de poli(óxidos de propileno/etileno) glicóis (PPG's)(WOODS, 1990; SOUZA, 2003).

Os PPG's são obtidos através da polimerização aniônica do óxido de propileno (PO) e pela copolimerização dos óxidos de propileno e etileno (EO). A primeira etapa do processo de obtenção do PPG consiste na reação de um álcool com uma base forte, que

usualmente é o hidróxido de potássio, formando o alcoóxido correspondente e iniciando a reação de polimerização. A reação é mostrada no **Esquema 2** (VILAR, 2008).



Esquema 2 - Etapas de obtenção do PPG.

Outros polióis poliéteres, como o poli (óxido de tetrametileno) glicol, são utilizados em fibras e elastômeros de poliuretano de alto desempenho; e os polióis poliméricos, que apresentam em sua constituição carga de materiais poliméricos, são usados em espumas flexíveis de alta resiliência, que são aquelas com alta capacidade de retorno após serem submetidas à compressão (SOUZA, 2003).

Além desses, temos os polióis poliésteres que são utilizados em espumas semi-rígidas, tintas de alto desempenho e em menor proporção, na fabricação de espumas flexíveis.

Normalmente, polióis com peso molecular entre 1000 e 6000 dão origem às espumas flexíveis e elastômeros. Polióis de cadeia curta ($250 < 1000$) produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas e tintas, de alto desempenho (WOODS, 1990).

Uma tendência global no mercado de poliuretanos é a procura por 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. Dentre estes podem ser destacados os polióis derivados do óleo de mamona (SILVA, 2003) e os obtidos a partir de óleos vegetais poliinsaturados (MOTHÉ & ARAÚJO, 2004).

O óleo de mamona (**Figura 4**) é o único polioliol encontrado na natureza na forma em que é utilizado. Ele é um triglicerídeo presente em teores de 40 a 50% na semente da planta "Ricinus Communis" que é encontrada em regimes tropicais e subtropicais, muito abundante no Brasil. O óleo de mamona é um líquido viscoso (viscosidade 500 -

800 cP a 25°C) obtido pela prensagem das sementes ou por extração com solvente (MELO, 2001; VILAR, 2008).

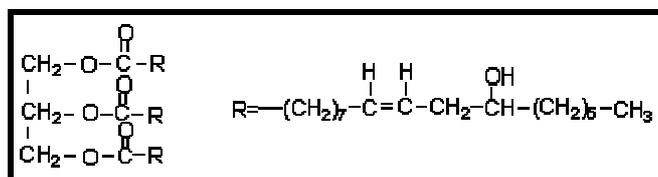


Figura 4 - Estrutura do óleo de mamona.

No óleo de mamona, cerca de 90% do ácido graxo presente na molécula do triglicerídeo é o ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxioléico) sendo os restantes 10% constituídos de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente dos ácidos oléicos (3,5%) e linoléicos (4,5%). O óleo de mamona poliuretano é utilizado em teores de até 20%, junto com o poliálcool poliéter na fabricação de espumas flexíveis em bloco, e em encapsulamento elétrico eletrônico (VILAR, 2008).

1.3.2 Isocianatos

Diversos tipos de isocianatos alifáticos e aromáticos são encontrados no mercado, porém cerca de 95% de todos os isocianatos consumidos são derivados do diisocianato de tolueno (TDI), normalmente utilizado na mistura dos isômeros 2,4 e 2,6, e, do diisocianato de difenilmetano (MDI) (CHATTOPADHYAY & RAJU, 2007).

O TDI (**Figura 5**) é um isocianato que apresenta maior reatividade do grupamento $-\text{NCO}$ localizado na posição quatro do anel aromático em relação aos grupamentos $-\text{NCO}$ nas posições dois e seis, devido principalmente ao impedimento estérico do grupo metila vizinho. É empregado na fabricação de espumas flexíveis (LEFEBVRE *et al.*, 2004).

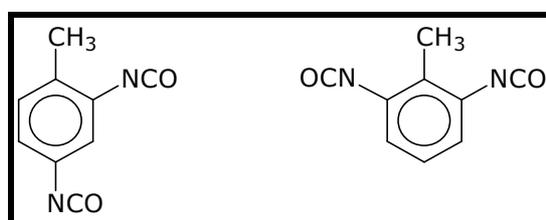


Figura 5 - Estrutura dos isômeros 2,4 e 2,6 - diisocianato de tolueno (TDI).

Outro isocianato amplamente utilizado na fabricação de poliuretanos, tais como, adesivos, selantes, elastômeros, espumas flexíveis e rígidas, entre outros, é o diisocianato de difenilmetano (MDI) (**Figura 6**) (KNAUB *et al.*, 1995).

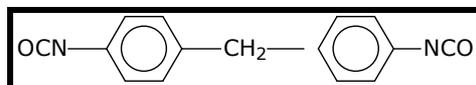


Figura 6 - Diisocianato de difenilmetano.

As principais aplicações do MDI estão listadas na **Tabela 3**.

Tabela 3 - Aplicações do MDI.

FUNCIONALIDADE	DESCRIÇÃO	APLICAÇÕES
2,0	MDI puro	Preparação de prepolímeros, adesivos flexíveis, fibras têxteis, elastômeros termoplásticos, solados, elastômeros de alto desempenho, revestimento de couro, selantes.
2,0 – 2,1	MDI puro modificado, MDI com alto teor de <u>o,p</u> Prepolímero de MDI poliuretano	Elastômeros moldados por vazamento, RIM, elastômeros, revestimentos e adesivos flexíveis, espumas microcelulares.
2,1 – 2,5	Poliisocianatos líquidos de baixa funcionalidade, mistura de isômeros, misturas com MDI cru	Espumas flexíveis, semi-rígidas em peças automotivas para absorção de impacto, pisos esportivos, elastômeros moldados por vazamento, encapsulamento elétrico.
2,7 – 2,8	MDI polimérico de baixa viscosidade	Espumas rígidas, espumas para isolamento térmico, aglomerante de raspas de madeira e em fundição, adesivos rígidos, pisos.
> 2,9	MDI polimérico de alta viscosidade	Espumas rígidas de POLIURETANO e poliisocianurato, espumas resistentes ao fogo para construção.

(Fonte: VILAR 2008).

1.3.3 Surfactantes

Surfactantes são materiais tensoativos que são essenciais na fabricação de poliuretanos expandidos. Tais agentes promovem emulsificação de reagentes incompatíveis da formulação, reduz a tensão superficial, auxilia na aeração facilitando a incorporação de ar, promove a nucleação das bolhas de ar durante a mistura dos reagentes e estabiliza o polímero em crescimento pela redução dos pontos de tensão e espessura das paredes das células (WOODS, 1990; ZHANG *et al.*, 1997).

Os surfactantes mais empregados na fabricação de poliuretanos flexíveis são misturas poliméricas contendo polidimetilsiloxano (PDMS) e copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno (PEO-PPO) (**Figura 7**) (ZHANG *et al.*, 1999).

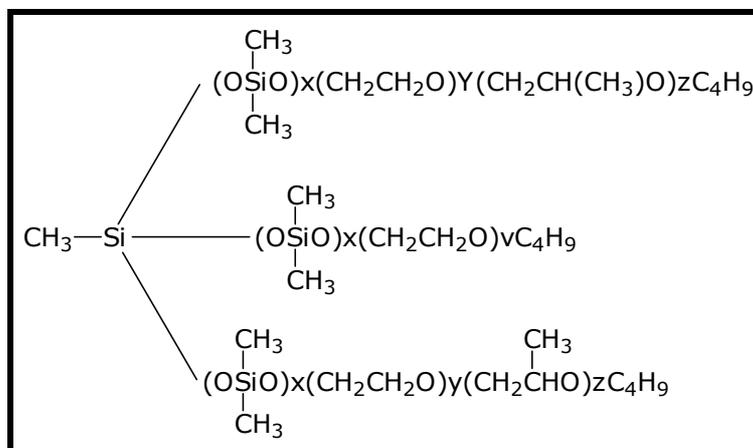


Figura 7 - Estrutura de surfactante PDMS/POE.

1.3.4 Agentes de expansão

Os poliuretanos expandidos utilizam, além de isocianatos, polióis e surfactantes, os agentes de expansão, necessários na expansão do material.

Os agentes de expansão mais utilizados são a água, que reage com os isocianatos, liberando gás carbônico e os agentes de expansão auxiliares, que são compostos de baixo ponto de ebulição, sendo volatilizados pelo calor desprendido durante a reação de formação dos poliuretanos (SOUZA, 2003).

Entre os agentes de expansão auxiliares destacam-se o cloreto de metileno e os clorofluorcarbonos (CFC), ácido fórmico, os hidrocarbonetos perfluorados (HFC's) e os clorofluorcarbonos hidrogenados (HCFC's). Os CFC's são os principais responsáveis pela destruição da camada de ozônio e, tem sido substituídos pelos HCFC's e HFC's (TANG *et al.*, 2002), que são menos danosos ao meio ambiente (MODESTI *et al.*, 2001; TANG *et al.*, 2001).

1.3.5 Catalisadores

Em termos de produtividade industrial, na ausência de catalisadores, o grupo isocianato reage lentamente com polióis, água e ele próprio (WOODS, 1990). A escolha do catalisador para a manufatura dos poliuretanos é normalmente dirigida para a

obtenção de um perfil adequado entre as diversas reações que ocorrem durante os processos de fabricação.

Os catalisadores são empregados na fabricação de espumas flexíveis, semi-rígidas, espumas rígidas, elastômeros, microcelulares, revestimentos, selantes, adesivos, entre outros materiais de poliuretano (WOODS, 1990).

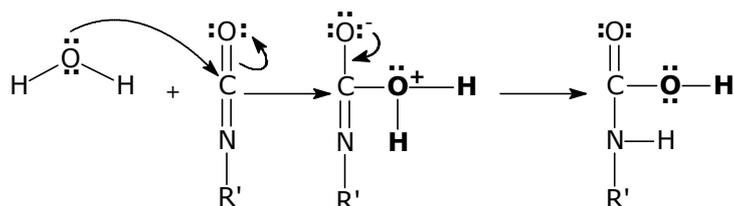
Diferentes tipos de catalisadores são usados para a reação do isocianato com água e com polióis, os quais podem ser aminas terciárias alifáticas ou aromáticas, e compostos organometálicos.

Nas espumas flexíveis de poliuretano, por exemplo, as aminas alifáticas terciárias são utilizadas juntamente com o composto organometálico, onde há promoção de um efeito sinérgico nas reações de expansão e polimerização (gelificação) (MARK *et al.*, 1987).

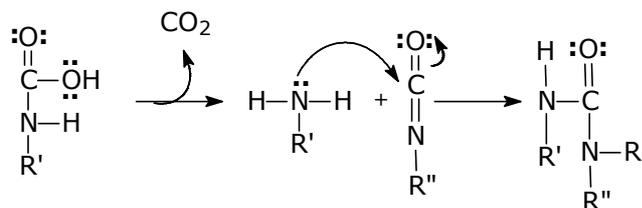
A reação de expansão ocorre em duas etapas sendo catalisada pelas aminas terciárias. Este processo envolve a doação de elétrons pelo nitrogênio terciário para o carbono do grupo isocianato, formando um composto intermediário. O efeito catalítico é aumentado pela basicidade e reduzido pelo impedimento estérico do nitrogênio amínico (VILAR, 2008).

Neste processo de expansão, um intermediário instável (ácido carbâmico) é formado, pela reação da água com o isocianato. O ácido carbâmico formado sofre descarboxilação, liberando dióxido de carbono, o que promove a expansão, com formação de ligações de uréia (ARMISTEAD & WILKES, 1988; SOLOMONS, 1996) (**Esquema 3**).

Etapa 1: Formação do ácido carbâmico.



Etapa 2: Formação de ligações de uréia.



Esquema 3 - Mecanismo de formação da poliuréia.

Os catalisadores organometálicos são principalmente empregados na catálise da reação de polimerização do isocianato com o polioli, para formação de espumas flexíveis de poliuretano (**Esquema 1**, p. 5)(SOLOMONS, 1996).

O catalisador mais utilizado nesta polimerização é octoato de estanho(II), também chamado de *bis*(2-etilhexanoato) de estanho(II) (WOODS, 1990), cuja estrutura está descrita na **Figura 8**.

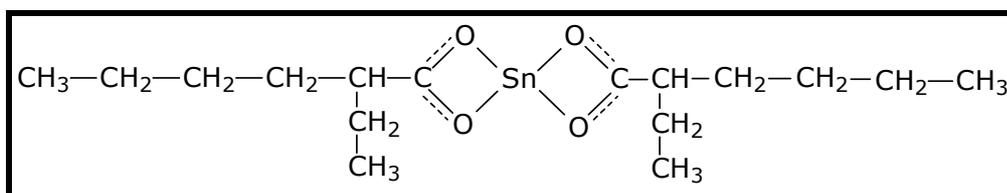
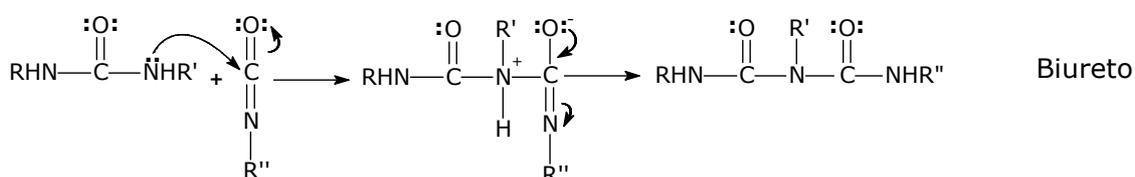


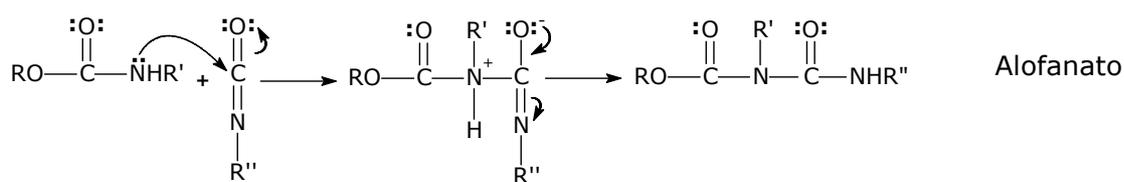
Figura 8 - Octoato de estanho(II).

Ainda na formação de poliuretanos celulares destaca-se o processo de reticulação polimérica, o qual ocorre pelas reações do isocianato com as unidades de uréia e uretanos formadas nas etapas de expansão e polimerização.

A poliuréia ao reagir com o isocianato forma grupos biuretos e, os grupos uretanos reagem com o isocianato formando grupos alofanatos. Este fenômeno aumenta com o aumento do teor de água utilizado durante a preparação da espuma (**Esquema 4**) (DUQUESNE *et al.*, 2001; MELO, 2001).



Biureto



Esquema 4 - Formação de biuretos e alofanatos.

1.3.6 Retardantes de chamas

As espumas flexíveis de poliuretano, como todos os materiais orgânicos são inflamáveis. Isso tem sido motivo de grande interesse e preocupação, devido à crescente aplicação deste material em diversos produtos que estão presentes no cotidiano das pessoas (WANG, 2000).

Com o objetivo de diminuir a inflamabilidade, algumas substâncias são adicionadas a fim de retardar ou até mesmo extinguir o processo de queima. Tais substâncias são denominadas retardantes de chamas e são amplamente utilizados na síntese de materiais poliméricos (WANG, 2000).

Para se entender os mecanismos de atuação de um retardante de chamas, faz-se necessário um rápido esboço sobre o processo de combustão (GALLO & AGNELLI, 1998).

Processo de combustão

A principal causa da alta inflamabilidade das espumas flexíveis é que durante o aquecimento há liberação de pequenas moléculas que atuam como combustíveis em condições de temperaturas elevadas (MODESTI *et al.*, 2001).

Neste processo de cinco etapas, ocorre uma reação entre materiais e o oxigênio atmosférico, liberando calor e gerando, como produtos da reação, CO₂ e água. Tais etapas estão descritas a seguir (GALLO & AGNELLI, 1998).

Aquecimento do polímero: Calor de fonte externa é fornecido ao material que progressivamente tem a temperatura aumentada. A transferência de calor pode se dar pelo contato direto com a chama, por contato com gases quentes ou ainda por condução através de um corpo sólido. Os principais fatores envolvidos nesta etapa são: calor

específico, condutividade térmica e calor latente, envolvido em eventuais mudanças de fase (RABELLO, 2000).

Pirólise: Neste estágio o polímero é decomposto, ocorrendo liberação de pequenas moléculas, formando-se gases combustíveis. A velocidade de decomposição depende da estabilidade térmica do polímero. Sendo a decomposição um processo exotérmico, este eleva a temperatura do material.

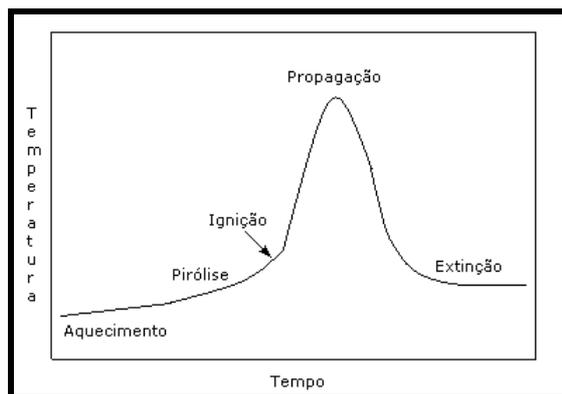
Ignição: Na medida em que se difunde a partir da superfície do material polimérico, os produtos da pirólise encontram-se com o oxigênio, o qual se difunde em sentido contrário, numa região denominada queima gasosa, onde as condições de temperatura e concentração de gases combustíveis e de oxigênio atingem níveis tais que permite a ignição por intermédio de uma fonte externa de calor ou se a temperatura for suficientemente alta, por autoignição.

A temperatura na qual o primeiro fenômeno ocorre é denominada ponto de fulgor, enquanto a temperatura na qual o segundo ocorre é denominado ponto de ignição. Os principais fatores que influenciam esta etapa são as temperaturas de ignição e de autoignição e o chamado índice de oxigênio, definido como a concentração mínima de oxigênio necessária para sustentar a combustão (RABELLO, 2000).

Combustão e propagação: Os radicais livres gerados na pirólise desempenham um importante papel na etapa de ignição, desencadeando reações de combustão altamente exotérmicas, cujo calor liberado dá início a um processo denominado retroalimentação térmica. Tal mecanismo sustenta os processos de pirólise e ignição enquanto houver material combustível disponível. Nesta etapa o fogo se propaga através da superfície do material atingindo outras regiões e tornando o processo de queima irreversível. O principal fator que afeta esta etapa é o calor de combustão dos componentes do material polimérico.

Extinção: Com a propagação das chamas a disponibilidade de material combustível e/ou de oxigênio gradativamente diminui, até que o calor gerado pelas reações de combustão não seja suficiente para manter o processo de queima. Nesta etapa as chamas diminuem e ocorre extinção do processo de queima.

A **Figura 9** mostra a representação esquemática dos estágios da combustão (RABELLO, 2000).



(Fonte: RABELLO, 2000).

Figura 9 - Processo de combustão.

Aplicações e mecanismos de atuação

Como espumas flexíveis de poliuretano e até mesmo outros materiais poliméricos têm amplas aplicações, atualmente observam-se as crescentes exigências das normas de segurança. Nesta perspectiva, a inflamabilidade é uma das barreiras de utilização de alguns polímeros uma vez que oferecem risco para segurança dos usuários (GALLO & AGNELLI, 1998).

Logo, grande tem sido o incentivo para o desenvolvimento de retardantes de chamas, que reduzem a probabilidade de combustão durante a fase de iniciação do fogo, bem como a velocidade de propagação da chama.

Existem alguns polímeros que são intrinsecamente auto-extinguíveis, ou seja, apresentam resistência ao fogo. Como exemplo deste tipo de polímero pode ser citado o poli (cloreto de vinila) (PVC) (**Figura 10**) (RABELLO, 2000).

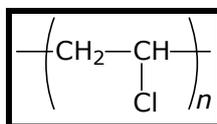


Figura 10 - Estrutura do PVC.

Porém estes materiais são uma minoria sendo os retardantes indispensáveis em vários ramos industriais como o eletroeletrônico, o da construção civil e da indústria de móveis. Nestes setores os retardantes são utilizados na produção de artigos tais como: isolamento de fios e cabos, instalações telefônicas, gabinetes de televisões e de

aparelhos de som, partes internas de aeronaves, tanques de combustíveis, cobertura de telhados, janelas, móveis, carpetes, espumas de colchões, entre outros.

Conforme o nível de segurança exigido, um material é considerado bom retardante de chamas se atender os seguintes requisitos (RABELLO, 2000):

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

Vale salientar que nenhum material agrega todos os itens acima citados sendo necessário analisar a aplicação do mesmo para avaliar quais são os requisitos relevantes em tal aplicação.

Quanto aos mecanismos de ação, o retardante pode atuar fisicamente, quimicamente, ou de ambas as formas nas fases sólidas, líquidas ou gasosas; interferindo com uma etapa particular do processo de queima.

Ação física

Por ação física, um retardante de chamas pode atuar das seguintes formas (GALLO & AGENELLI, 1998):

Resfriamento: processos endotérmicos, disparados pelo agente retardante de chamas, resfriam o substrato a temperatura abaixo das requeridas para ocorrência de pirólise.

Formação de camada protetora: a fase condensada do substrato combustível é isolada da fase gasosa por uma camada protetora sólida ou gasosa. O processo de retroalimentação térmica é retardado ou interrompido, o que causa resfriamento da fase condensada, inibindo a pirólise. A camada protetora também reduz ou impede a transferência de gases combustíveis para a região de queima gasosa, o que contribui para inibição das reações de combustão.

Diluição: a incorporação de aditivos que liberam gases inertes quando decompostos, dilui os combustíveis na fase sólida e gasosa, de modo que o ponto de fulgor do material se torna mais elevado.

Ação química

As reações químicas mais significativas que interferem no processo de combustão ocorrem nas fases sólida e gasosa, da seguinte maneira (RABELLO, 2000; CAMINO *et al.*, 2001):

Reações na fase gasosa: o retardante de chama interrompe a ação dos radicais livres no processo de combustão. Os fenômenos exotérmicos são assim interrompidos, causando resfriamento do sistema como um todo, o que diminui a evolução de gases inflamáveis até eventualmente a completa extinção.

Reações na fase sólida: Dois tipos de reações podem ocorrer na fase sólida: em primeiro lugar, o retardante de chama pode acelerar o processo de fragmentação do polímero, causando um fluxo pronunciado dos fragmentos para fora da esfera de influência da chama, que por falta de combustível, se reduz ou é extinta; em segundo lugar, o retardante de chama pode causar a formação de uma camada de carbono na superfície do polímero, a qual atuará fisicamente como uma camada protetora. Isto pode ocorrer, por exemplo, pela ação desidratante do agente sobre o polímero, gerando ligações duplas, as quais podem provocar a carbonização da superfície através de ligações cruzadas e ciclização.

Efeitos sinérgicos

A combinação de retardantes com diferentes modos de ação pode produzir efeitos complementares, sinérgicos ou antagônicos. Enquanto o efeito complementar é a soma das ações individuais, os outros efeitos são maiores e menores respectivamente que a soma de suas ações isoladas.

Os efeitos sinérgicos são de grande importância prática. É comum o fato de certo retardante de chama ter pouco ou nenhum efeito quando usado isoladamente, mas reduzir significativamente a quantidade necessária de outro retardante, usualmente mais caro, quando ambos são usados em conjunto (GALLO & AGNELLI, 1998).

Principais retardantes de chamas

Os principais retardantes de chamas utilizados são: hidróxido de alumínio (PINTO *et al.*, 2000), boratos, fosfatos (MODESTI *et al.*, 2001), compostos nitrogenados (HORACEK & GRABNER, 1996), halogenados, trióxido de antimônio (WANG, 2000), hidróxido de magnésio (ROTHON & HORNSBY, 1996).

Hidróxido de alumínio ou alumina triidratada (Al(OH)₃)

Quando, em processo de aquecimento, um composto polimérico que contém o hidróxido atinge temperaturas da ordem de 230°C, tem início a seguinte reação de desidratação (**Equação 3**) (PINTO *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2007).



A taxa de decomposição máxima ocorre entre 300 e 350 °C, intervalo que coincide com as temperaturas de pirólise da maior parte dos polímeros de uso comum.

Além disso, a cinética desta reação é favorável, sendo que o fluxo de calor retirado do substrato atinge a mesma ordem de magnitude do fluxo de calor observado entre as zonas de queima gasosa e de pirólise para boa parte dos polímeros de uso comum. Portanto, durante sua decomposição térmica, o hidróxido de alumínio absorve parte do calor de combustão que retorna para o substrato, oriundo da zona de queima gasosa, atenuando desta maneira a retroalimentação térmica.

Neste mecanismo se observa o resfriamento da superfície do material e conseqüentemente, ocorre redução das taxas de aquecimento e pirólise.

Vale pontuar que o volume de água liberado faz com que expressivas quantidades adicionais de calor sejam absorvidas tanto para o aquecimento, devido ao elevado calor específico da água, quanto para a vaporização, devido ao elevado calor de vaporização da mesma e, o vapor de água formado tem efeito diluidor na fase gasosa, reduzindo a quantidade de oxigênio disponível nas vizinhanças da fase condensada e na zona de queima gasosa.

Por fim, no processo de decomposição ocorre a formação de um óxido refratário de Al_2O_3 que atua como camada protetora e isolante térmico reduzindo a troca de calor da zona de queima gasosa e a superfície do polímero.

Boratos (BO_3^{3-})

Os boratos são usados especialmente como auxiliares de outros retardantes, devido ao seu efeito sinérgico. Possuem baixa eficiência quando utilizados isoladamente.

As formas de uso mais comuns são o pentaidratado, o decaidratado, o ácido bórico e o borato de zinco.

Durante a etapa de aquecimento, estes compostos fundem-se formando uma camada de bórax sobre o substrato, o que isola a zona de pirólise da zona de queima gasosa, inibindo o mecanismo de retroalimentação térmica.

Fosfatos (PO_4^{3-})

No estágio de aquecimento dos compostos atinge-se uma temperatura na qual os fosfatos sofrem decomposição, gerando ácido fosfórico, o qual desidrata o substrato polimérico formando uma camada protetora incombustível, inibindo o mecanismo de retroalimentação térmica de modo análogo ao dos boratos (MARK *et al.*, 1987).

A desidratação libera apreciáveis quantidades de água e gases não combustíveis, que colaboram para o efeito final de retardância.

As formas mais comuns são o fosfato de tricloroetila e o polifosfato de amônio.

Halogenados (RX ; $X = F, Cl, Br, I$)

São compostos, que interferem no mecanismo de radicais livres, em fase gasosa, que dá origem ao processo de combustão (RABELLO, 2000).

Os radicais de alta energia $OH\cdot$ e $H\cdot$ formados nas etapas iniciais de combustão são neutralizados pelos compostos halogenados (GALLO & AGENELLI, 1998).

Trióxido de antimônio (Sb_2O_3)

O trióxido de antimônio é praticamente o único composto de antimônio usado como retardante de chamas, não apresentando quase nenhuma eficiência, quando utilizado isoladamente. Entretanto, quando ele é utilizado em conjunto com os retardantes de chama halogenados observa-se uma ação sinérgica positiva.

Hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$)

Este composto apresenta mecanismo de retardância similar ao do $Al(OH)_3$, mas apresenta temperatura de decomposição a 300°C. Por apresentar custo elevado é usado normalmente nos polímeros que apresentam temperatura de processamento acima da temperatura de decomposição térmica da alumina triidratada (ROTHON & HORNSBY, 1996).

1.3.7 Cargas

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, das seguintes formas, as propriedades de um polímero: maior estabilidade dimensional, menor retração de moldagem, menor dependência com a temperatura, maior rigidez, maior dureza, maior densidade, entre outros (BORRELLY, 2008).

Ao adicionar uma carga a um polímero, para formar um material conjugado bifásico, a primeira idéia é a de que as propriedades do material sejam intermediárias entre as propriedades dos dois componentes. Dentro desse entendimento a adesão entre o polímero e material a ser utilizado como carga é muito importante (SOUZA, 2003).

O grau de adesão entre as fases pode ser avaliado qualitativamente em um material conjugado pela sua resistência tênsil. Caso a propriedade introduzida pela carga seja superior à do polímero puro, significa que a matriz transferiu parte das tensões para fase dispersa. Esta transferência de tensões ocorre através da região de contato entre o polímero e a carga, chamada interface, e é resultado da deformação elástica longitudinal entre carga e matriz e do contato por fricção entre os componentes (CALLISTER, 2002).

De acordo com este entendimento, a interface assume um papel decisivo nas propriedades mecânicas do material final, de modo que uma boa adesão resulta em boas propriedades mecânicas (NUNES *et al.*, 2000).

Os mecanismos de adesão entre os constituintes de um material conjugado são basicamente por ligação química e adesão mecânica.

A ligação química é a forma mais eficiente de adesão e ocorre geralmente com a aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga, que serve como ponte entre o polímero e o reforço. A resistência na interface depende do número e tipo de ligações estabelecidas. Já a adesão mecânica é resultado do preenchimento pelo polímero dos entalhes da carga. A resistência desta adesão tende a ser baixa a menos que haja um grande número de ângulos de reentrância na superfície da carga (RABELLO, 2000).

Em princípio qualquer material pode ser utilizado como carga. Entretanto alguns aspectos devem ser considerados ao selecionar um material para esta finalidade. São eles:

Tamanho: as partículas podem ter grande variedade geométrica, porém elas devem possuir aproximadamente as mesmas dimensões. Para que ocorra reforço eficaz, as partículas devem ser pequenas e devem ter facilidade de dispersão na matriz polimérica (SAINT-MICHEL *et al.*, 2006).

Pureza química: a presença de íons metálicos ativos acelera as reações gradativas da matriz. A matéria orgânica presente em algumas argilas pode volatilizar durante o processo dificultando as etapas de mistura e moldagem (RABELLO, 2000; ROTHON & HORNSBY, 1996).

Abrasividade: cargas abrasivas provocam desgaste excessivo nos equipamentos de mistura e processamento (MOTHÉ & ARAUJO, 2004).

Custo: os elevados custos são verificados se o desempenho do material for superior ao das cargas convencionais (SOUZA, 2003).

A análise detalhada destes fatores contribui para um material com boas propriedades.

Quanto à forma as cargas podem se apresentar como partículas ou fibras (CALLISTER, 2002). As cargas particuladas são muito utilizadas em espumas flexíveis o que aumenta a densidade e resistência à compressão. Cargas fibrosas são reforçantes e melhoram a resistência à tração.

Existem vários tipos de materiais que são utilizados como carga. Os carbonatos, por exemplo, contribuem com mais da metade do consumo de cargas para polímeros. Entre os materiais inorgânicos utilizados como carga destacam-se: carbonatos (RAI & SINGH, 2003; SAINT-MICHEL *et al.*, 2006), alumina (DONOMOTO, 1986), argilas, fibra de vidro, talco (NUNES *et al.*, 2000). Já os materiais orgânicos, têm-se: negro de fumo, fibras sintéticas, fibras naturais (MELO, 2001; MOTHÉ *et al.*, 2002).

Nas espumas flexíveis de poliuretano, por exemplo, as cargas favorecem o aumento de densidade e a resistência à compressão (SOUZA, 2003). Porém, reduzem a resiliência e contribuem para o aumento da deformação permanente. Além disso, propriedades como o rasgo, por exemplo, são bastante afetadas pela introdução da carga. Assim como nos retardantes, se faz necessário saber para qual fim o material será empregado para fazer a dosagem correta do mesmo na matriz polimérica, obtendo um produto de qualidade confiável.

Como dito anteriormente a principal aplicação dos poliuretanos é na fabricação de espumas flexíveis, sendo estas consideradas plásticos celulares com amplas aplicações cotidianas. Como as espumas flexíveis de poliuretano foram foco deste trabalho a considerações a seguir serão focadas principalmente sobre este material.

1.3.8 Etapas da síntese das espumas flexíveis

A formação de uma espuma flexível consiste em 5 etapas. São elas: dispersão dos reagentes, nucleação, expansão, estabilização e abertura das células (YASUNAGA *et al.*, 1996; SOUZA, 2003).

Dispersão dos reagentes

A dispersão dos reagentes é a primeira etapa do processo e consiste na mistura dos reagentes. Nesta etapa o surfactante desempenha importante papel que é de uniformizar os reagentes na massa poliméricas, que podem ser incompatíveis entre si.

Nucleação

Na etapa de agitação, ocorre a introdução de ar na mistura polimérica. Nesta etapa o surfactante, que atua abaixando a tensão superficial permite a introdução de uma quantidade de ar razoável para se formar os núcleos, que irão expandir, numa etapa posterior.

O controle da nucleação é essencial para definir o tamanho das células e a estrutura das mesmas no produto final. Se existir poucos núcleos formados durante a aeração, o dióxido de carbono formado causa supersaturação da solução. Assim as primeiras bolhas formadas crescem rapidamente formando células grandes. Quando o gás escapa da mistura, leva à abertura destas células, podendo levar ao colapso na espuma.

Expansão

Após cerca de cinco segundos de mistura o líquido começa a ficar cremoso, o que é indicativo da reação água/isocianato. Como dito anteriormente, esta reação leva à formação de gás carbônico, e, sendo exotérmica, permite a expansão do gás gerado no interior das bolhas, expandindo-as. Nesta fase não ocorre formação de novas bolhas, sendo o número de células finais igual ao número de núcleos inicialmente formados (SOUZA, 2003).

A baixa tensão superficial favorece a redução da pressão entre as bolhas de diferentes tamanhos. Esta etapa é denominada expansão e demora de 1 a 3 minutos para se completar e eleva a temperatura do sistema de 75 para 150°C.

Estabilização

Durante o crescimento, as membranas entre as bolhas se tornam delgadas (KHEMANI, 1997). A concentração de surfactante é naturalmente diminuída na parte mais fina ocasionando um gradiente de tensão superficial. Ocorre então, a migração de mais surfactante de silicone para a porção mais fina, restaurando a concentração de material nesta região, minimizando o gradiente formado. Este processo promove a estabilização das bolhas formadas (ZHANG *et al.*, 1999).

Abertura das células

A abertura das células formadas é um processo que é atribuído à separação de fases da massa polimérica em dois domínios, um rígido formado pela poliuréia e outro, flexível proveniente das cadeias do polioli (LIU & PAN, 1997).

A seguir (**Figura 11**) são descritas as etapas de formação de espumas flexíveis de poliuretano (VILAR, 2008).



Figura 11 - Etapas de formação de espumas flexíveis de poliuretano.

Para a obtenção de espumas flexíveis de qualidade, devem-se observar ainda, os seguintes fatores: temperatura, proporção estequiométrica dos reagentes, mistura uniforme e reprodutível e presença de contaminantes (WOODS, 1990).

Os reagentes devem estar livres de água e umidade. Estes contaminantes reagem facilmente com o isocianato e com o catalisador de polimerização, o que acarreta problemas no processo catalítico (VILAR, 2008). Quando a água também reage com o isocianato, por exemplo, ocorre formação de poliuréia o que também compromete o reagente, impedindo-o de ser utilizado na fabricação das espumas (WOODS, 1990).

1.3.8.1 Estrutura das espumas flexíveis e propriedades mecânicas

As espumas flexíveis têm estruturas segmentadas, em dois domínios principais. O chamado domínio flexível é constituído de longas cadeias flexíveis, provenientes do polioli, e o domínio rígido formado por segmentos aromáticos rígidos de poliuretanos e poliuréia. Esta estrutura segmentada é decorrente da diferença de polaridade dos grupos que compõem estes domínios, sendo que quanto maior for a diferença de polaridade entre os grupos maior será esta segmentação (LIU & PAN, 1997).

A literatura relata estudos sobre a separação de fases em segmentos rígidos e flexíveis nas espumas de poliuretano.

Neff e colaboradores estudaram os segmentos rígidos de uréia na morfologia de espumas flexíveis, variando o teor de água na formulação (NEFF *et al.*, 1998). Foi observado por microscopia eletrônica de transmissão que a uréia tende a se separar da cadeia polimérica e que o aumento desta fase é proporcional ao aumento de água na formulação. Ainda se observou neste estudo, que a formação de uréia é mais rápida do que a formação de uretano, sendo que este segmento não é incorporado na cadeia polimérica.

A **Figura 12** mostra a matriz polimérica na qual os segmentos flexíveis estão enovelados e os segmentos rígidos agrupados e fixados por interações, conforme observado em estudos de infravermelho e microscopia eletrônica de transmissão.

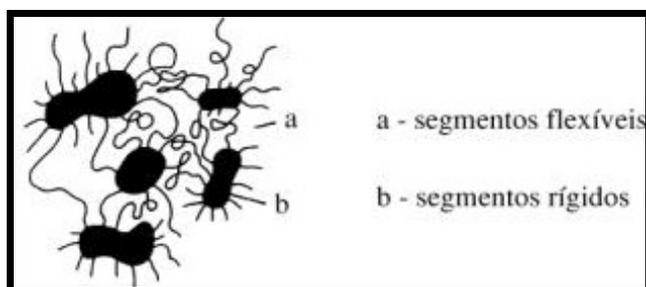


Figura 12 - Esquema dos domínios nos poliuretanos flexíveis.

Dependendo da natureza e tamanhos dos segmentos rígidos e do grau de segregação são formadas zonas tridimensionais. As ligações secundárias dependem da proximidade e do arranjo espacial entre os segmentos rígidos, e são principalmente ligações de hidrogênio entre os grupos uretânicos adjacentes (WOODS, 1990).

Apesar do fenômeno de segregação observado em espumas flexíveis, as interações entre cadeias, principalmente as ligações de hidrogênio dos segmentos rígidos contribuem para elevadas propriedades dos poliuretanos (**Figura 13**) (QI & BOYCE, 2005).

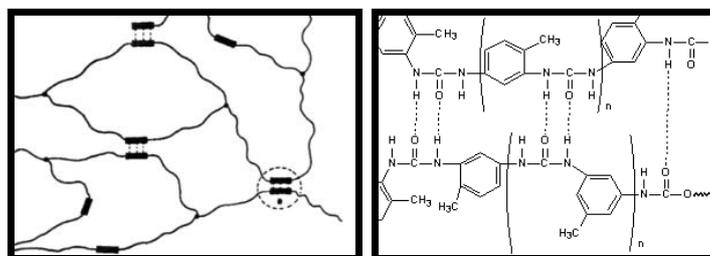


Figura 13 - Interações nos domínios rígidos das espumas.

Com o aumento do teor de segmentos rígidos, por exemplo, observa-se o aumento na dureza o que também melhora a resistência à compressão (NEFF *et al.*, 1997).

Porém, em termos de aplicação sempre se deve visar a finalidade a que se destina o espuma de poliuretano, pois suas propriedades devem estar compatíveis com o uso requerido.

As propriedades mais importantes, onde se analisa a qualidade da espumas flexíveis para o fim requerido, são: índice de isocianato (dureza), densidade aparente, resistência à compressão, deformação permanente e resistência ao fogo (SOUZA, 2003).

1.3.8.1.1 Índice de isocianato (CFD40)

Quando as espumas flexíveis são utilizadas na fabricação de colchões, estofados ou banco de automóveis, elas devem apresentar boa resistência à compressão, que será verificada pelo teor de ligações cruzadas na matriz polimérica. As ligações cruzadas objetivam restringir a mobilidade das cadeias poliméricas e, portanto, proporcionar resistência a força mecânica aplicada (SOUZA, 2003).

Vale salientar que o aumento de ligações cruzadas é responsável pelo enrijecimento da matriz, sendo este evento denominado dureza.

A dureza das espumas flexíveis é controlada pelo índice de isocianato.

O índice de isocianato (LEFEBVRE *et al.*, 2005) representa a relação estequiométrica entre as quantidades de isocianato, polioli e água, utilizados na formulação da espuma.

A elevação deste índice promove aumento da dureza com diminuição das resistências à tração, rasgo e alongamento, uma vez que o excesso de isocianato resulta na formação de maior número de ligações cruzadas de alofanato e biureto (MELO, 2001; SOUZA, 2003).

Sua fórmula pode ser dada pela **Equação 4**.

$$I = \frac{Qtde.de\ TDI\ (ppp) \times 100}{\left[\frac{Partes\ de\ poliol\ x.\ N.OH}{56100} + \frac{Partes\ de\ água}{9} \right] \times 87} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

I: Índice de isocianato;

Qtde. de TDI (ppp)= quantidade de TDI em 100 partes de poliol;

N. OH: número de grupos OH do poliol;

Partes de água (ppp): quantidade de água por cem partes de poliol.

1.3.8.1.2 Densidade aparente (ISO - 845)

A densidade de uma espuma é obtida pela divisão da massa pelo volume, conforme a **Equação 5**.

$$D = \frac{m}{V} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

D= Densidade aparente;

m= massa do bloco;

V= volume geométrico da espuma contendo espaços vazios.

A expressão densidade aparente é usada para os materiais celulares devido ao fato de sua densidade ser calculada com o volume do material expandido e não somente o volume do polímero sólido (SOUZA, 2003).

1.3.8.2.3 Resistência à compressão (ISO 3386)

A resistência à compressão é expressa pela tensão máxima que um material suporta quando submetido à compressão, antes do seu colapso. Nos testes de compressão se determina a força, a uma velocidade de deformação constante, necessária para comprimir um corpo de prova colocado entre duas placas paralelas controladas.

Nos poliuretanos flexíveis o comportamento elástico é verificado através das áreas entre as curvas de compressão e relaxamento (**Figura 14**).

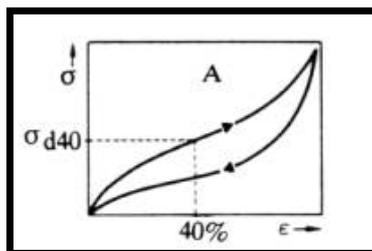


Figura 14 - Curva do comportamento elástico de espumas flexíveis.

As espumas flexíveis apresentam transições vítreas, de seus segmentos flexíveis entre -35 e -55 °C, dependendo do polioli usado (KAUSHIVA *et al.*, 2000). Desta forma, as cadeias poliméricas escoam facilmente quando submetida à tensão, por longos períodos de tempo.

O escoamento é minimizado com o aumento de ligações cruzadas (WOODS, 1990).

O teste consiste em submeter corpos de prova de tamanhos definidos a quatro ciclos de compressão-descompressão, sendo então, obtidos os parâmetros de histerese e deformação a 40% de compressão (CFD40), no quarto ciclo, para verificar o escoamento das cadeias poliméricas e relacioná-los com prováveis deformações.

1.3.8.2.3 Resistência ao fogo

Como dito anteriormente, o emprego de retardantes de chama visa a segurança do material. Para espumas de poliuretano a norma para avaliar as condições deste material durante incêndio é a UL 94.

Neste teste, amostras de espumas flexíveis de poliuretano, com dimensões definidas, são submetidas a chama por 10 segundos, sendo a chama retirada, e avaliado o tempo de auto-extinção (FERNANDES *et al.*, 1998). De acordo com os tempos obtidos no teste, o material pode ser enquadrado nas seguintes classes:

UL94V-0: a soma dos tempos de duração da chama, não é superior a 10 s, sendo que o aparato de algodão não incendiou pelo gotejamento.

UL94V-1: a soma dos tempos de duração da chama, não é superior a 30 s, sendo que o aparato de algodão não incendiou pelo gotejamento.

UL94V-2: igual a V-1 mas o aparato de algodão é incendiado por gotejamento.

1.4 Espectrometria Vida Média de Pósitron (EVMP)

O pósitron é considerado uma anti-partícula que pode aniquilar um elétron, sendo a massa das partículas convertida em radiação eletromagnética. Esta anti-partícula foi prevista por Dirac, em 1928, sendo suas propriedades descritas na **Tabela 4**.

Tabela 4- Principais propriedades do pósitron.

Raio (r_e)	$2,8 \times 10^{-15} \text{ m}$
Energia de repouso (Kev)	$511 = 8,2 \times 10^{-20} \text{ J}$
Tempo de vida no vácuo (τ)	infinito
Spin (\hbar)	$\frac{1}{2}$
Momento magnético (μ)	$9,3 \times 10^{-24} \text{ (J/T)}$
Carga (+e)	$1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Conforme a os dados apresentados, o tempo de vida do pósitron, no vácuo, é infinito. No entanto, ao interagir com a matéria, sua energia cinética decresce e ele pode se aniquilar com elétrons do meio.

Antes de se aniquilar, dependendo das propriedades físico-químicas do meio material em que se encontra, o pósitron pode se ligar ao elétron formando o positrônio, podendo este apresentar em dois estados: o orto-positrônio (o-Ps), para spins paralelos do elétron e do pósitron e o para-positrônio (p-Ps) caso esses spins sejam antiparalelos.

Os valores do tempo de vida no vácuo do o-Ps e do p-Ps são, respectivamente, $1,4 \times 10^{-7} \text{ s}$ e $1,25 \times 10^{-10} \text{ s}$. Devido ao fato do o-Ps apresentar um tempo de vida maior, é possível estudar o seu comportamento quando está inserido num meio material.

Dentro de materiais poliméricos, por exemplo, o pósitron pode se combinar com elétrons para formar positrônio, sendo que este ficará confinado nos espaços livres do material até aniquilação. Este evento pode ser utilizado, por exemplo para estudar o tipo de adesão entre materiais em sistemas poliméricos (JEAN *et al.*, 2005).

O conceito de volume livre é extensivamente adotado no estudo de polímeros para avaliar propriedades no nível microscópico e macroscópico (MARQUES *et al.*, 2006).

Neste trabalho, a espectroscopia de vida média de pósitrons foi utilizada para analisar como ocorre a aderência da matriz polimérica com as cargas, sendo analisados para isso os parâmetros I_3 e τ_3 (SOUZA, 2003).

O parâmetro I_3 informa a probabilidade da formação de positrônio e relaciona-se com a concentração de buracos apresentados pelo material (MARQUES *et al.*, 2006).

O parâmetro τ_3 avalia as dimensões dos espaços vazios do material bifásico, sendo que a sua variação sugere interações significativas, tais como ligações químicas, entre os materiais conjugados.

O próximo capítulo descreve os objetivos do trabalho proposto.

Capítulo II - Objetivos

Este trabalho visa apresentar os resultados obtidos no desenvolvimento de compósitos poliuretânicos, sendo que, dentre as cargas utilizadas, destaca-se o rejeito industrial, obtido no filtro eletrostático, pelo processo Bayer.

Dentro desta perspectiva citam-se os seguintes objetivos:

- Caracterizar os reagentes e cargas utilizadas nas sínteses das espumas flexíveis de poliuretano;
- Analisar a possibilidade de aproveitar o rejeito industrial sólido proveniente da fabricação da alumina, como carga inorgânica em espumas flexíveis de poliuretano;
- Fazer um tratamento térmico do rejeito para retirada de carvão, empregando o produto como carga (alumina recuperada);
- Comparar o comportamento morfológico, mecânico e químico do rejeito, em espumas flexíveis, com espumas flexíveis contendo carbonato de cálcio, alumina recuperada, mistura de óxido de alumínio P.A./hidróxido de alumínio P.A. e óxido de alumínio P.A. (alumina P.A.);
- Avaliar as propriedades de retardância de chamas do rejeito (pó preto) em espumas flexíveis, verificando a possibilidade de empregar o rejeito como retardante de chama na matriz polimérica (espumas flexíveis de poliuretano).

Capítulo III - Parte experimental

3.1 Obtenção das cargas

O rejeito (pó preto) e o carbonato de cálcio foram gentilmente cedidos por indústrias no setor de alumínio e mineração.

O óxido de alumínio e o hidróxido de alumínio, ambos P.A., foram adquiridos pela VETEC. Estes dois reagentes foram misturados conforme proporção de ambos os reagentes, contida no rejeito, sendo esta denominada **mistura AlAl**.

A alumina recuperada que foi denominada, neste trabalho, como **carga AR**, foi obtida a partir do rejeito industrial, submetendo o mesmo ao aquecimento, em mufla, à temperatura de 600°C, durante uma hora, para retirada da matéria orgânica (YOSHIDA, 2002).

A alumina P.A (Al_2O_3) foi também utilizada como carga, para fins comparativos com a alumina recuperada do rejeito.

3.2 Obtenção dos reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes na síntese das espumas: polioli poliéter VORANOL 4730N, tolueno diisocianato VORANATE T80, amina ARICAT AA805, surfactante de silicone, água destilada e octoato de estanho(II).

3.3 Análise elementar do rejeito industrial

O rejeito industrial, utilizado neste trabalho, foi submetido à análise elementar, no equipamento Perkin-Elmer 2400 CHN (Departamento de Química-UFMG), para quantificar principalmente a matéria orgânica.

3.4 Análise por difração de raios X

O carbonato de cálcio comercial foi submetido à análise por difração de raios X, utilizando-se o difratômetro Rigaku Geigerflex, do Departamento de Química-UFMG (filtro de níquel, monocromador de grafite, radiação $K\alpha$ do cobalto, comprimento de onda 1,79 Å, 2θ de 4 a 60°, com passo de 4° min^{-1}).

Para determinação de tamanho de partículas do rejeito industrial, mistura AlAl, alumina recuperada (carga AR) e alumina P.A foi utilizado o difratômetro Siemens

D5000, também do Departamento de Química-UFMG, sob as seguintes condições operacionais: tubo de Cobre, 40 kV, 30mA, constante de tempo igual a 10 s; velocidade de varredura: 0,05 graus/2 θ ; porta amostra: NZBSH.

O rejeito, antes de ser submetido a essa análise, foi disperso em ultrassom, utilizando como solvente o hexano P.A., por 2 horas, para maior separação de suas partículas.

3.5 Preparação das espumas flexíveis

As espumas flexíveis foram preparadas utilizando a formulação e os reagentes descritos na **Tabela 5**. Utilizou-se neste processo o agitador Fisatom modelo 710, potência 25W, rotação: 25 a 200 rpm.

Tabela 5 - Formulação para fabricação de espumas flexíveis de poliuretano.

Reagente	ppp *	Nome do Reagente	Composição química	Fabricante
Poliol poliéter	100,00	Voranol 4730	Copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno	Dow Química
TDI	50,00	Voranate T80	Mistura isomérica (8:2) de 2,4 e 2,6- diisocianato de tolueno	Dow Química
Amina	0,16	Aricat AA805	Mistura de N,N-dietiletanoamina e 2,2'- Oxidietanol	Arinos Química
Surfactante	0,60	Niax L-540	Patente protegida pelo fabricante	GE silicones
Água	3,00	-	-	-
Catalisador	0,15	Liocat 29	Octoato de estanho(II) ou Bis-(2-etilhexanoato) de estanho(II)	Miracema-Nuodex

*ppp= parte por cem parte de polioliol.

Em um recipiente plástico descartável foram colocados o polioliol, a amina, o surfactante e água. A mistura foi submetida à agitação mecânica, por um minuto. Em seguida foi adicionado o octoato de estanho(II), sendo a mistura novamente agitada por 30 segundos. Introduziu-se o diisocianato de tolueno (TDI), submetendo a massa reagente a 6 segundos de agitação. Após esta agitação, a mistura foi vertida em caixa cúbica de papelão, com oito centímetros de aresta. As espumas foram então deixadas em repouso durante três dias para cura. Para síntese das espumas com cargas, a adição destas era feita após a introdução do polioliol no recipiente, sendo a mistura previamente agitada, antes da introdução dos demais reagentes.

3.6 Reação do Pó preto com o diisocianato de tolueno(TDI)

Para confirmar a reação do TDI com os grupos OH do hidróxido de alumínio presentes no rejeito e mistura AlAl, foram realizados testes de reação, onde 15,00 g de TDI e 0,24 g de amina foram adicionados a 5,00 g de rejeito ou mistura AlAl, sendo o sistema submetido à agitação magnética por 15 minutos. Decorrido este tempo, o produto, que adquiriu um aspecto pastoso, foi levado a estufa, por um período de 24 h.

Ressalta-se, que ambas as cargas reagiram com o TDI, em função da presença de grupos OH, no meio reagente.

3.7 Análise morfológica

As espumas flexíveis foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. As cargas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura e microanálise utilizando detector EDS.

3.7.1 Microscopia eletrônica de varredura

Para a microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram depositadas diretamente sobre fitas dupla face de carbono. As cargas, se apresentavam na forma de pó, sendo retirado o excesso de material, da fita de carbono, por ventilação mecânica. As amostras das espumas flexíveis, contendo as cargas em estudo, foram cortadas em pequenos pedaços, sendo depositadas sobre a fita, no sentido em que foram expandidas.

As amostras foram recobertas com fina camada de ouro (~ 7 nm).

As análises foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol Modelo JSM 840-a (Departamento de Física-UFMG), utilizando as seguintes condições operacionais: tensão de aceleração 15kV; corrente elétrica: 6×10^{-11} A.

3.7.2 Microanálise

As cargas foram depositadas, em um porta amostra apropriado, sobre fita dupla face de carbono, sendo posteriormente levadas à microsonda.

O equipamento utilizado nessa análise foi a Microsonda Eletrônica Jeol 8900 (Departamento de Física-UFMG), sob as seguintes condições: tensão de aceleração: 15 kV; corrente: 20×10^{-9} A.

3.8 Análise mecânica

Os testes de compressão-descompressão foram feitos no aparelho Lloyd, modelo LR5K (**Figura 15**) (Departamento de Química-UFMG). Nestes testes os corpos de prova, que foram previamente cortados em máquina apropriada, com 55 mm de aresta, foram submetidos a 4 ciclos de compressão-descompressão, a 70% da sua altura original, a uma velocidade de 50mm/min. No quarto ciclo de compressão foram obtidos os parâmetros de força de compressão a 40% de deformação (CFD 40) e a histerese.

Os testes foram realizados a partir da norma ISO-3386/1.



Figura 15 - *Aparelho Lloyd utilizado nos testes de compressão.*

3.9 Densidade aparente

As densidades aparentes das espumas flexíveis foram calculadas dividindo a massa da amostra (em formato cúbico), pelo volume geométrico padronizado, baseada na norma ISO 845, que estabelece a medida da densidade aparente por avaliação estatística com uma série de medidas das dimensões geométricas. Para tal medida, as espumas foram cortadas em cubo, com 55 mm de aresta.

Para obtenção da densidade aparente, espumas flexíveis de poliuretano sem cargas e com as cargas em estudo foram preparadas, de acordo com a formulação para este trabalho. Foram utilizados no cálculo da densidade aparente 10 corpos de prova por concentração.

Os corpos de prova foram pesados em balança analítica e os volumes foram medidos com auxílio de uma régua metálica, de acordo com a norma proposta para cálculo da densidade aparente de espumas flexíveis.

Os volumes geométricos foram obtidos pela média de 10 medidas realizadas a cada lado do corpo de prova, uma vez que as espumas flexíveis são difíceis de serem cortadas sem que haja diferenças destas medidas em várias regiões analisadas. Com os valores de massa e de volume geométrico, foram calculadas as densidades aparentes para as espumas, de acordo com a **Equação 5**, p. 28.

Para medida de massa foi utilizada a balança analítica Sartorius modelo BL 210 S, com precisão de quatro casas decimais.

3.10 Espectrometria vida média de pósitron (EVMP)

As análises por EVMP foram realizadas nas espumas, as quais foram trituradas com nitrogênio líquido, sendo depositadas em porta-amostra apropriado, utilizando uma fonte de sódio radioativo (^{22}Na).

O tempo de resolução da vida média de pósitron para raios γ de ^{60}Co foi 260 ps. Os espectros de tempo de vida foram satisfatoriamente resolvidos em três componentes, utilizando o programa positronfit-extended, fornecendo os valores das intensidades (I_i) e vidas médias (τ_i). Os subscritos "i"=1, 2, 3 referem-se às espécies para-positrônio (p-Ps), pósitron livre e orto-positrônio (o-Ps), respectivamente.

O equipamento utilizado na análise foi o Ortec (Departamento de Química-UFMG).

3.11 Análise térmica

As espumas flexíveis bem como as cargas foram submetidas a um estudo térmico através das técnicas: termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas (TG/DTA).

As espumas flexíveis foram submetidas ainda à análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

3.11.1 TG/DTA

As curvas TG/DTA foram obtidas utilizando a termobalança DTG 60 da Shimadzu (Departamento de Química-UFMG). Para as análises das espumas flexíveis e cargas utilizadas no trabalho (carbonato de cálcio comercial, rejeito industrial, mistura AlAl, carga AR e alumina P.A) foram usadas as seguintes condições operacionais: cadinho de alumina; atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 100 mL min^{-1} ; razão de aquecimento:

10°C min⁻¹; faixa de aquecimento: 25-800°C. As massas das amostras foram de aproximadamente 7 mg.

3.11.2 DSC

As curvas DSC foram obtidas no equipamento DSC-50 da Shimadzu (Departamento de Química-UFMG), sob as seguintes condições operacionais: cadinho tampado de alumínio; atmosfera dinâmica de hélio com fluxo de 50 mL min⁻¹; razão de aquecimento: 20°C min⁻¹; faixa de aquecimento: ambiente a 110°C, 10 min. isotérmico (1ª corrida) e -50 a 200°C (2ª corrida), segundo a norma ASTM D 3418. As massas das amostras foram de aproximadamente 1,5 mg.

3.12 Retardância de chamas

A propriedade de retardância de chamas foi avaliada nos compósitos de espumas flexíveis com cargas, utilizando para isso, além da análise térmica, o teste de queima de acordo com a norma americana UL 94 (Underwriters Laboratories, 1991).

Neste teste, corpos de prova foram preparados com dimensões estabelecidas (127 mm de comprimento, 13 mm de largura e 4 de espessura). Em cada corpo de prova foram feitas 2 marcas nas superfícies, a 25 mm de ambas as extremidades. Após a marcação, os corpos de prova foram fixados em suporte universal, obedecendo os padrões propostos pelo teste. O bico de Bunsen, foi utilizado como fonte de calor. Um aparato de algodão, colocado no assoalho, também foi utilizado afim de avaliar o gotejamento do material. A **Figura 16**, mostra um esquema referente à montagem utilizada para realização do teste.

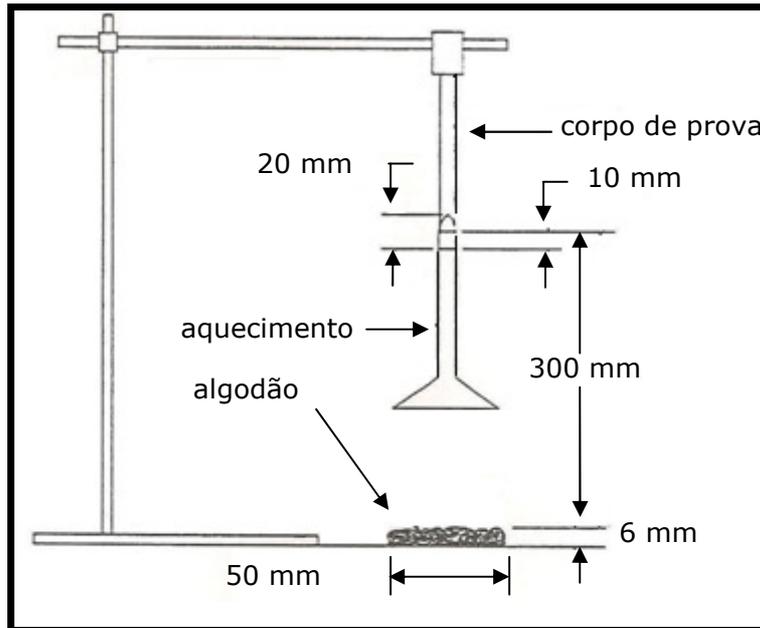


Figura 16 - Esquema para realização do teste de chamas (Norma UL94).

De acordo com o teste o bico de gás, com chama azul, deve ser colocado a 10 mm do corpo de prova durante 10 segundos. Decorrido esse tempo o bico foi retirado e o tempo t_1 de queima medido. O teste UL94 propõe até 3 tempos de medida de queima. Entretanto, para as espumas foram medidos apenas t_1 , uma vez que o material foi rapidamente extinto após primeira exposição ao bico de gás.

3.13 Espectrometria de infravermelho

As espumas flexíveis foram submetidas à espectrometria de infravermelho, sendo as amostras analisadas no espectrômetro Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System, do Departamento de Química da UFMG, pela técnica de Reflexão Interna (ATR), utilizando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe). As amostras foram previamente cortadas em fina espessura, utilizando tesoura, sendo posteriormente analisadas.

A espectroscopia de Reflexão Interna ou Refletância Total Atenuada (ATR) é uma técnica utilizada para se obter espectros no infravermelho de amostras como: pastas, adesivos, polímeros e pó, os quais não podem ser analisados pelos métodos normais, como pastilhas ou filmes.

3.14 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A caracterização dos reagentes utilizados na síntese das espumas flexíveis foram feitas utilizando os aparelhos DPX 200 e DPX 400 da Bruker (Departamento de Química-UFMG), sendo utilizados como solvente o clorofórmio deuterado.

3.15 Tratamento dos dados

Os dados de TG/DTA foram processados no software T60 versão 2.11. Os dados de infravermelho e difração de raios X foram processados no software Origin 7.0 Pro.

Para obtenção dos calores liberados nas análises de DTA foi utilizado o método da linha-base.

Os dados de histerese e CFD40 obtidos na análise mecânica foram processados no software Microsoft Office Excel 2007.

3.16 Análise granulométrica das cargas

A granulometria das cargas foi medida em peneiras de malhas definidas sendo estas variando entre 60 e 400 mesh. A seguir é apresentada a **Tabela 6** com os valores de granulometria para as cargas utilizadas no trabalho.

Tabela 6 - *Granulometria das cargas utilizadas.*

Cargas	Granulometria / mesh	Granulometria/ mm
CaCO ₃	200	0,074
Pó preto (rejeito)	325	0,044
Mistura AlAl	250	0,063
Carga AR	400	0,030
Alumina P.A.	250	0,063

3.17 Imagens fotográficas

As imagens fotográficas ilustrativas utilizadas na parte de resultados e discussão foram obtidas no laboratório do grupo de pesquisa em Análise Térmica, utilizando a câmera digital Canon PowerShot A300 3.2 megapixels.

A seguir, é apresentada a caracterização dos reagentes utilizados na síntese das espumas flexíveis de poliuretano, seguido da caracterização das cargas. Por fim, serão descritos os comportamentos físico e químico dessas cargas nas espumas flexíveis.

Capítulo IV: Caracterização dos reagentes poliméricos

4.1 Poliol VORANOL 4730N

O VORANOL 4730N (**Figura 17**) é um poliol de massa molar média de 3000 g mol⁻¹. Apresenta densidade de 1,01 g mL⁻¹, viscosidade de 540 cP, pH entre 7,5-9,5, e número de hidroxilas médio de 56 mg KOH/g, sendo tais dados fornecidos pela DOW QUIMICA, fabricante do poliol.

Este substrato é um copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno, cuja estrutura é apresentada a seguir. As letras R e n representam o álcool utilizado como iniciador da reação (são utilizados álcoois com mais de um grupo OH para que o produto final seja um poliol) e o número de unidades repetitivas no polímero, respectivamente.

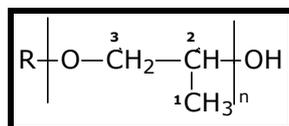


Figura 17 - VORANOL 4730N.

O espectro de Infravermelho do VORANOL 4730N é mostrado na **Figura 18**, a qual apresenta as principais bandas de absorção para esse reagente.

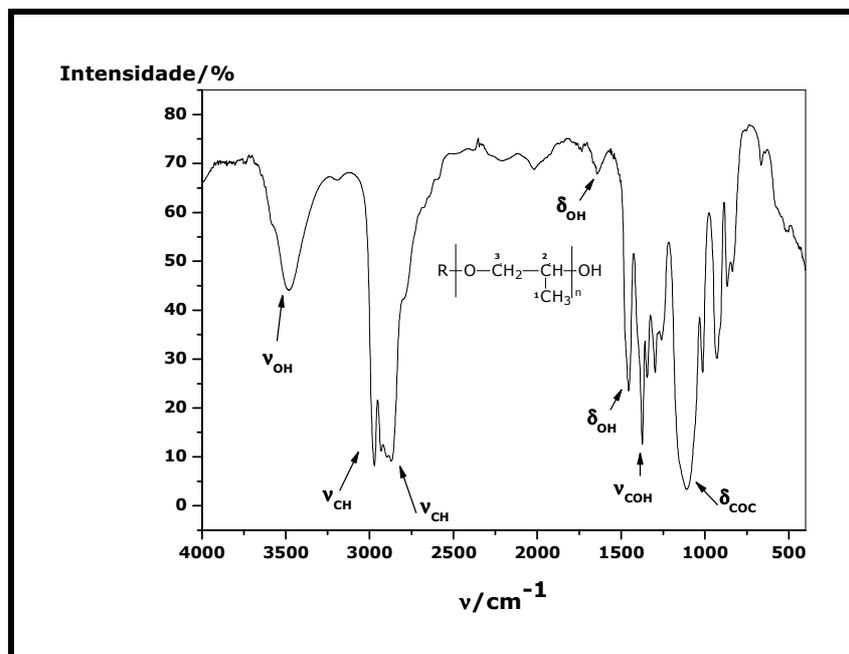


Figura 18 – Espectro de Infravermelho do VORANOL 4730N.

O espectro de RMN de ^1H (**Figura 19**) apresentou um deslocamento em δ 0,99 ppm que foi atribuído aos hidrogênios **H-1**. O multiplete entre δ 3,0 e 4,0 ppm refere-se aos hidrogênios **H-2** e **H-3**.

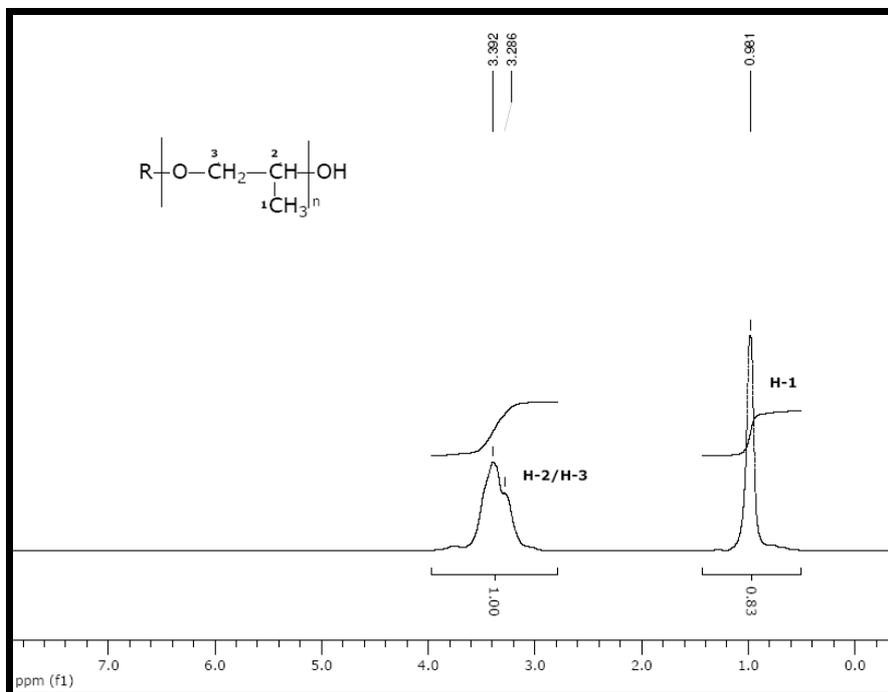


Figura 19 - Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CHCl_3 -d) do Voranol 4730N.

Pela análise do espectro de ^{13}C (**Figura 20**) associado ao espectro de DEPT 135 (**Figura 21**) foram atribuídos os sinais de carbono conforme descrito na literatura (SOUZA, 2003). A grande variedade de sinais associadas ao VORANOL 4730N, os quais podem ser observados no espectro de ^{13}C , pode estar associada ao tamanho da cadeia do polioliol em questão, a uma mistura de compostos semelhantes com tamanhos de cadeia diferentes ou a ambos. Aos carbonos do grupo **R** ligados ao átomo de oxigênio, foram atribuídos os sinais em δ 74,76 a 75,28 ppm.

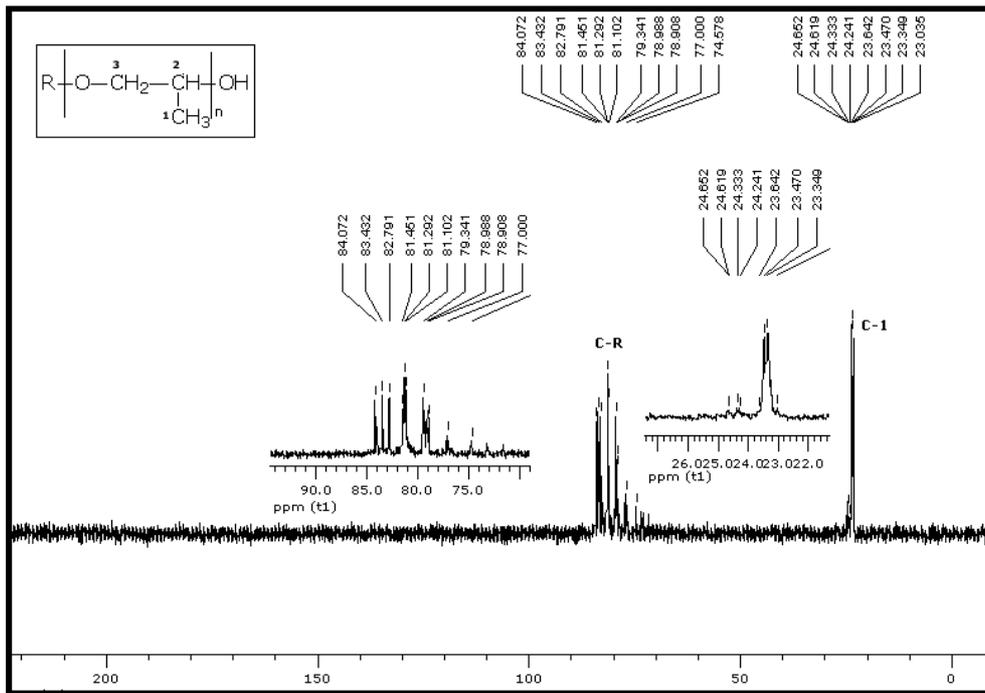


Figura 20 - Espectro de RMN de ^{13}C (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) do Voranol 4730N.

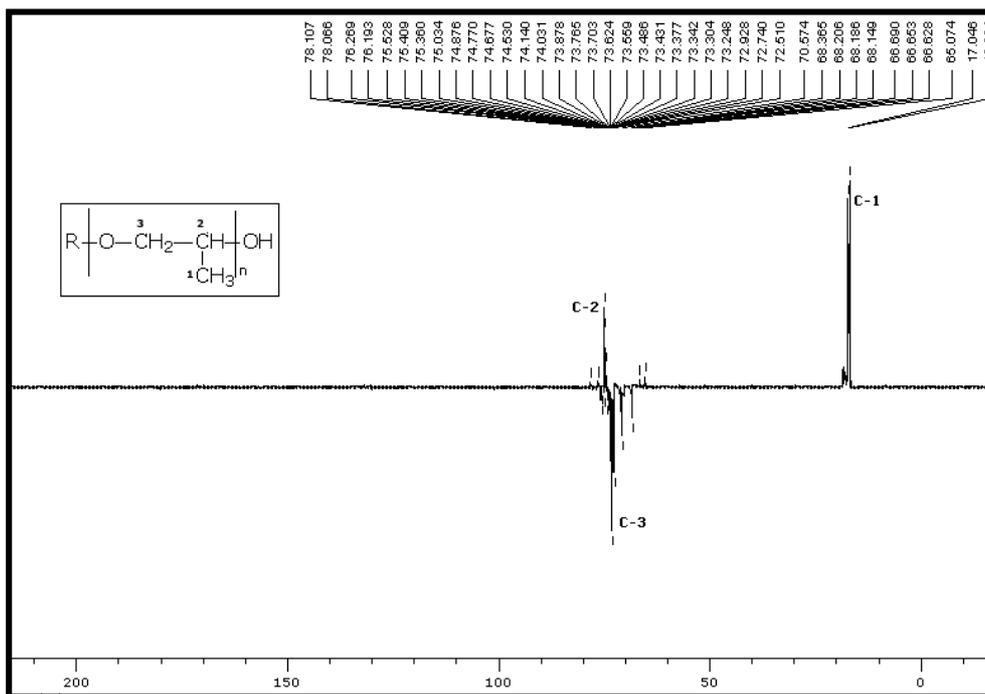


Figura 21 - Espectro de DEPT 135 (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) do Voranol 4730N.

4.2 2,4-Diisocianato de tolueno/2,6-Diisocianato de tolueno (Voramate T80)

O VORANATE T80 é uma mistura isomérica líquida 80/20 e incolor do 2,4-diisocianato de tolueno e 2,6-diisocianato de tolueno, cujas estruturas estão apresentadas a seguir (**Figura 22**).

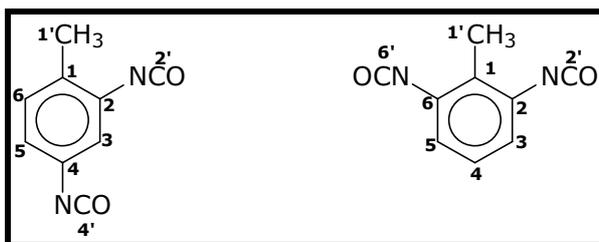


Figura 22 - 2,4 e 2,6-diisocianato de tolueno (TDI).

Apresenta massa molar de 174 g mol^{-1} , densidade de $1,22 \text{ g mL}^{-1}$, viscosidade 5cP, sendo tais dados fornecidos pela DOW QUIMICA, fabricante do isocianato.

O espectro de Infravermelho do VORANATE T80 é apresentado na **Figura 23**.

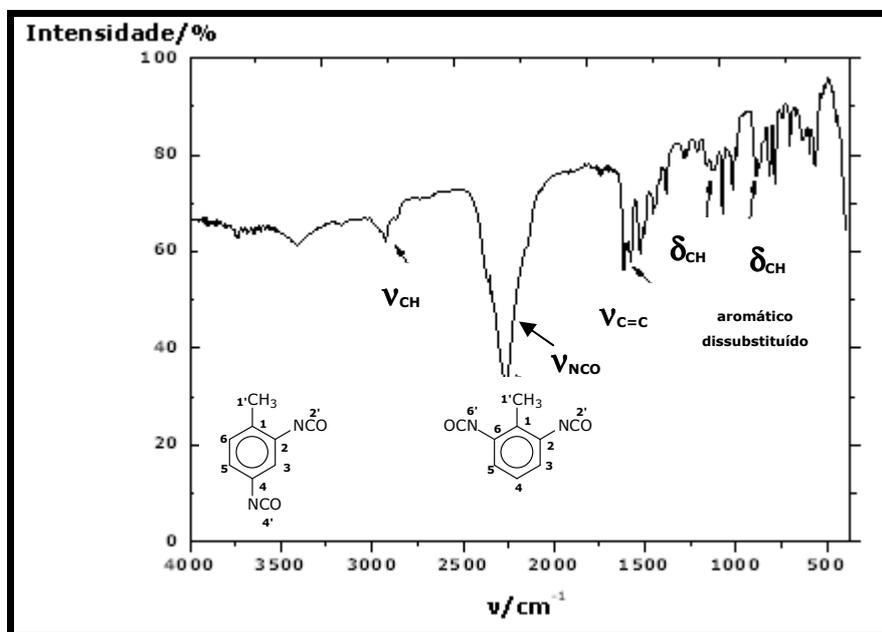


Figura 23 - Espectro de Infravermelho do Voramate T80.

O espectro de RMN de ^1H (**Figura 24**) apresentou dois simpletos superpostos em $\delta 2,16$ e $\delta 2,19$ ppm, atribuídos aos hidrogênios dos grupos metila, sendo que, o sinal menos intenso se refere aos hidrogênios do 2,6- diisocianato de tolueno que se encontra

na proporção de 20%. O duplete em δ 6,6 ppm foi atribuído ao H-6 do 2,4-diisocianato de tolueno, o qual apresenta constante de acoplamento orto ($J_{H5-H6} = 16$ Hz) com o H-5, do mesmo composto.

O duplo duplete entre δ 6,70 e δ 6,75 ppm foi atribuído ao H-5 do 2,4-diisocianato, que apresenta acoplamento com o H-6, na posição orto ($J_{H5-H6} = 16$ Hz) e acoplamento meta com o H-3 ($J_{H5-H3} = 4$ Hz). O duplete em δ 6,82 ppm foi atribuído ao H-3 pelo acoplamento meta com H-5, conforme mencionado anteriormente.

O multiplete entre δ 6,98 e δ 7,05 ppm foi atribuído aos hidrogênios H-3, H-4 e H-5 do 2,6-diisocianato de tolueno.

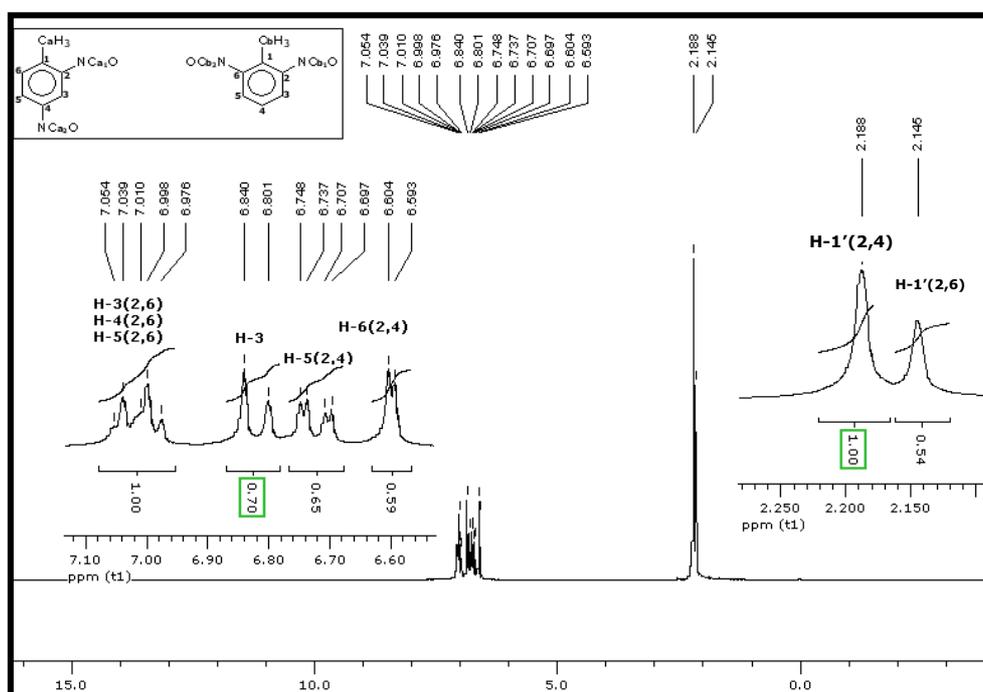


Figura 24 - Espectro de ^1H (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) do Voranate T80.

Pelo espectro de ^{13}C (Figura 25), auxiliado ainda pelo uso de tabelas e intensidade de sinais, foram atribuídos os sinais marcados no espectro. O sinal alargado em δ 124,67 ppm se refere à superposição dos carbonos dos grupos $-\text{NCO}$, conforme escrito na literatura (SILVERSTEIN, 2000).

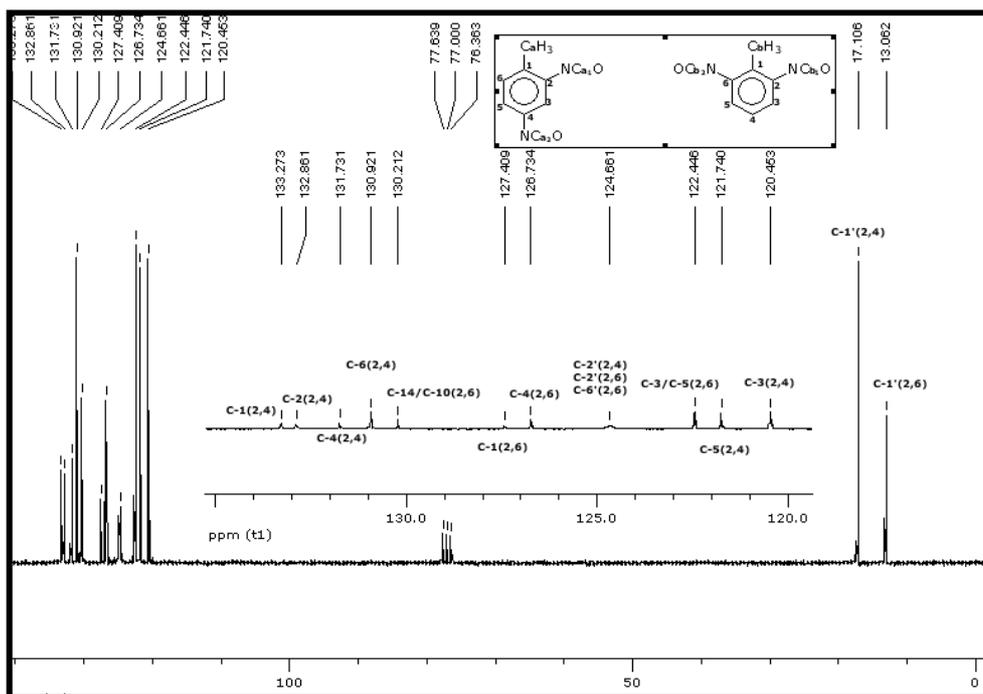


Figura 25 - Espectro de ^{13}C (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) do Voranate T80.

Os espectros de correlação HMQC e HMBC não foram feitos para o presente reagente.

4.3 Mistura de trietilamina/dietilenoglicol

O composto ARICAT AA805 (Figura 26) é uma mistura líquida de trietilamina e dietilenoglicol de coloração amarela, densidade de 95 g mL^{-1} , pH 9,5. A massa molar para a trietilamina é 101 g mol^{-1} e para o dietilenoglicol é 106 g mol^{-1} , sendo esses dados fornecidos pelo fabricante, a ARINOS QUÍMICA.

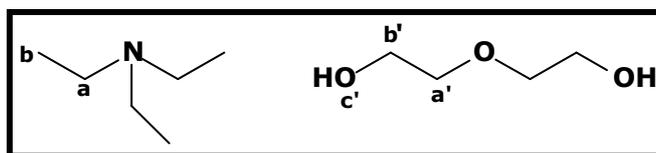


Figura 26 - ARICAT AA805.

O espectro de infravermelho é apresentado na Figura 27, sendo destacadas as principais bandas de absorção.

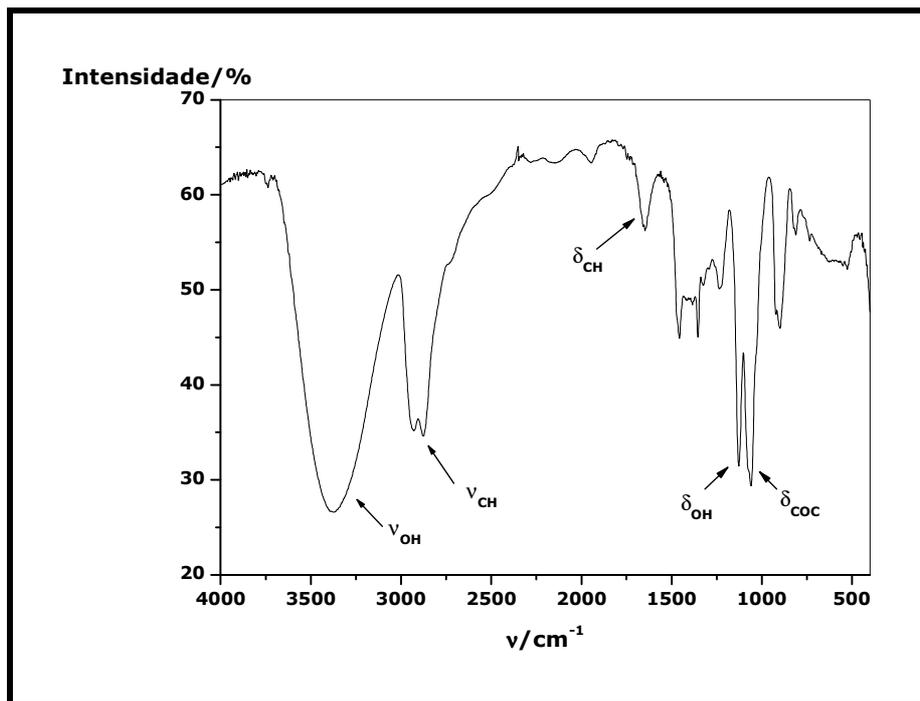


Figura 27 - Espectro de infravermelho da mistura trietilamina/dietilenoglicol.

No espectro de RMN de ^1H (Figura 28) observou um simpleto em δ 0,29 ppm atribuído ao **H-b** da trietilamina. O duplete em δ 1,78 ppm foi atribuído ao **H-a** da trietilamina. O duplete em δ 2,85 ppm foi atribuído aos **H-a'** e **H-b'** do dietilenoglicol. O sinal em δ 4,64 ppm foi atribuído ao **H-c'** do dietilenoglicol.

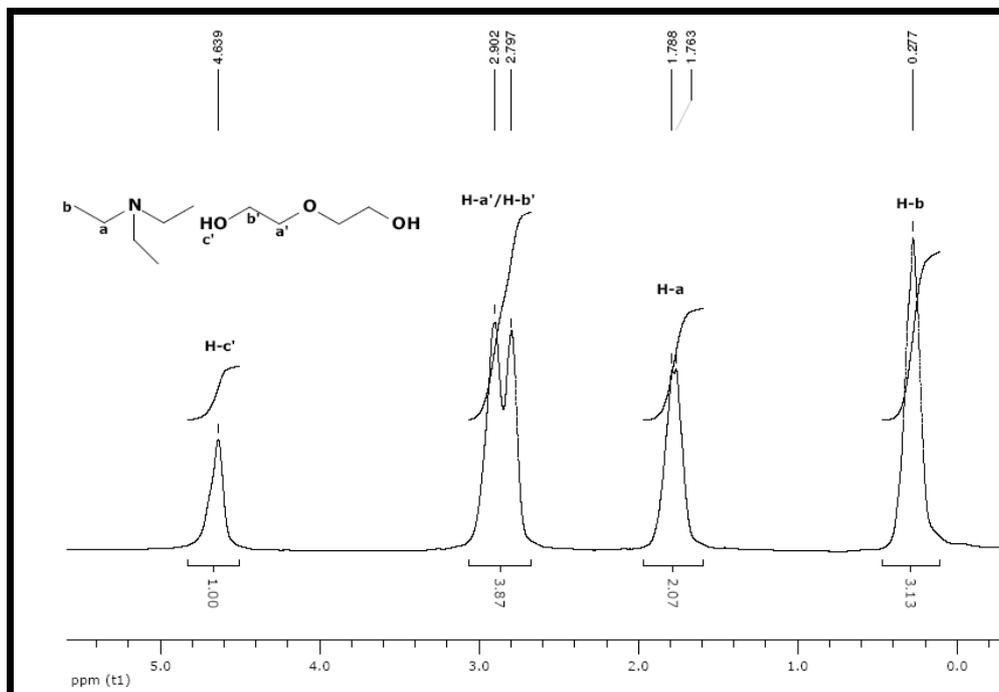


Figura 28 - Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) da mistura trietilamina/dietilenoglicol.

Pelo mapa de contorno homonuclear COSY (**Figura 29**) foi possível confirmar a atribuição feita anteriormente pelo espectro de ^1H . Os **H-b**, referentes aos grupos metilas apresentou uma correlação com os **H-a**, evidenciando um acoplamento entre eles. Os **H-a'** e **H-b'** apresentaram correlação entre si, conforme apresentado no mapa. Como o **H-c'** não apresenta acoplamento com outros hidrogênios, conforme esperado, sendo portanto atribuído inequivocamente o hidrogênio do grupo hidroxila do dietilenoglicol.

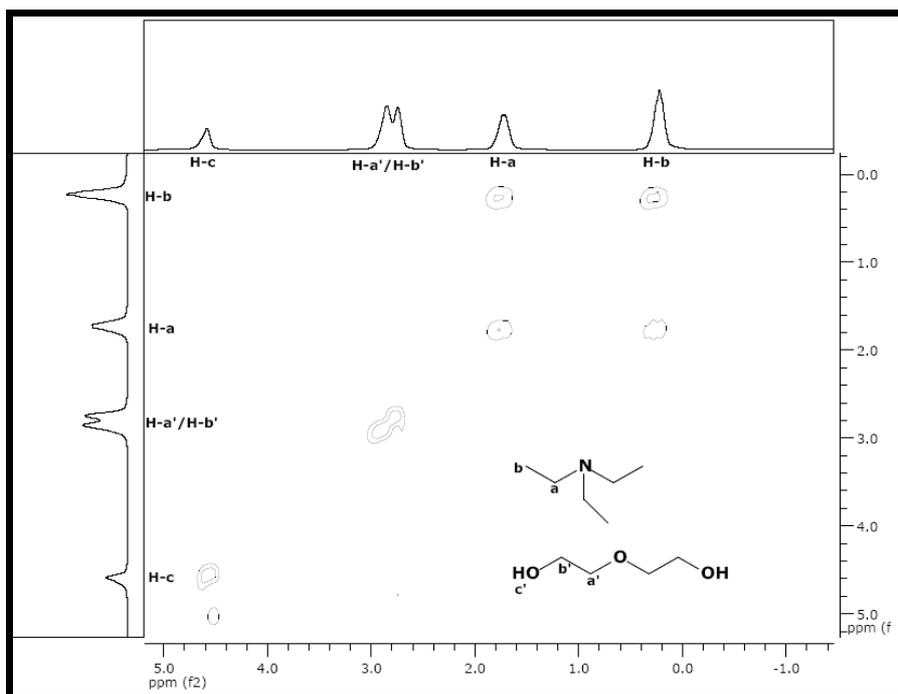


Figura 29 - Mapa de contorno homonuclear COSY (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) da mistura trietilamina/etilenoglicol.

No espectro de ^{13}C (**Figura 30**), o sinal em δ 9,28 ppm foi atribuído aos carbonos dos grupos metilas (**C-b**) da trietilamina. Pelo espectro de DEPT 135 (**Figura 31**), foi confirmada a atribuição de tal sinal.

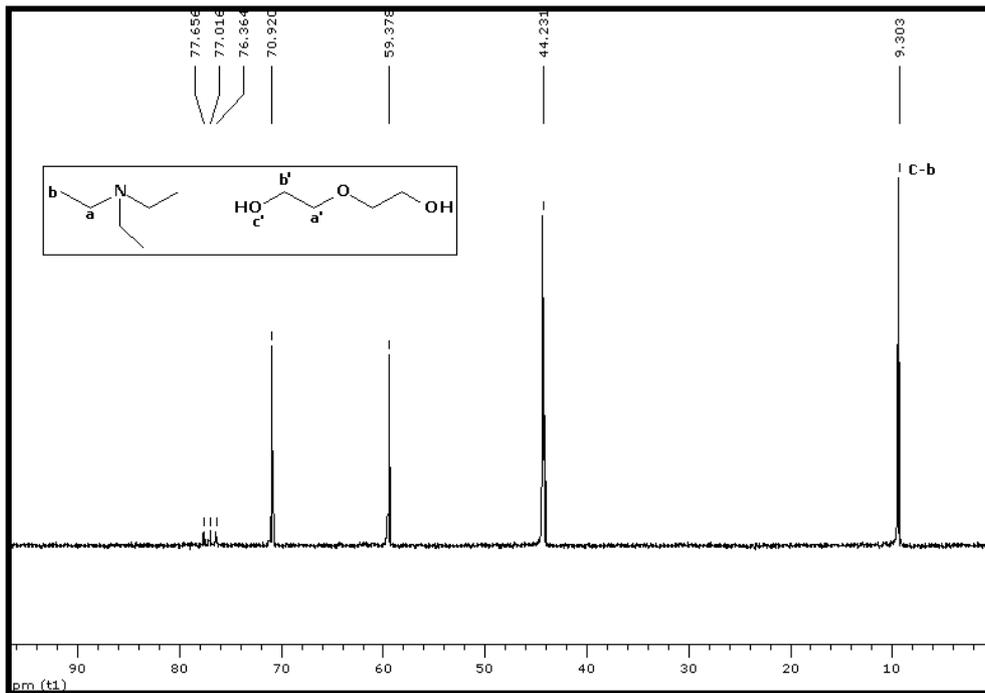


Figura 30 - Espectro de ^{13}C (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) da mistura trietilamina/dietilenoglicol.

O experimento de DEPT 135 (**Figura 31**) visa diferenciação de carbonos de grupos CH_3 , CH_2 e CH , respectivamente, sendo que os grupos CH_3 e CH tem seus sinais direcionados para cima, enquanto os sinais de grupos CH_2 são direcionados para baixo. Como a molécula não apresenta grupos CH o sinal direcionado para cima foi atribuído inequivocamente ao carbono dos grupos metilas.

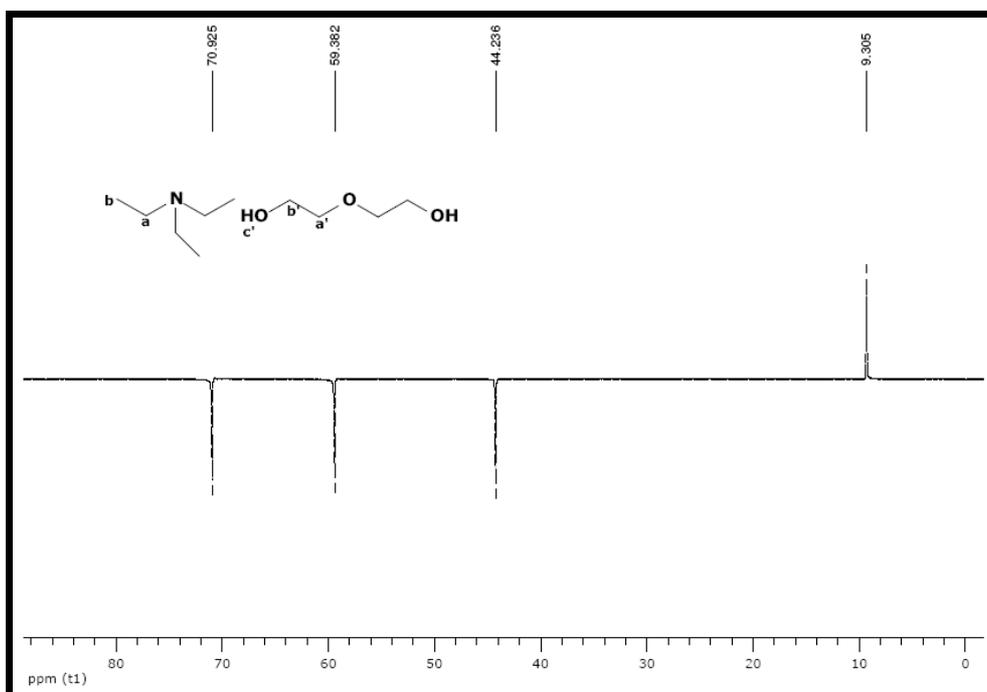


Figura 31 - Espectro de DEPT 135(200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) da mistura trietilamina/dietilenoglicol.

Os demais carbonos foram atribuídos com o auxílio do mapa de contorno heteronuclear HMQC (**Figura 32**) o qual correlaciona diretamente o acoplamento do átomo de carbono ligado ao(s) seu(s) respectivo(s) hidrogênio(s).

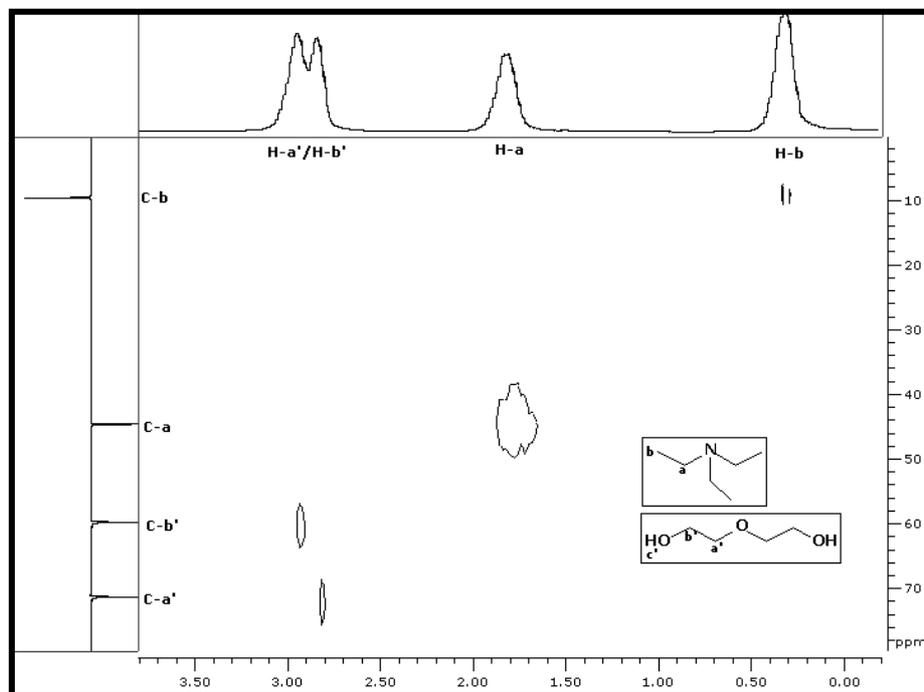


Figura 32 - Mapa de contorno heteronuclear HMQC (200 MHz, CHCl₃-d) da mistura trietilamina/dietilenoglicol.

Os hidrogênios **H-b** apresentaram correlação com o átomo de carbono em δ 44,21, sendo tal carbono atribuído ao **C-b**, ou seja carbono ligado aos **H-b** do dietilenoglicol. Os sinais em δ 59,36 e 70,90 ppm foram atribuídos aos **C-a'** e **C-b'** do dietilenoglicol.

4.4 Octoato de estanho(II)

O octoato de estanho(II) (**Figura 8**, p. 13) é um líquido amarelo claro, de viscosidade 300cP, densidade de 1,25 g cm⁻³ e massa molar 405 g mol⁻¹. Os dados foram fornecidos pela MIRACEMA-NUODEX, fabricante do catalisador.

A **Figura 33** mostra o espectro de Infravermelho do catalisador octoato de estanho(II), com as principais bandas de absorção. A banda em 1546 cm⁻¹, a qual pode ser atribuída a estiramento de grupo carboxila, sugere que o estanho está ligado ao ligante orgânico, em ponte (NAKAMOTO, 1997), conforme demonstrado anteriormente.

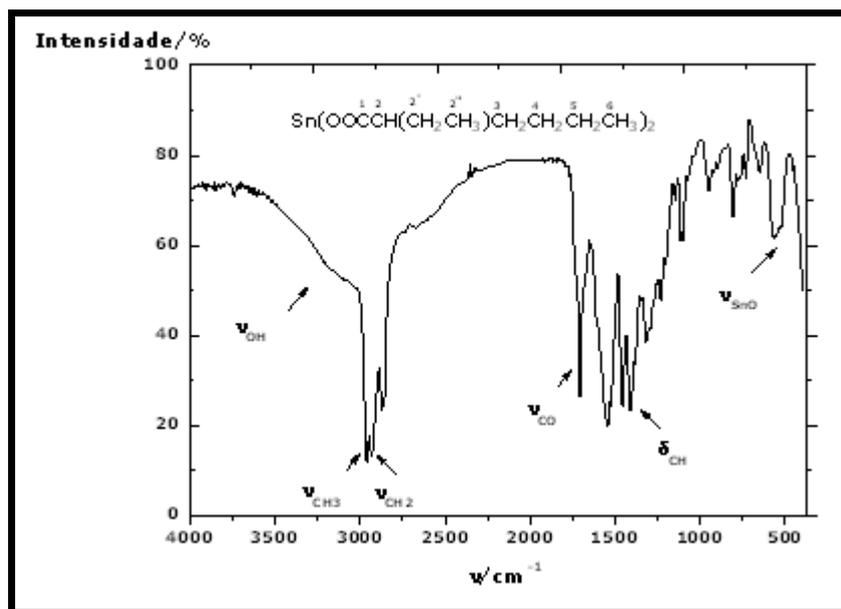


Figura 33 - Espectro de infravermelho do octoato de estanho(II).

O espectro de ^1H para o octoato de estanho(II) é apresentado na Figura 34.

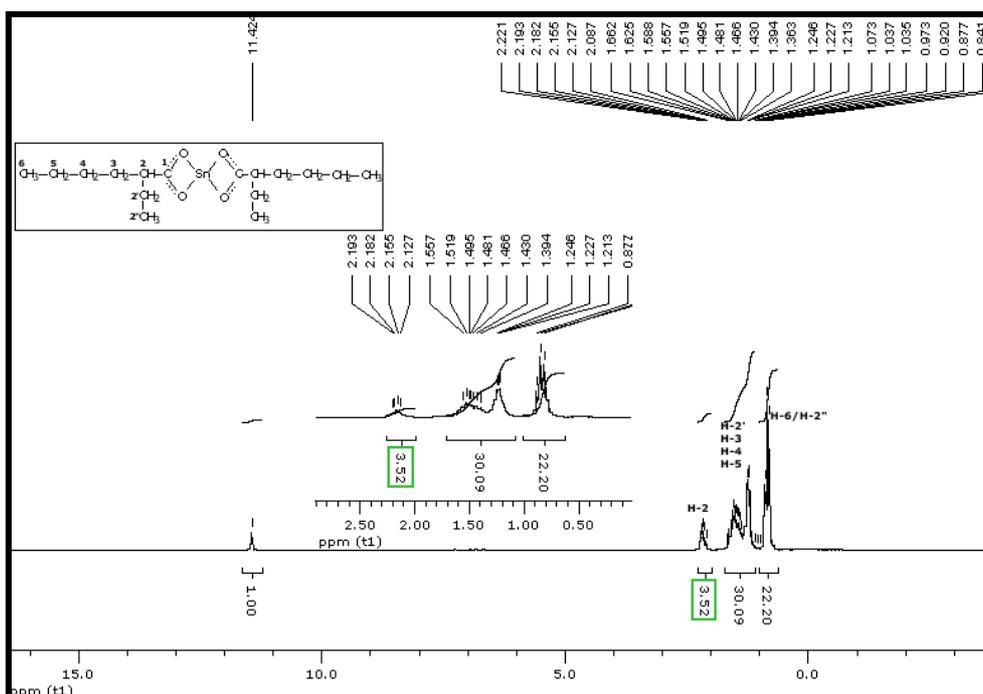


Figura 34 - Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) do octoato de estanho(II).

Os picos entre δ 0,78 e 0,81 ppm se referem aos hidrogênios dos grupos metila. Pela utilização de valores tabelas, atribuiu-se o sinal em δ 0,78 ppm aos hidrogênios **H-6** e δ 0,81 ppm aos hidrogênios **H-2''** do composto analisado. O multipletto entre δ 1,18 e δ 1,60 atribuídos aos **H-2'**, **H-3**, **H-4** e **H-5**. O sinal em multipletto entre δ 2,06 e δ 2,13 foi atribuído ao hidrogênio **H-2**. O sinal em δ 7,27 ppm se refere ao sinal do clorofórmio

deuterado (SILVERSTAIN, 2000). O sinal em δ 11,52 se refere ao hidrogênio ligado ao oxigênio do grupo carboxílico do ácido 2-etilexanóico, denominado nesta caracterização, formado pela decomposição do composto ou pelo resíduo de ácido usado na fabricação do catalisador.

A **Figura 35** apresenta o espectro de ^{13}C do catalisador octoato de estanho(II). Com o auxílio de tabelas e o espectro de DEPT 135 (**Figura 36**) para o composto foram atribuídos os sinais de carbono, conforme nomeados nos referidos espectros.

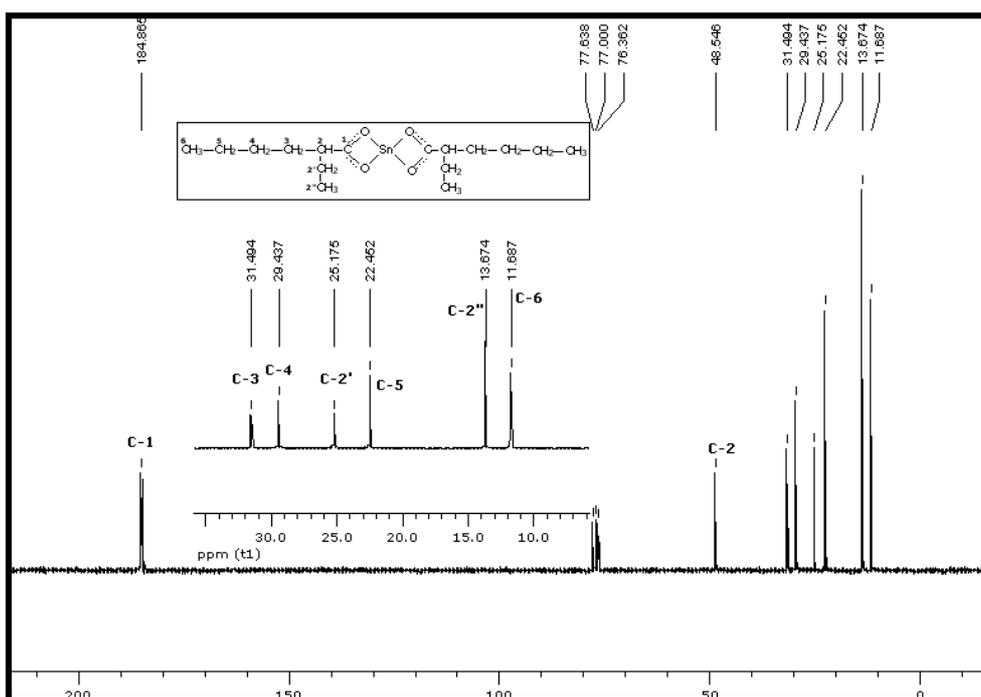


Figura 35 - Espectro de ^{13}C (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$) do octoato de estanho(II).

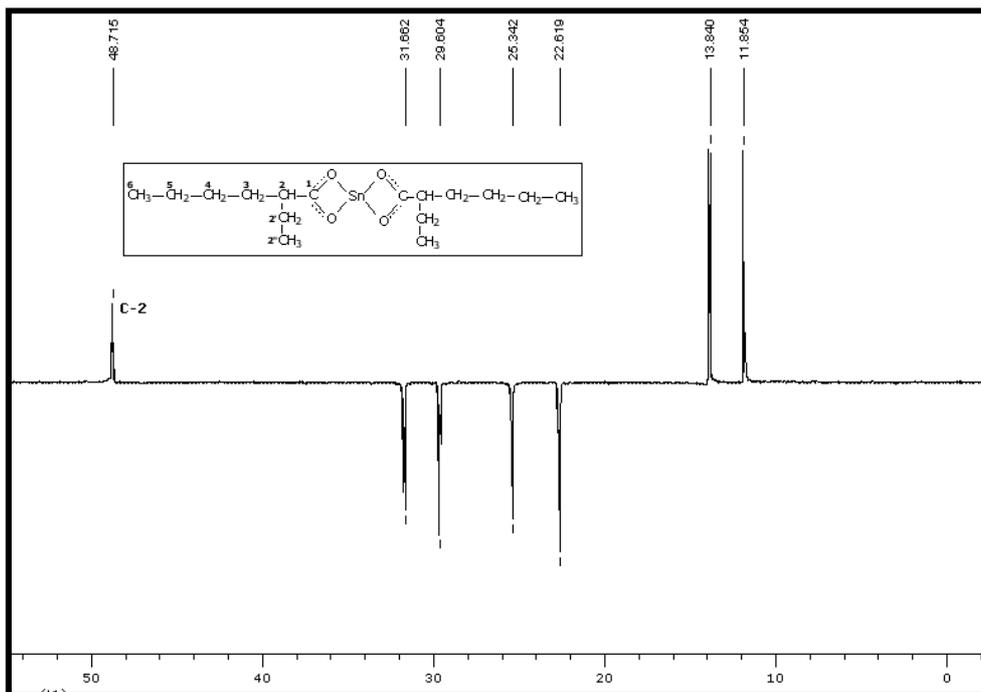


Figura 36 - Espectro de DEPT 135 (200 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-}d$) do octoato de estanho(II).

Pelo espectro de DEPT 135 (**Figura 36**) foi atribuído o sinal do carbono **C-2** em δ 48,77. O sinal em δ 184,29 foi atribuído ao carbono **C-ac** carboxílico do ácido 2-etilexanóico e o sinal em δ 185,10 foi atribuídos ao carbono **C-1** do composto.

Capítulo V - Estudo das cargas inorgânicas

No presente trabalho utilizou-se o rejeito industrial do filtro eletrostático, da fabricação da alumina, como carga inorgânica e retardante de chamas em espumas flexíveis de poliuretano. Foram utilizados ainda, o carbonato de cálcio comercial, mistura AlAl, carga AR e alumina P.A., como cargas, nos mesmos tipos de espumas

A seguir, serão descritas as caracterizações das cargas acima citadas.

5.1 Rejeito de alumina proveniente do filtro eletrostático no processo Bayer

O rejeito proveniente do filtro eletrostático é constituído na sua maioria de óxido de alumínio (Al_2O_3) apresentando, ainda, uma pequena porcentagem de carvão originado da etapa de calcinação do processo Bayer.

A análise elementar do rejeito, realizada em duplicata, mostrou cerca de 3% de carbono e 1% de hidrogênio.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o pó preto é apresentada na **Figura 37**. No geral, o rejeito apresenta partículas com tamanhos próximos a $5\ \mu\text{m}$, as quais são identificadas na micrografia, possuindo ainda partículas maiores.

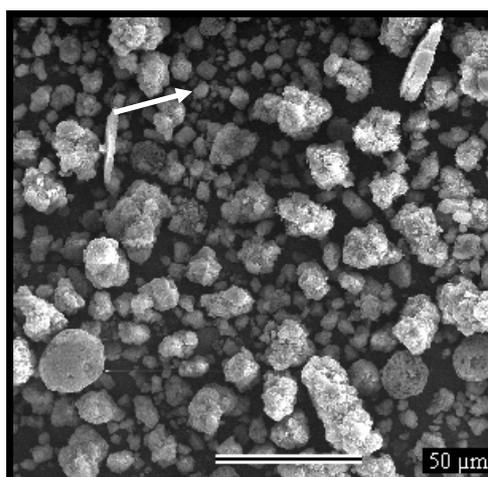


Figura 37 - MEV do rejeito industrial (aumento - 500x).

O rejeito contém, ainda, hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) em sua composição, conforme mostrado na **Figura 38**.

O tamanho médio de cristalito para este rejeito, foi obtido pela análise de difração de raios X (**Figura 38**), utilizando a equação de Scherrer (HINCAPIE *et al.*, 2004) (**Equação 6**), que está descrita a seguir.

$$\tau = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \text{ (Equação 6)}$$

onde:

τ = tamanho de cristalito;

λ = comprimento de onda dos raios X;

β = largura a meia altura (em rad);

k = constante (0,94 para cristalitos esféricos);

θ = ângulo de incidência ou reflexão na difração de raios X.

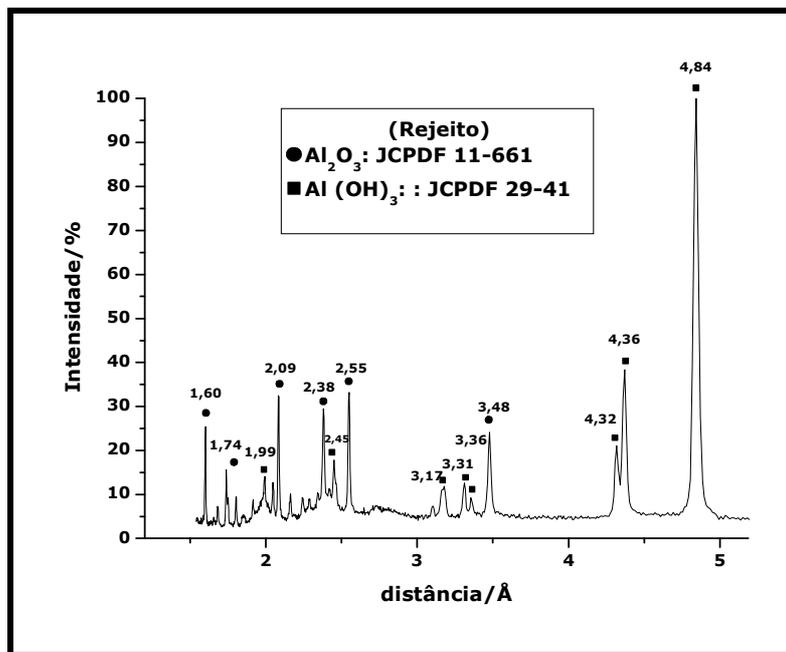


Figura 38 - Difratograma de raios X do rejeito industrial.

A equação de Scherrer determina o tamanho médio de cristalito utilizando o parâmetro β , que é a largura à meia altura do pico de maior intensidade do difratograma de raios X.

O tamanho médio de cristalito calculado do rejeito industrial foi de 60 nm.

A caracterização qualitativa dos principais constituintes químicos do rejeito foi feita pela microanálise com detector por EDS, a qual se baseia na relação entre o comprimento

de onda da radiação característica dos raios X com o elemento no qual se originou, possibilitando a análise elementar de microrregiões do material, com quantificação da energia emitida dos fótons dos raios X incidentes (MANNHEIMER, 2002).

Pela microanálise foram observados os seguintes elementos: alumínio e oxigênio (**Figura 39**). Apesar do rejeito conter carvão na sua composição, o sinal referente a este elemento pode ter sido detectado em função da fita de carbono utilizada na análise.

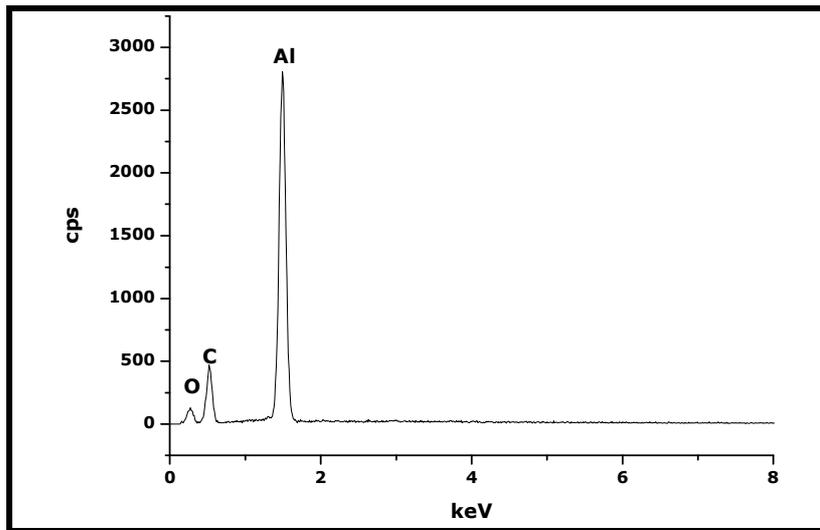


Figura 39 - Microanálise EDS do rejeito industrial.

Na **Figura 40** são apresentadas as curvas TG/DTG do rejeito industrial. Na análise das curvas TG/DTG foi observada uma primeira perda de massa próximo de 100°C, seguida de um segunda perda até aproximadamente 400°C ambas referentes a desidratação do hidróxido de alumínio presente no rejeito. Outras perdas de massa ca. 550°C a 650 °C são referentes a oxidação do carvão (CAMINO *et al.*, 2001). O resíduo obtido nesta análise foi de 86%, sendo constituído de Al_2O_3 , o qual foi identificado pela difração de raios X.

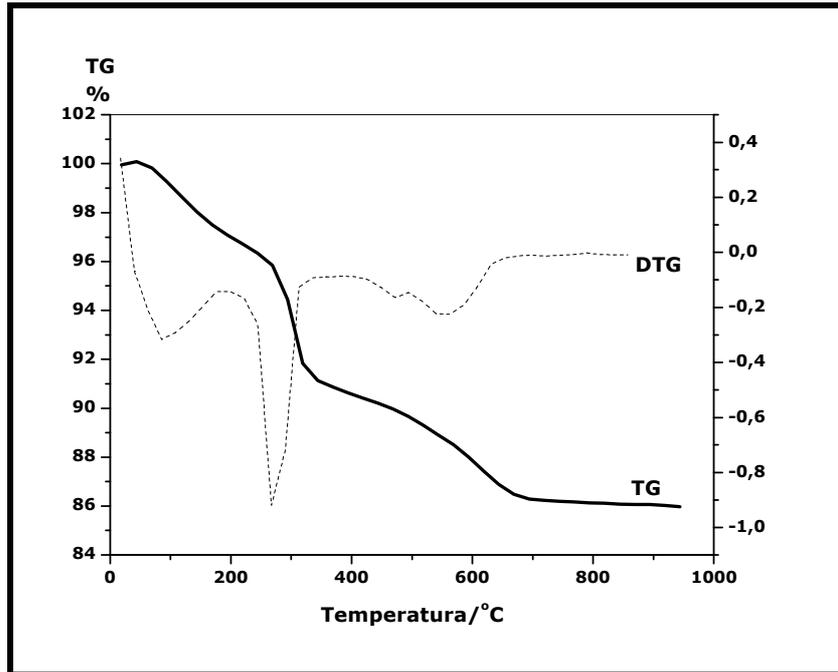


Figura 40 - Curvas TG e DTG do rejeito industrial.

O rejeito foi submetido também à análise de DTA (**Figura 41**), sendo que esta apresentou um pico endotérmico próximo a 100°C e 350°C, os quais correspondem à perda de água, pela decomposição do hidróxido de alumínio presente no rejeito (PINTO *et al.*, 2000). A curva apresentou 2 picos exotérmicos, em entre 550°C e 650°C, respectivamente, referentes à oxidação do carvão e transição de fase da alumina (GONÇALVES, 2003).

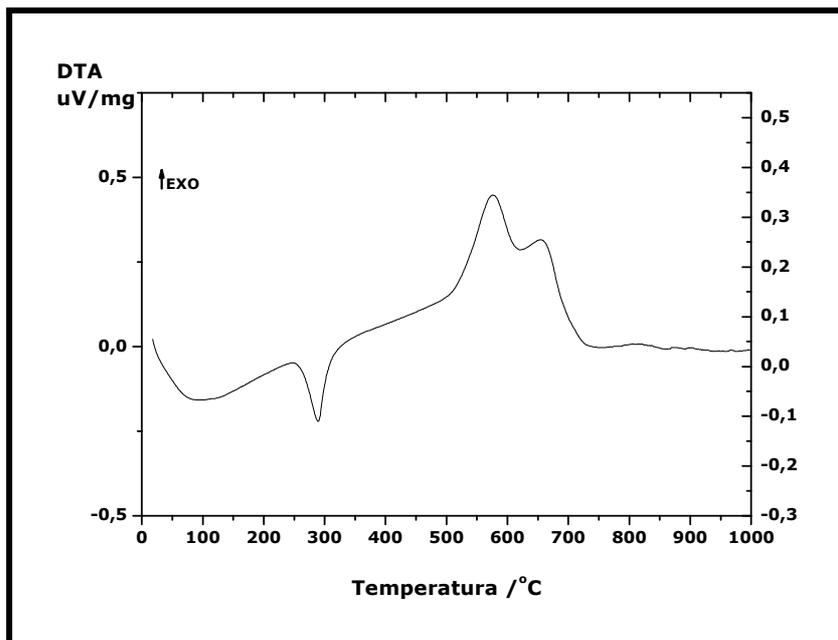


Figura 41 - Curva DTA do rejeito industrial.

Através das análises realizadas no rejeito, pôde-se observar que o mesmo poderia ser empregado como carga uma vez que apresentou um aspecto homogêneo, pequena granulometria e poucos elementos de constituição, as quais, conforme dito anteriormente, são as características adequadas para se empregar um material como carga inorgânica em espumas flexíveis de poliuretano (RABELLO, 2000). Além disso, o rejeito industrial analisado contém pequena porcentagem de carvão, o que evita a utilização de corantes para pigmentação da espuma, tal como o negro de fumo.

5.2 Carbonato de cálcio comercial

Uma das cargas muito utilizadas em espumas flexíveis de poliuretano é o carbonato de cálcio. Dentre as razões para seu elevado consumo destacam-se: não abrasividade, não toxicidade e pigmentação facilitada por ser uma carga clara (RABELLO, 2000; HATAKEYEMA *et al.*, 2005).

Além disso, sua utilização promove a substituição de parte dos agentes poliméricos, reduzindo os custos e conferindo estabilidade dimensional e dureza, propriedades estas interessantes quando as espumas de poliuretano são utilizadas, por exemplo, em estofados e colchões (SOUZA, 2003). Entretanto, observa-se que certas características deste material contribuem para a redução da qualidade das espumas flexíveis como serão posteriormente discutidas.

A micrografia do carbonato de cálcio obtida por microscopia eletrônica de varredura é apresentada a seguir (**Figura 42**).

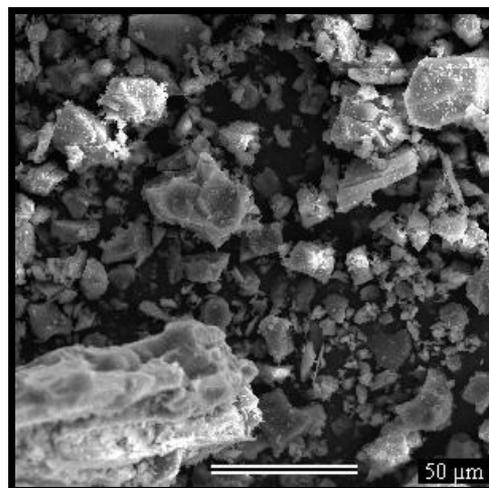


Figura 42 - MEV do CaCO_3 (aumento - 500x).

Verificou-se que o carbonato de cálcio, atualmente utilizado como carga em espumas flexíveis de poliuretano, apresenta tamanho de partículas variado, sendo bastante heterogêneo.

Pelo difratograma de raios X do carbonato de cálcio (**Figura 43**), foi feito o cálculo de tamanho médio de cristalito sendo que para esta carga o valor encontrado foi de 129 nm, segundo a equação de Scherrer.

Alguns picos apresentados não são característicos do carbonato de cálcio podendo ser atribuídos às impurezas contidas na amostras tais como compostos de magnésio, silício, alumínio, entre outros.

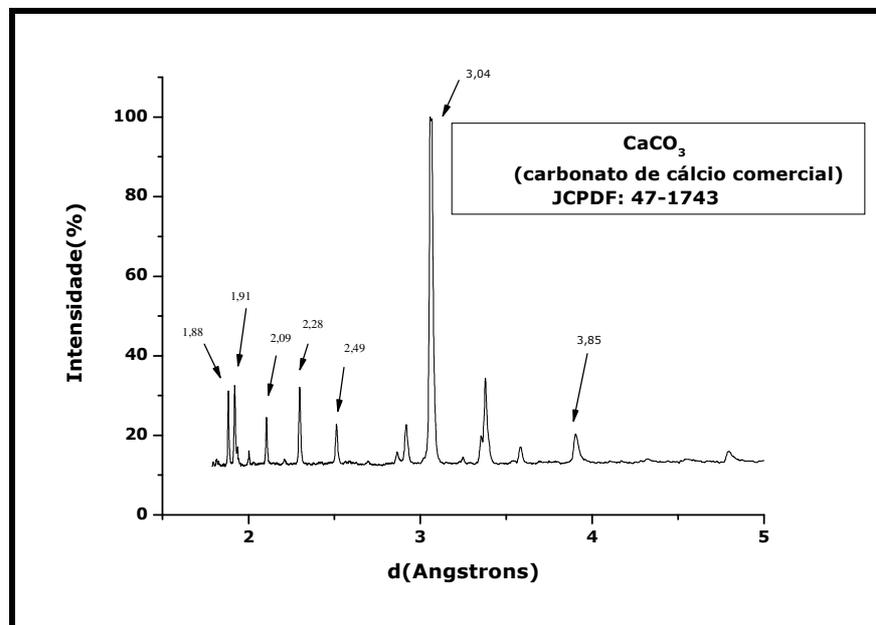


Figura 43 - Difratograma de raios X do carbonato de cálcio comercial.

A fim de se ter uma melhor idéia sobre a composição química do carbonato de cálcio comercial, utilizado neste trabalho, foi realizada uma microanálise qualitativa por detector por EDS (**Figura 44**), onde foi possível detectar vários elementos de constituição, sendo considerado um material impuro.

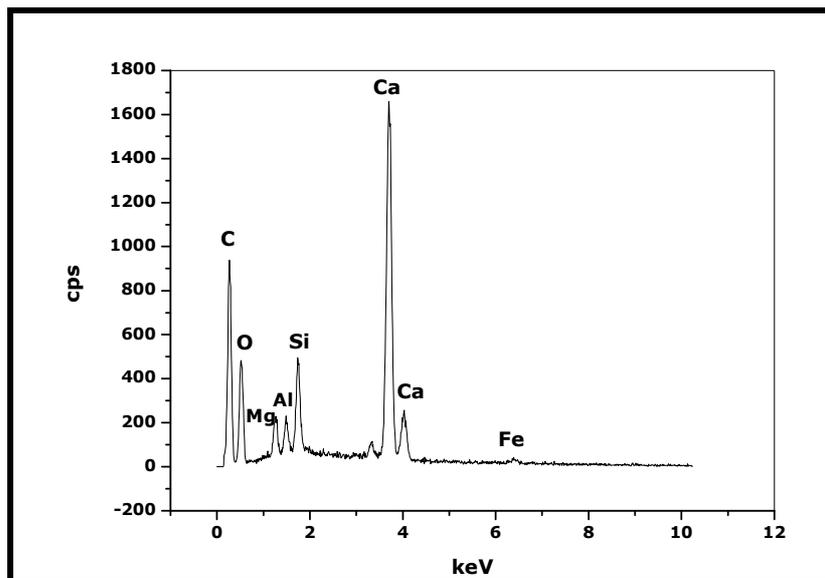


Figura 44 - Microanálise por detector EDS do carbonato de cálcio comercial.

Pela curvas TG e DTG (**Figura 45**), do carbonato de cálcio, foi possível avaliar a perda de massa de 38%, no intervalo de temperaturas 550 e 760°C, aproximadamente, referente à decomposição do carbonato com liberação de gás carbônico, conforme a **Equação 7**. O resíduo obtido na análise próximo a 65%, o qual é superior a um resíduo obtido usualmente na decomposição de carbonato de cálcio (56%), o que confirma a presença de vários materiais termoestáveis que estão contidos como impurezas, provavelmente SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , etc., coerentes com os resultados de análise por EDS.

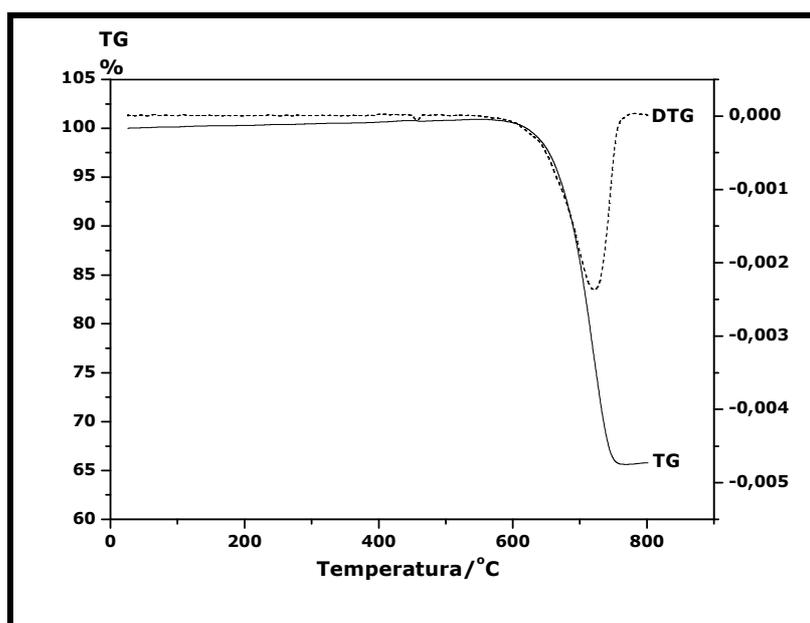
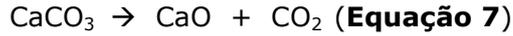


Figura 45 - Curvas TG e DTG do carbonato de cálcio comercial.



Esta perda foi confirmada pela curva DTA (**Figura 46**) que apresentou um pico endotérmico, em entre 550 e 760°C, que é característico da decomposição do carbonato de cálcio.

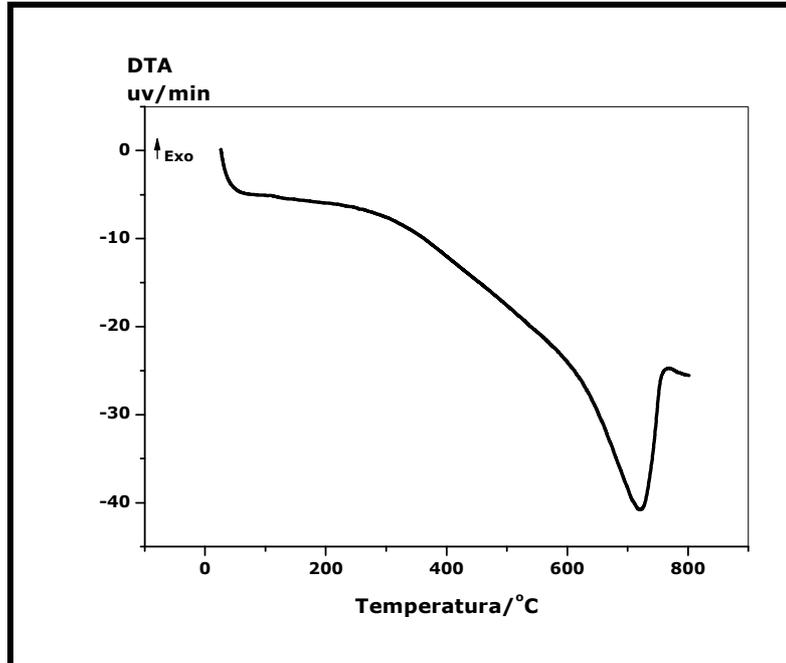


Figura 46 - Curva TG/DTG do carbonato de cálcio.

5.3 Mistura AlAl

A mistura de alumina P.A. e hidróxido de alumínio P.A., que será denominada neste trabalho como mistura AlAl, foi feita observando a proporção de alumina e hidróxido de alumínio no rejeito industrial (9:1), na ausência do carvão, sendo esta utilizada como padrão de comparação entre as propriedades mecânicas e retardância de chamas, avaliadas no trabalho.

Desta forma, a seguir estão apresentadas as análises morfológica e térmica para esta carga.

A **Figura 47** representa a imagem microscópica de varredura da mistura AlAl, sendo identificadas as partículas referentes ao hidróxido de alumínio e ao óxido de alumínio.

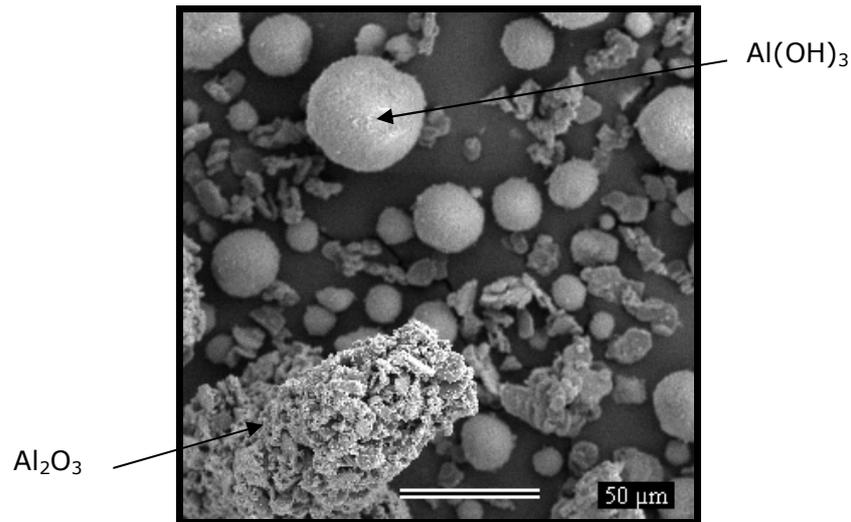


Figura 47- MEV da mistura AIAI (aumento - 500x).

A microanálise por EDS (**Figura 48**) para a mistura AIAI apresentou os sinais referentes ao alumínio e oxigênio. O hidrogênio não é detectado nesta análise e o carbono apresentado se refere à fita condutora utilizada.

Foi detectado ainda um sinal de sódio. Tal sinal se refere ao hidróxido de sódio residual, presente no hidróxido de alumínio utilizado no preparo da mistura.

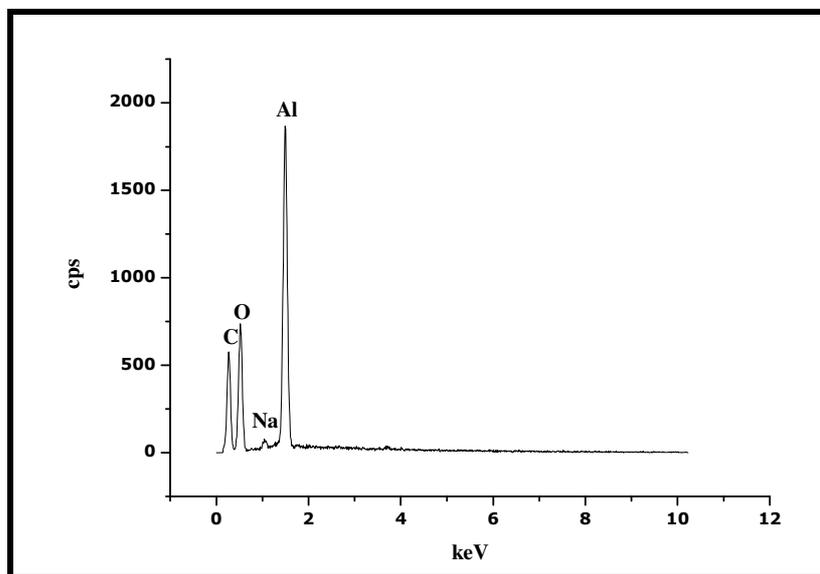


Figura 48 - Microanálise EDS da mistura AIAI.

A **Figura 49** mostra o difratograma de raios X da mistura AIAI.

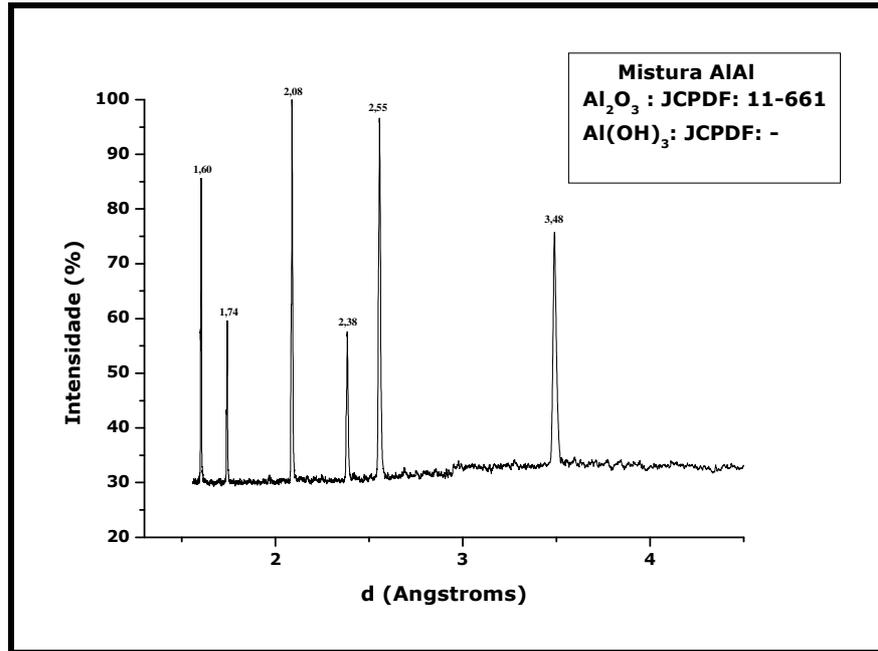


Figura 49 - Difratoograma de raios X da mistura AIAI.

No difratograma foram detectados somente os picos referentes à alumina, provavelmente por que esta substância química representa a maior porção da mistura AIAI. Deve-se salientar ainda, que os picos referentes ao Al(OH)_3 também podem não ter aparecido em função do limite de detecção da difração de raios X (acima de 5%) ou por está em um estado pouco cristalino.

O tamanho médio de cristalito, segundo a equação de Scherrer, foi de 64 nm.

A **Figura 50** mostra as curvas TG/DTA para a mistura AIAI (Al_2O_3 p.a. + Al(OH)_3 p.a.). Pela curva TG da mistura AIAI, pode-se observar uma pequena perda de massa até aproximadamente 350°C , referente à desidratação do Al(OH)_3 , seguido da estabilidade do material até 750°C , referente à alumina P.A. da mistura e a alumina produzida na degradação do hidróxido de alumínio.

A curva de DTA apresenta o mesmo perfil da amostra de hidróxido de alumínio, com um largo evento endotérmico em 104°C e um pequeno pico endotérmico em 232°C , correspondentes a etapa de desidratação do hidróxido de alumínio.

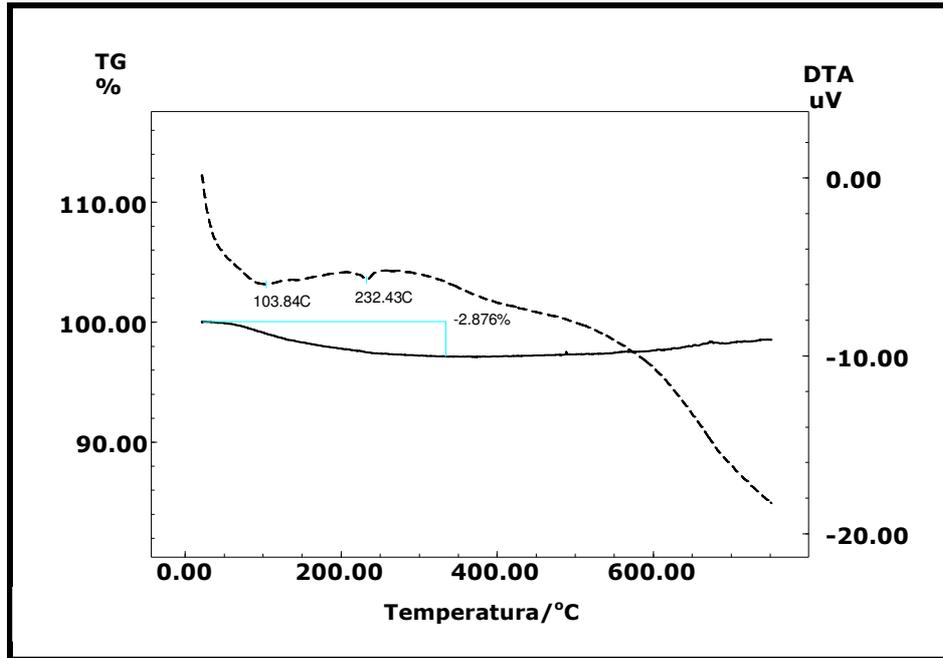


Figura 50 - Curvas TG/DTA da mistura AlAl.

Pela curva de DTA da mistura AlAl não foi verificada a perda de massa referente ao $\text{Al}(\text{OH})_3$ contido na amostra, provavelmente por estar em quantidade menor em relação ao Al_2O_3 .

5.4 Carga AR

A caracterização da carga AR (Alumina recuperada) se iniciou pela microscopia eletrônica de varredura, sendo a micrografia apresentada na **Figura 51**. A carga apresenta em geral pequenas partículas sendo possível observar ainda aglomerados.

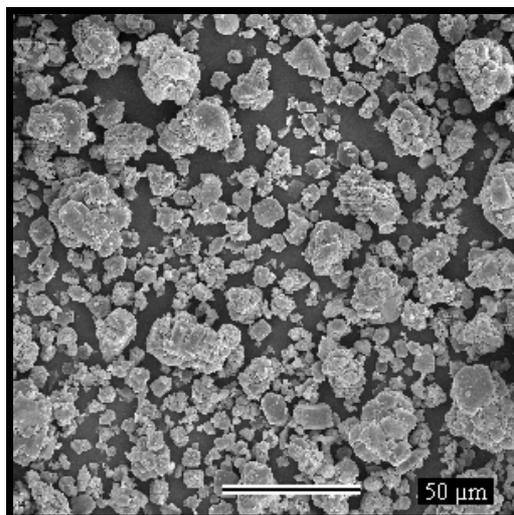


Figura 51 - MEV da carga AR (aumento - 500x).

A **Figura 52** mostra a microanálise por detector EDS para a carga AR. Pela análise foram detectados picos referentes a oxigênio e alumínio conforme esperado para a carga analisada.

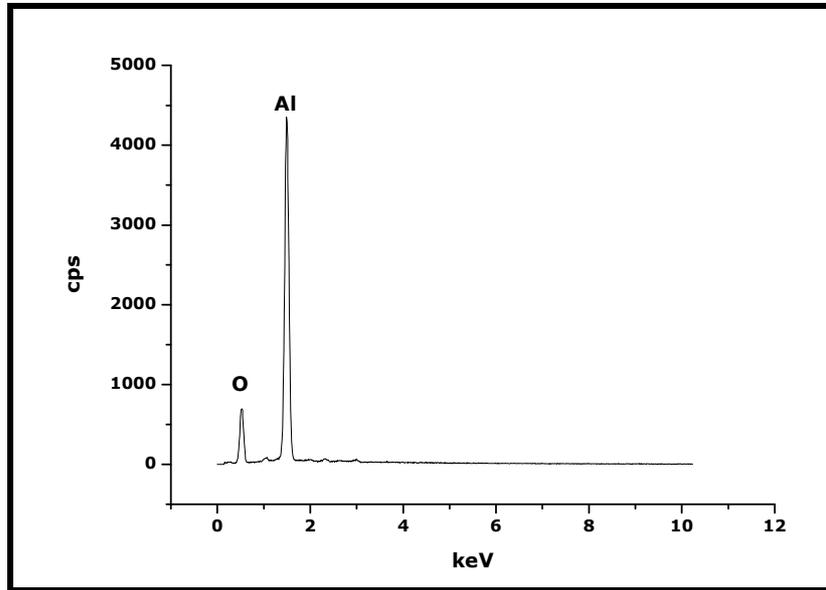


Figura 52 - Microanálise EDS da carga AR.

Na **Figura 53** é apresentado o difratograma de raios X da alumina recuperada, sendo que o tamanho médio de cristalito calculado foi de 55 nm, de acordo com a equação de Scherrer.

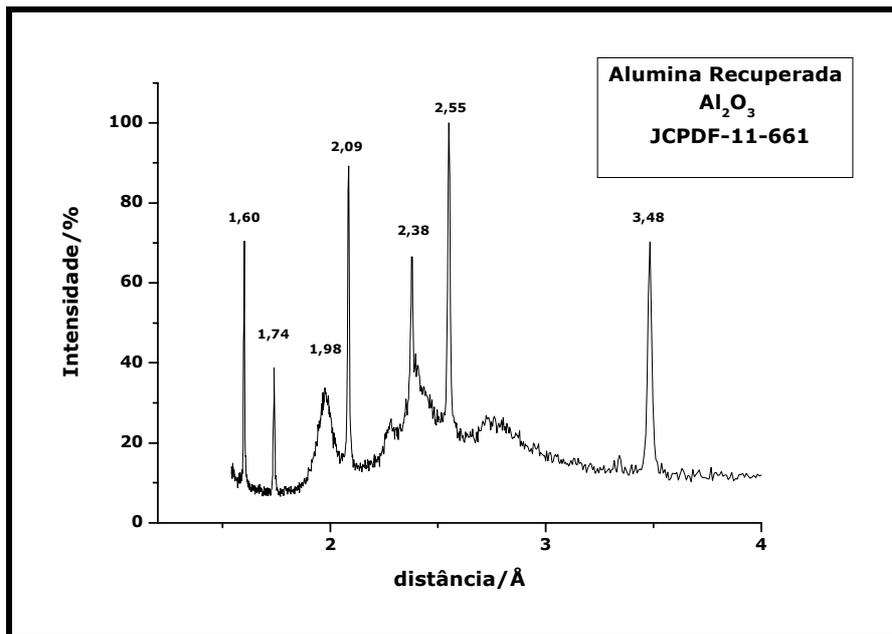


Figura 53 - Difratograma de raios X da carga AR.

Pelas curvas TG e DTG (**Figura 54**) foi observada uma pequena perda de massa entre 400 e 600°C se refere a oxidação do carvão residual presente na amostra. Acima dessas temperaturas não se observou perda de massa uma vez que a carga AR, constituída de Al_2O_3 , apresenta alta estabilidade térmica (maior que 2000°C).

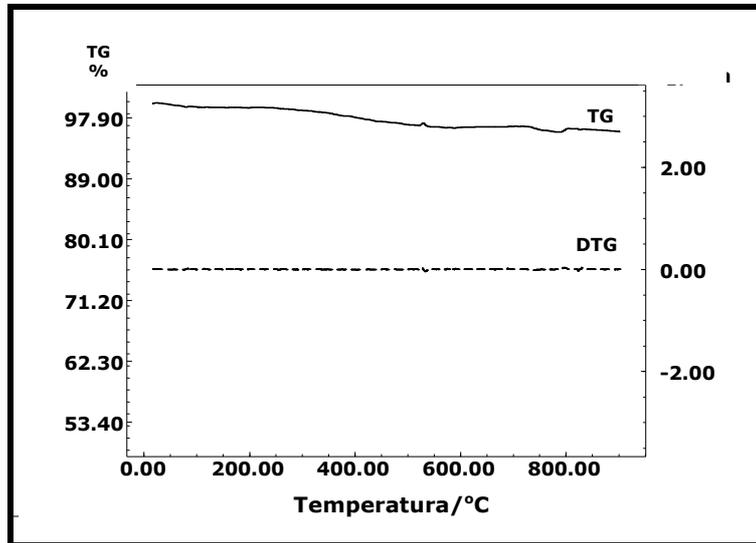


Figura 54 - Curvas TG/DTG da carga AR.

5.5 Alumina P.A.

A **Figura 55** representa as micrografias da alumina P.A.

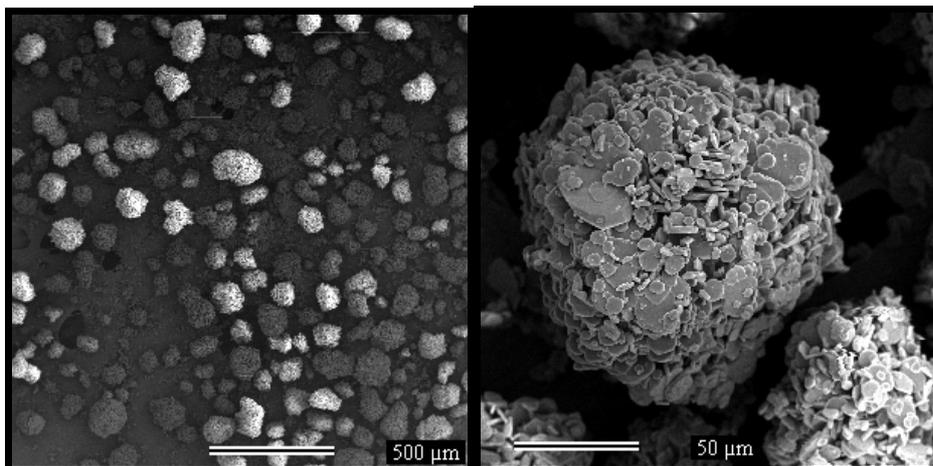


Figura 55 - MEV da alumina P.A. (aumentos - 50 e 500x).

Pela análise por EDS (**Figura 56**) foram detectados alumínio e oxigênio, conforme esperado para o reagente.

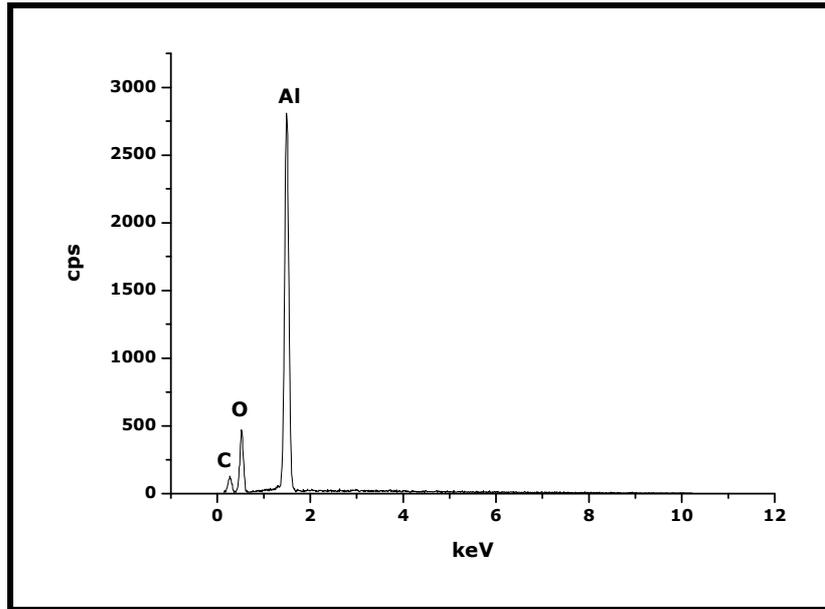


Figura 56 - Microanálise por EDS da alumina P.A.

A **Figura 57** mostra o difratograma de raios X para a alumina P.A. De acordo com a equação de Sherrer o tamanho médio de cristalito foi de 64 nm.

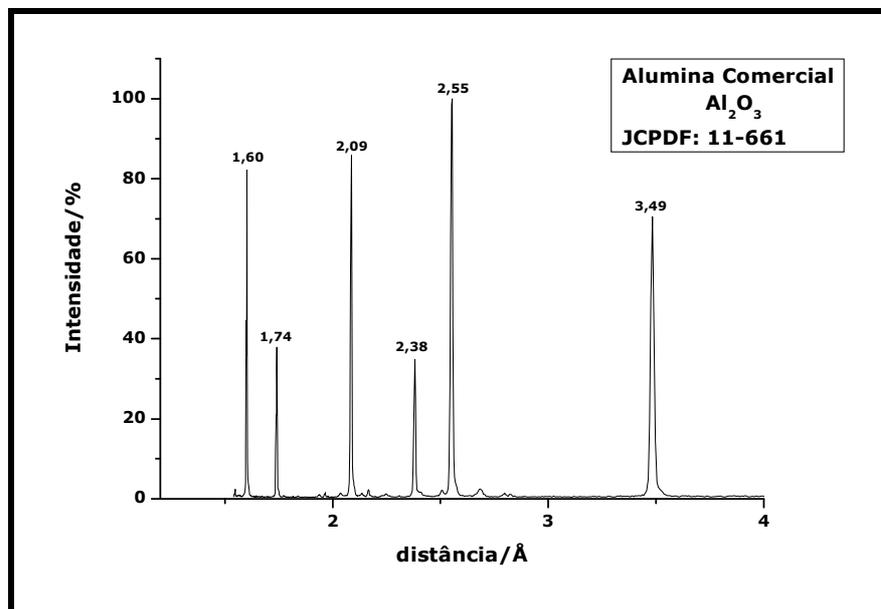


Figura 57 - Difratograma de raios X da alumina P.A.

A alumina P.A é um composto que tem alta estabilidade térmica (acima de 2000°C), não sendo portanto notado nenhuma perda de massa no intervalo analisado, observando a curva de termogravimetria derivada (DTG), que permaneceu constante durante o intervalo analisado (**Figura 58**).

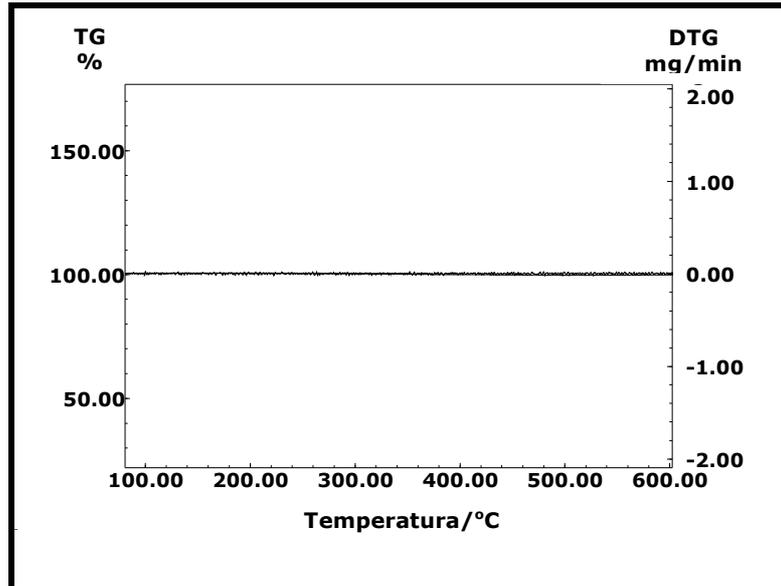


Figura 58 - Curvas TG/DTG da alumina P.A.

A seguir serão apresentados os estudos realizados para avaliar o comportamento das cargas na matriz polimérica – a espuma flexível de poliuretano.

Capítulo VI: Espumas flexíveis de poliuretano

6.1 Manufatura de espumas flexíveis

Como dito anteriormente, a fabricação de espumas flexíveis é feita em cinco etapas. Para se obter sucesso na síntese de uma espuma flexível, a estequiometria deve ser planejada de acordo com sua aplicação final.

O modo convencional de calcular a relação dos componentes requeridos para fabricar espumas flexíveis de poliuretano é calcular o número de partes por peso dos reagentes exigido para reagir com 100 partes por peso de polioliol (ppp)(WOODS, 1990).

A quantidade de água utilizada define a densidade da espuma flexível, sendo que o aumento de água na formulação irá diminuir a densidade da espuma. A **Figura 59** ilustra o efeito da quantidade de água na densidade de uma espuma flexível.

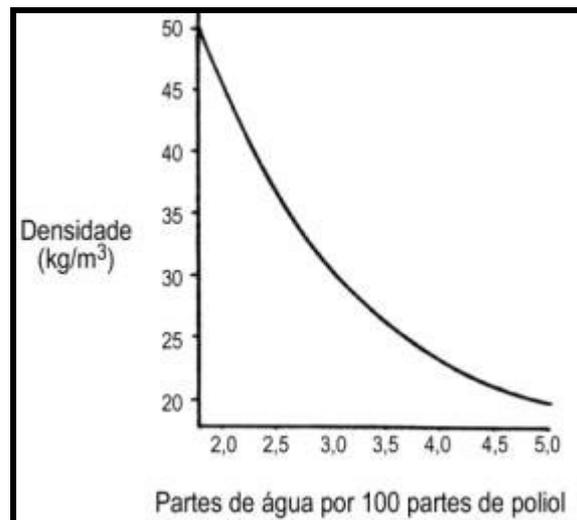


Figura 59 - Comportamento da densidade em função da quantidade de água adicionada na formulação.

Logo, ao escolher uma densidade aparente para síntese deve-se avaliar a quantidade de água necessária para obtenção da espuma com tal densidade.

A quantidade de isocianato requerida para reagir com o polioliol pode ser obtida pela relação entre o número de grupos -NCO necessários para reagir com as hidroxilas do polioliol.

Na reação de expansão deve-se correlacionar ainda quantidade de isocianato necessária para reagir com a água. Neste caso utiliza-se a relação entre quantidade de matéria da água e do isocianato.

Depois de calculada a quantidade de isocianato empregada para a reação de polimerização e de expansão, é utilizada uma quantidade extra de isocianato para formação de ligações cruzadas de alofanato e biureto, as quais responderão pelo enrijecimento da espuma.

Nas indústrias de espumas flexíveis este excesso varia de 10 a 30% de isocianato a mais na formulação.

6.2 Problema na manufatura de espumas flexíveis em laboratório

A manufatura de espumas flexíveis de poliuretano é um processo minucioso onde o descuido com detalhes, tais como, estequiometria e qualidade dos reagentes bem como a agitação destes durante a síntese, podem levar ao insucesso da operação. Além dos fatores citados têm-se ainda os problemas relacionados ao desequilíbrio entre os processos polimerização e expansão (YASUNAGA *et al.*, 1996). Quando a reação de polimerização apresenta uma velocidade maior do que a reação de expansão, a espuma sofrerá encolhimento (retração). Tal fato pode ser relacionado à rápida polimerização, resultando em uma espuma com células fechadas. Quando o gás presente no interior destas células resfria, há diminuição de volume provocando encolhimento da espuma (WOODS, 1990; SOUZA, 2003). A **Figura 60** mostra um corpo de prova que sofreu encolhimento, pelo excesso de polimerização.



Figura 60 - Encolhimento provocado pelo excesso de polimerização.

No entanto, se a reação de expansão ocorre numa velocidade maior do que a de polimerização, a espuma sofrerá um colapso adquirindo rachaduras laterais, pois neste caso, não houve tempo adequado para formar células resistentes, as quais são obtidas com uma boa polimerização (VILAR, 2008). A **Figura 61** mostra uma espuma, na qual ocorreu rachadura lateral pela alta velocidade da reação de expansão.



Figura 61 - Espuma com rachadura lateral após rápida expansão.

Alguns fatores que podem afetar a estequiometria e, portanto, o balanceamento das reações de expansão e polimerização, provocando colapso ou encolhimento das espumas flexíveis serão discutidos a seguir.

6.2.1 Influência da água e umidade do ar sobre o TDI

A água e a umidade do ar podem comprometer os reagentes utilizados na fabricação das espumas flexíveis, em especial o isocianato e o catalisador organometálico. Para o isocianato (TDI) verifica-se, durante sua exposição ao ar e água, um processo gradativo de formação de uréia, que é resultante da sua reação com água e umidade (WOODS, 1990).

Como o TDI apropriado para fabricação de espumas é transparente, um bom indicativo de que o TDI está impróprio para o uso é verificar a sua aparência: com a formação de poliuréia este reagente adquire aspecto leitoso, com finas partículas em suspensão.

6.2.2 Influência da água e exposição ao ar do octoato de estanho(II)

O catalisador octoato de estanho(II), como dito anteriormente, é responsável pela reação de polimerização (VILAR, 2008). Em presença de água octoato de estanho(II) sofre

decomposição. Desta forma, a reação de polimerização fica comprometida uma vez que a redução na quantidade de catalisador efetivo provoca redução na velocidade da reação de expansão sendo então formadas células mais frágeis e susceptíveis a coalescência (SANADA *et al.*, 2005).

6.2.3 Influência do Surfactante

Surfactantes são empregados na síntese de espumas flexíveis principalmente para auxiliar a emulsificação dos reagentes, promover a nucleação das bolhas de ar durante a mistura dos reagentes e estabilizar a espuma em crescimento pela redução dos pontos de tensão e espessura das paredes das células (ZHANG *et al.*, 1999, ZANETI-RAMOS *et al.*, 2007).

Uma espuma que não foi formulada com surfactante não expande, pois a tensão gerada na formação de CO₂ provoca ruptura entre as interfaces de bolhas próximas, sendo este efeito propagado. Um indicativo da ausência de surfactante é a efervescência da mistura após a adição do isocianato.

6.2.4 Influência da temperatura

A cinética das reações químicas presente na síntese de espumas flexíveis é altamente influenciada pela temperatura sendo que, a variação de apenas 1 °C é suficiente para ocasionar problemas na formulação(WOODS, 1990). Este fator pode ser controlado pela quantidade de octoato de estanho(II) usada na formulação. Em caso de elevação de temperatura o catalisador citado pode ser reduzido e em caso de redução de temperatura pode-se aumentar a quantidade de catalisador na formulação.

6.2.5 Influência do recipiente agitação

O recipiente de expansão deve ser uniforme, a fim de evitar irregularidades do produto final. Recipientes com fundos irregulares ou desnivelados, por exemplo, ocasionam o acúmulo de material em determinados pontos, desfavorecendo agitação homogênea e, portanto, ocorrerá um desbalanceamento estequiométrico entre os reagentes.

6.2.6 Influência da agitação na síntese das espumas flexíveis

A agitação mecânica dos reagentes é de grande importância na formulação de espumas flexíveis de poliuretano. Uma agitação mecânica eficaz evita problemas, tais como as rachaduras horizontais e a coalescência das células. Nesta perspectiva, o agitador deve

estar em contato íntimo com os componentes da mistura para se obter uma massa homogênea. A velocidade da agitação também deve ser controlada. Agitações rápidas promovem expansão excessiva, em detrimento à gelificação (SOUZA, 2003).

6.3 Análise morfológica das espumas flexíveis

As espumas flexíveis de poliuretano são permeáveis ao ar, reversíveis à deformação e, podem ser produzidas numa grande faixa de propriedades, o que oferece grande conforto aos usuários deste material. A **Figura 62** apresenta o modelo de morfologia para espumas flexíveis de poliuretano.

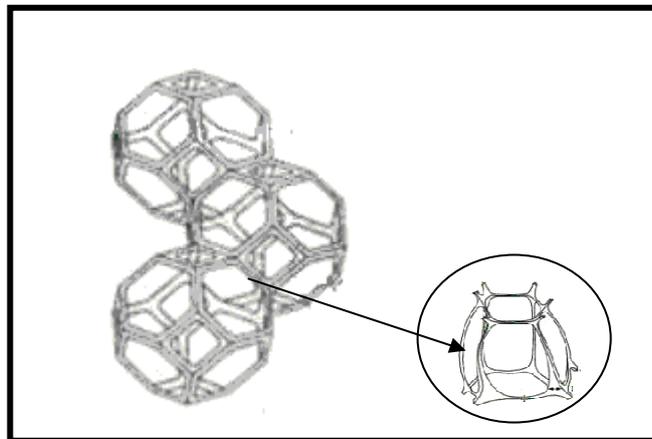


Figura 62 - Modelo da morfologia das estruturas das espumas flexíveis.

Entretanto, estes materiais têm as suas propriedades bastante alteradas, pela introdução de carga na sua formulação, podendo esta introdução alterar positiva ou negativamente as propriedades do polímero (CALLISTER, 2002). A microscopia eletrônica de varredura é uma excelente ferramenta para avaliar as alterações morfológicas que sofrem materiais poliméricos (YASUNAGA *et al.*, 1996; ARMISTEAD & WILKES, 1988), quando estes estão agregados às cargas para formarem compósitos (RAI & SINGH, 2003).

No caso de espumas flexíveis de poliuretano a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a distribuição de carga e também as alterações de superfície pela sua introdução.

A **Figura 63**, mostra a microscopia eletrônica de varredura de uma espuma flexível sem carga.

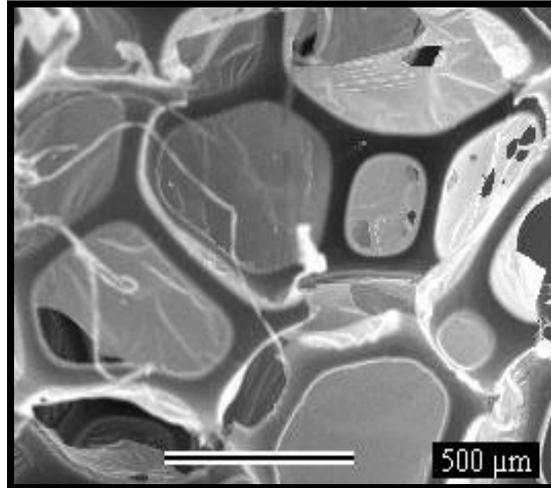


Figura 63 - MEV da espuma flexível sem carga (aumento - 50x).

O formato observado da espuma é adquirido na etapa de expansão onde as bolhas esféricas formadas são comprimidas entre si e contra o recipiente de expansão, adquirindo os formatos poliédricos (KHEMANI *et al.*, 1997; WOODS, 1990), que é observado no MEV apresentado.

A **Figura 64** mostra a microscopia eletrônica para as espumas contendo o carbonato de cálcio comercial. Foi verificado que o carbonato de cálcio não apresentou boa dispersão e homogeneidade na matriz polimérica, o que já era esperado em função da granulometria (CALLISTER, 2002; Sant-Michel *et al.*, 2006) heterogênea dessa carga.

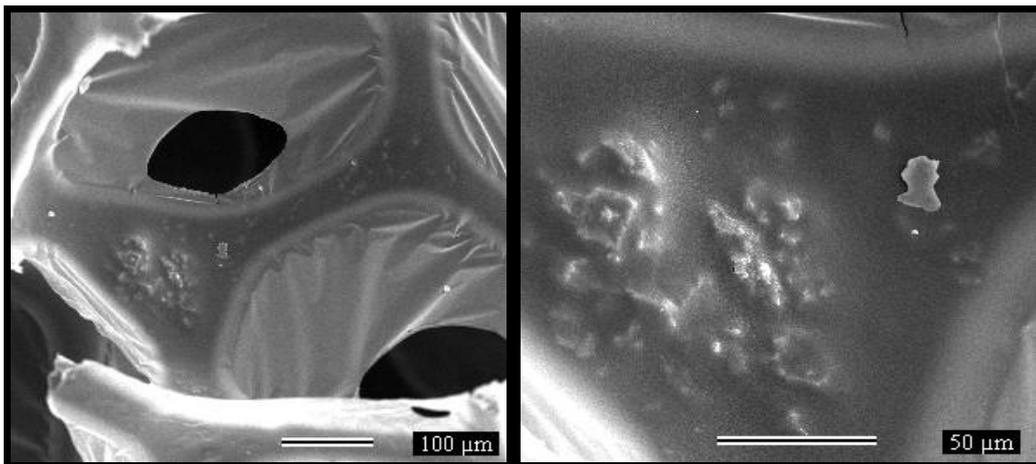


Figura 64 - MEV da espuma flexível com CaCO_3 (aumentos - 150 e 500x).

As espumas com carbonato de cálcio foram submetidas a rasgos no sentido do crescimento das células da espuma, sendo, posteriormente levadas ao microscópio para verificar a adesão carga-poliuretano (**Figura 65**).

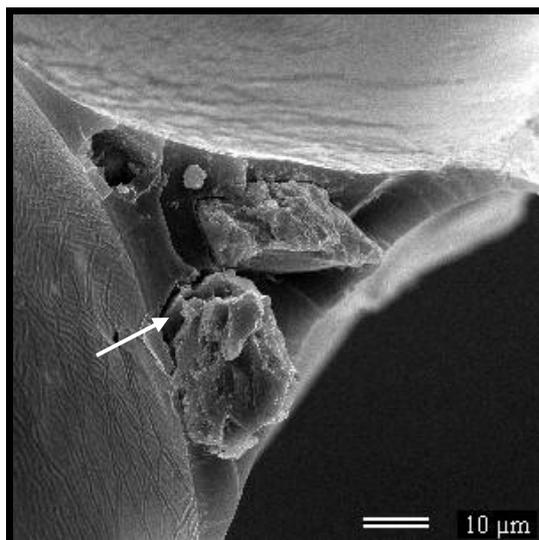


Figura 65 - MEV da secção transversal da espuma de poliuretano com CaCO_3 (aumento - 1000x).

Pela micrografia apresentada verificou-se uma pobre adesão entre a matriz polimérica e o carbonato utilizado como carga, sendo esta adesão puramente mecânica. Como esta carga não apresenta muitas reentrâncias, na sua superfície, era esperada uma pobre adesão dessa com a matriz poliuretânica (CALLISTER, 2002).

Além de apresentar partículas grandes, o carbonato de cálcio possui forte interação superficial de suas partículas (OSMAN *et al.*, 2004), sendo que em ambos os casos a carga se comporta como um material aglomerado. Neste caso, as tensões exercidas sobre o material são desigualmente distribuídas, o que causa fratura, levando o material à deformação permanente (RABELLO, 2000).

Nas espumas com rejeito (**Figura 66**), observou-se em diversas micrografias que a carga apresentou uma boa porcentagem de incorporação e homogeneidade, não tendendo a formar aglomerados na matriz polimérica, fato este relacionado à sua menor granulometria (SINGH *et al.*, 2002; SAINT-MICHEL *et al.*, 2006).

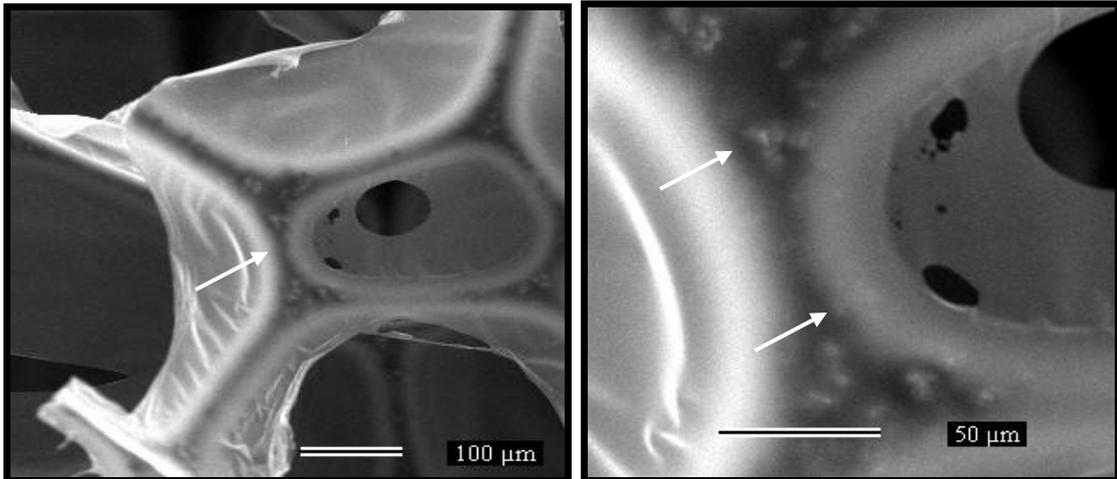


Figura 66 - Distribuição do rejeito na matriz polimérica (aumentos - 150 e 500x).

A **Figura 67** apresenta a micrografia da seção transversal de uma espuma preenchida com rejeito, submetida ao rasgo no sentido do crescimento das células.

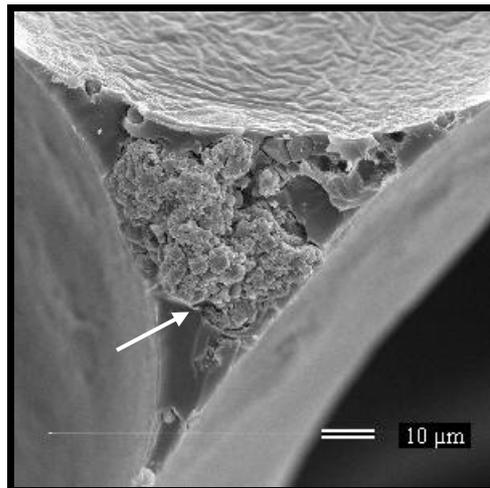


Figura 67 - MEV da secção transversal da espuma de poliuretano com rejeito (aumento - 1000x).

Observou-se que a matriz polimérica tende a se aderir no rejeito. Esta adesão, possivelmente ocorreu pela reação da alumina com o tolueno diisocianato (TDI), o que favoreceu uma adesão eficaz, refletindo nas boas propriedades mecânicas apresentadas pela espuma preenchida com rejeito industrial.

A reação do TDI e pó preto (feita experimentalmente) ocorre com os grupos hidroxilas (SULTAN & BUSNEL, 2006), que estão presentes no hidróxido de alumínio do rejeito, com formação de uma material espelhado, conforme verificado na micrografia da **Figura 68**.

Com esta análise se confirmou a ocorrência de reação entre a carga e o TDI, sendo então este fato corroborado com as imagens da espuma visualizada anteriormente (**Figura 67**).

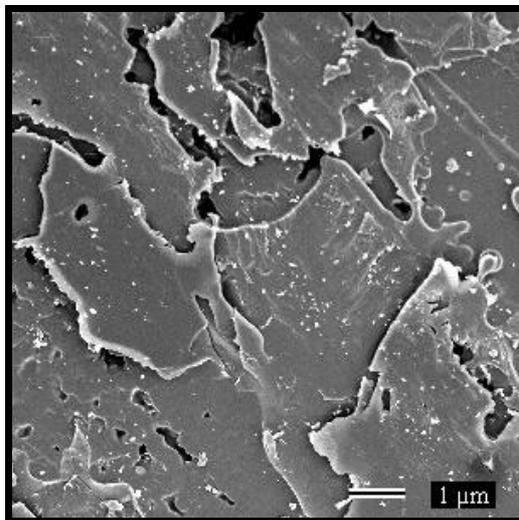


Figura 68 - MEV do material obtido pela reação do TDI com o rejeito industrial (aumento - 200x).

A microscopia das espumas com a mistura AIAI está disposta na **Figura 69**.

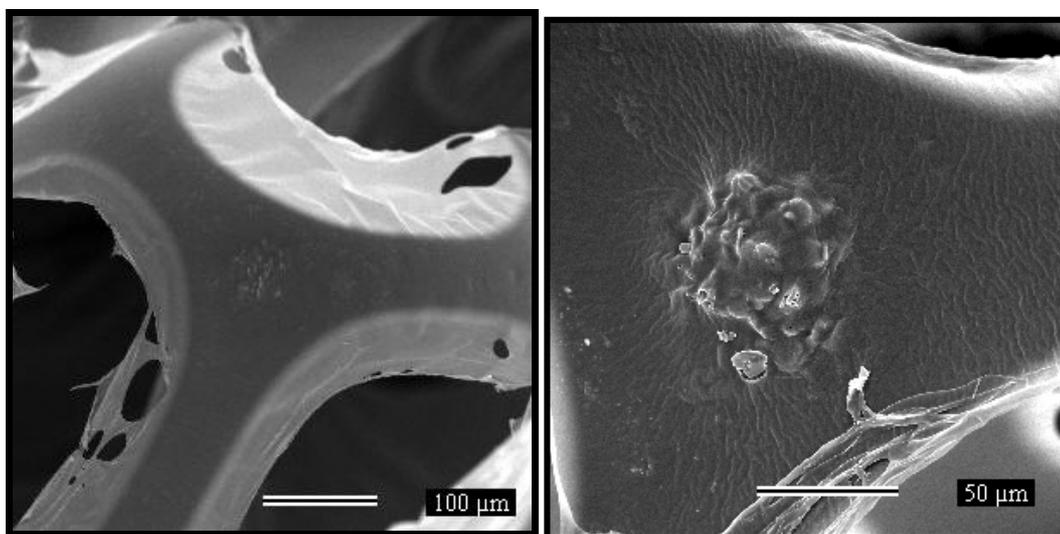


Figura 69 - Distribuição da mistura AIAI na matriz polimérica (aumentos - 150 e 500x).

A **Figura 70** mostra a micrografia da seção transversal, podendo ser observado que, assim como no rejeito, a mistura apresenta uma interação com a matriz polimérica, em função da presença de hidróxido de alumínio, conforme discutido anteriormente.

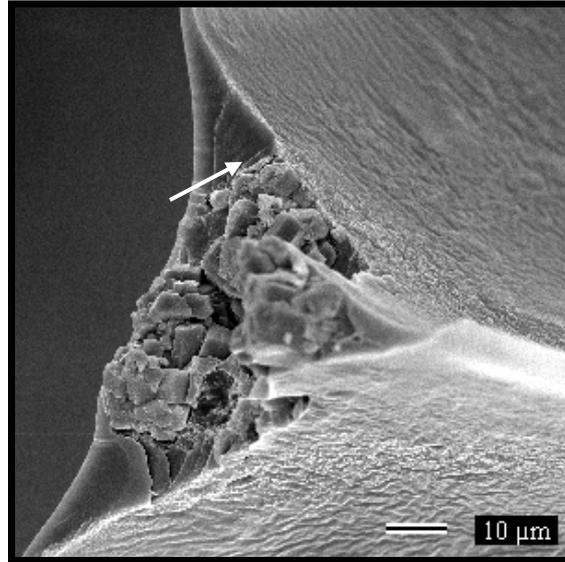


Figura 70 - Micrografia da secção transversal para a espuma com mistura AlAl (aumento - 1000x).

Amicroscopia eletrônica de varredura foi ainda utilizada para avaliar o efeito da concentração de carga na matriz polimérica. A **Figura 71** apresenta micrografias de espumas flexíveis com diferentes concentrações de carbonato de cálcio comercial. Pôde-se observar que à medida que se aumenta a concentração de carga, a matriz polimérica tende a ficar deformada (SINGH *et al.*, 2002; SAINT-MICHEL *et al.*, 2006), em função da ruptura das células. Este comportamento de deformação progressiva foi ainda observado nas espumas contendo o rejeito industrial, alumina recuperada (carga AR), alumina comercial e mistura AlAl.

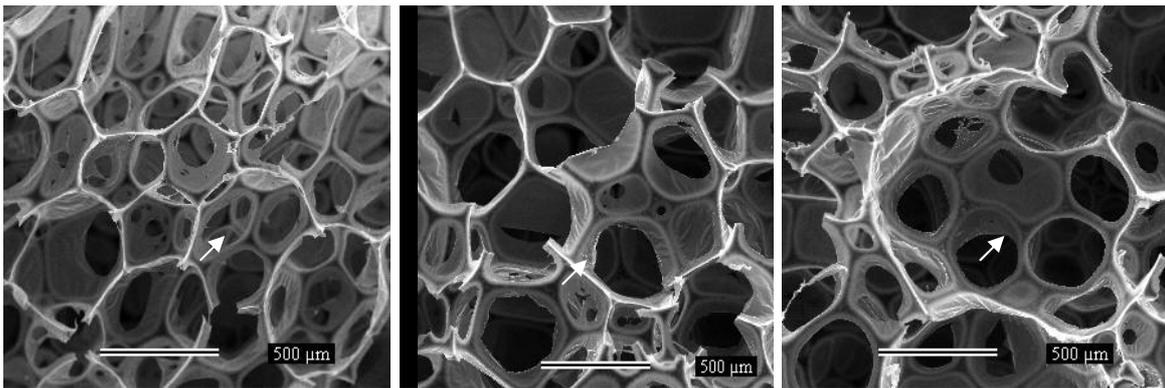


Figura 71 - MEV das espumas flexíveis com CaCO_3 , nas concentrações de 15, 21 e 30%, respectivamente (aumento - 50x).

Para as espumas com carga AR e alumina P.A. (**Figuras 72 e 73**), observa-se que cargas tendem a formar aglomerados na matriz polimérica (BOLAY, 2003), apesar de apresentarem pequena granulometria.

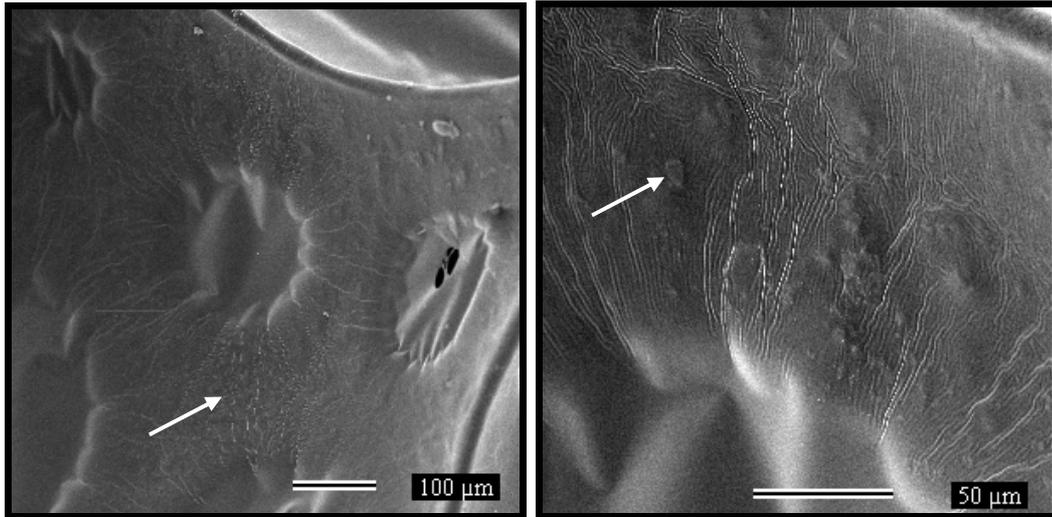


Figura 72 - MEV das espumas flexíveis com carga AR (aumentos - 150 e 500x).

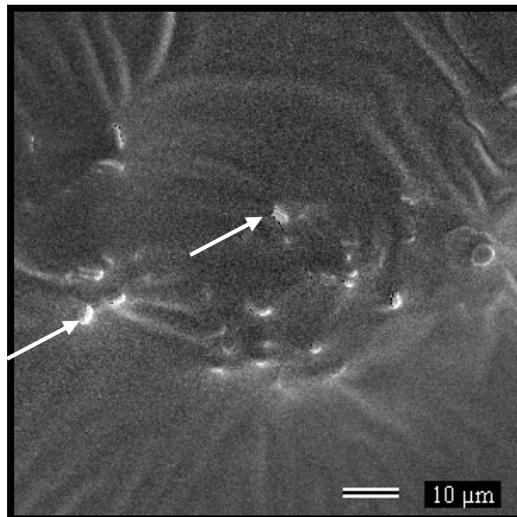


Figura 73 - MEV das espumas flexíveis com alumina P.A (aumento - 1000x).

As secções transversais para as espumas com carga AR e alumina P.A., podem ser visualizadas nas **Figuras 74 e 75**, sendo que em ambos os casos, as micrografias sugerem uma adesão mecânica entre carga e polímero.

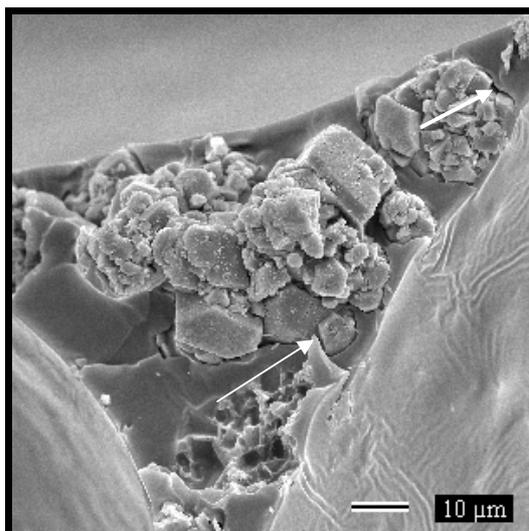


Figura 74 - MEV da secção transversal da espuma de poliuretano com carga AR (aumento - 1000x).

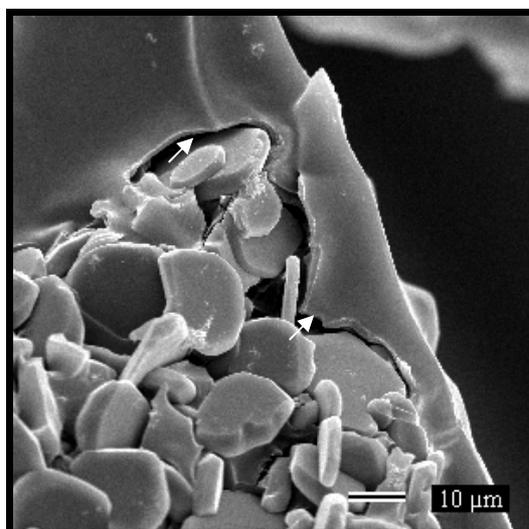


Figura 75 - MEV da secção transversal da espuma de poliuretano com alumina P.A (aumento - 1000x).

6.4 Análise mecânica das espumas flexíveis

Nas análises mecânicas, as espumas flexíveis foram submetidas a quatro ciclos de compressão-descompressão, com o objetivo de avaliar o comportamento da histerese e deformação a 40% (CFD40: Força de compressão a 40% de deformação), frente à elevação da concentração de carga. As condições do experimento foram determinadas pela norma ISO 3386: PARTE 1.

Em espumas flexíveis, a histerese (MÜTZENBERG *et al.*, 2004) está relacionada à perda de energia do sistema quando este é submetido a um ciclo de compressão-

descompressão (SOUZA, 2003), sendo que seu valor pode ser obtido pela área obtida entre o ciclo (Figura 76).

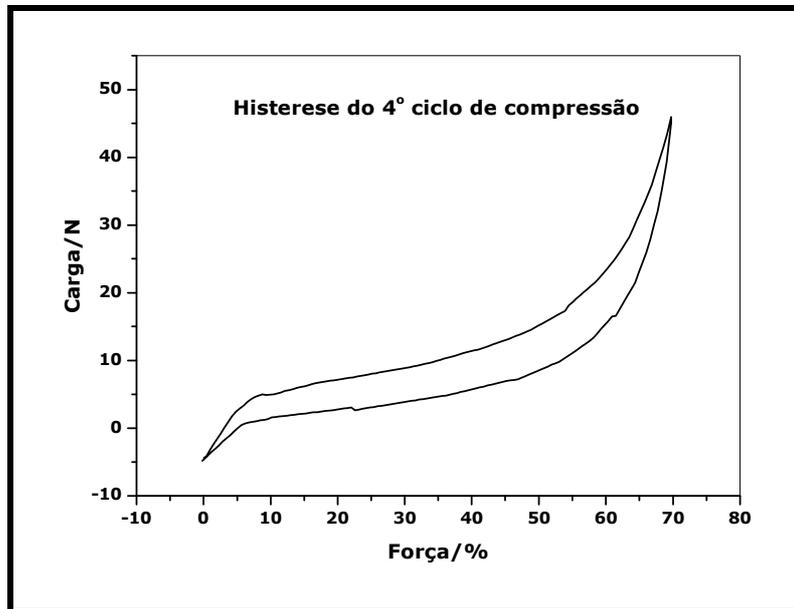


Figura 76 - Curva obtida durante o teste mecânico (pela área entre as curvas se obtém a histerese).

Este parâmetro se relaciona à habilidade da espuma flexível em retornar ao seu tamanho inicial após ser submetida a ciclos de compressão e descompressão.

Durante o estágio de compressão, o sistema (espuma) absorve certa quantidade de energia que, após o esforço mecânico, deveria ser devolvida às vizinhanças, para que a espuma retornasse ao tamanho inicial, sem perda de espessura. Entretanto, nem toda energia absorvida é devolvida sendo que, parte dela é perdida pelo deslizamento irreversível das cadeias poliméricas.

Como a histerese é relacionada à perda de energia do sistema, se a área obtida entre os ciclos de compressão e descompressão é pequena, isso significa que o sistema perdeu pouca energia, o que permite um alto retorno, pois neste caso, a maior parte de energia absorvida foi devolvida às vizinhas. Se pelo contrário, a maior parte de energia absorvida pela espuma é perdida, isso significa que o sistema reduziu a capacidade de retornar ao seu formato inicial, pois, neste caso grande parte das cadeias poliméricas sofreu deslizamento, não conseguindo retornar à espessura original.

Na utilização cotidiana, espumas flexíveis são submetidas a ciclos de compressão e descompressão, principalmente quando utilizadas em estofados e colchões. Desta forma, a

medida da histerese prediz possíveis deformações que influenciarão na qualidade dessas espumas (VILAR, 2008).

A perda de energia do sistema polimérico pode ser reduzida pelo reforço eficaz, proporcionado pela boa distribuição das cargas na espuma e por adesões fortes, o que minimizará os efeitos da histerese.

A **Tabela 7** apresenta os valores de histerese das espumas com carbonato de cálcio, rejeito industrial, mistura AlAl, carga AR e alumina P.A, para os testes de compressão e descompressão, em função do aumento progressivo de carga.

Tabela 7 - Valores de histerese (kPa) das espumas nas diversas concentrações das cargas em estudo.

Concentrações/%	Histerese média (CaCO ₃)	Histerese média (rejeito)	Histerese média (mistura AlAl)	Histerese média (carga AR)	Histerese média (alumina P.A)
0	95	95	95	95	95
1	101	98	98	95	114
9	125	128	128	103	128
15	223	132	132	105	136
21	240	156	196	114	196
30	293	181	181	116	201

De acordo com a tabela pôde-se observar que, à medida que se aumentou a quantidade de carga na matriz polimérica, houve também aumento dos valores de histerese, o que significa que o sistema foi perdendo sua habilidade de retornar ao formato original. Logo, concluiu-se que a adição progressiva de carga reduziu a qualidade da espuma, uma vez que o aumento da perda de energia durante a compressão e descompressão favorece sua deformação (QI & BOYCE, 2005).

O aumento dos valores de histerese em função da quantidade de carga, também está relacionado à distribuição da mesma nas espumas. O carbonato de cálcio apresentou os maiores valores dessa propriedade, em função principalmente da sua granulometria, o que faz com que o mesmo tenha pobre dispersão na matriz, propiciando uma pior distribuição das forças aplicadas na espuma durante o uso (SHUI, 2003). Este evento propicia a deformação do polímero.

Os valores de histerese apresentados pelo rejeito e mistura AIAI foram próximos e menores do que os valores para as espumas com carbonato de cálcio. Este fato pode ser atribuído ao fato de ambas as cargas apresentarem $\text{Al}(\text{OH})_3$, o que promove reação química com o TDI, favorecendo a adesão da carga na matriz polimérica e conseqüentemente, uma melhor distribuição das forças aplicadas durante a utilização da espuma.

Os valores de histerese para alumina P.A. foram menores que os valores da histerese para os compósitos com carbonato, em função da sua menor granulometria.

Os menores valores de histerese apresentados pelas espumas com carga AR, podem ser atribuídos à pequena granulometria. Neste caso a carga tende a ficar mais distribuída na espuma sendo as forças de compressão melhor distribuídas. Tal distribuição contribui para evitar deslizamento excessivo das cadeias poliméricas, pela perda de energia, reduzindo então a histerese.

Outra propriedade que pode ser medida mecanicamente é a resistência à compressão a 40% de deformação sendo esta utilizada para avaliar a quantidade de carga necessária para provocar a deformação a 40% do tamanho original, sendo que, quanto maior for o valor desta força, mais difícil se torna a compressão, ou seja, mais dura é a espuma (WOODS, 1990). Esta propriedade está diretamente relacionada com a dureza, propriedade importante em espumas flexíveis de poliuretano, principalmente quando estas são utilizadas em colchões e estofados (SOUZA, 2003).

A dureza avalia a resistência que uma espuma tem à compressão quando a mesma está sendo utilizada (VILAR, 2008; SAINT-MICHEL *et al.*, 2006). Caso a espuma apresente dureza baixa sofrerá deformação excessiva gerando um desconforto na sua utilização.

A adição de cargas na formulação melhora a resistência da espuma à compressão (NUNES *et al.*, 2000), mas seu excesso aumenta a histerese, conforme discutido anteriormente. A **Tabela 8** mostra os valores de CFD40 para as espumas flexíveis de poliuretano pura e com cargas, para todas as concentrações trabalhadas.

Tabela 8 - Valores de CFD 40 em kPa.

Concentrações/%	CFD 40 média (CaCO ₃)	CFD 40 média (rejeito)	CFD 40 média (mistura AlAl)	CFD 40 média (carga AR)	CFD40 média (alumina P.A)
0	4,38	4,38	4,38	4,38	4,38
1	7,37	5,29	5,07	7,45	7,07
9	8,44	6,03	6,34	7,90	8,00
15	9,35	6,49	6,67	8,99	9,16
21	10,99	6,90	7,58	10,93	10,23
30	11,71	7,69	8,47	11,28	11,23

Pelos dados apresentados na tabela observou-se que os valores de CFD40 foram mais altos para as espumas flexíveis com carbonato de cálcio, carga AR e alumina P.A. Como as cargas citadas não reagem com o TDI, o mesmo estará disponível quimicamente para propiciar a formação de ligações cruzadas, o que favorece o aumento da dureza. No caso das espumas com rejeito e mistura AlAl, parte do TDI, que seria utilizado na reticulação, reagiu com as cargas, conforme explicitado anteriormente, o que provocou uma redução da dureza.

6.5 Análise da densidade aparente das espumas flexíveis

A densidade aparente é assim chamada porque sendo a espuma um material celular, apresenta certa quantidade de poros no seu interior que são contabilizados na medida do volume (SOUZA, 2003).

Tal propriedade é importante pois, se a espuma sintetizada apresenta maior densidade significa que uma maior quantidade de reagente polimérico foi utilizada na síntese (LEFEBVRE *et al.*, 2004). Espumas de alta densidade apresentam, em geral, maior resistência à compressão e melhor retorno.

A introdução da carga objetiva, além da substituição de parte do material polimérico, manter a alta densidade o que contribui para continuidade da maior resistência à compressão e retorno.

A **Tabela 9** traz as densidades aparentes médias das espumas nas diversas concentrações de carbonato de cálcio, rejeito, mistura AlAl, alumina recuperada e alumina P.A. Como esperado a densidade aparente aumenta com o aumento da concentração. Isto

ocorre porque à medida que se adiciona carga na formulação, a massa é aumentada, porém o volume não sofre alteração (LIN, *et al.*, 1997).

Tabela 9 - Densidade aparente das espumas flexíveis de poliuretano em $kg\ m^{-3}$.

Concentrações (%)	Densidade (CaCO ₃)	Densidade (rejeito)	Densidade (mistura AlAl)	Densidade (alumina recuperada)	Densidade (Al ₂ O ₃ P.A)
0	30	30	30	30	30
1	31	31	32	31	31
9	33	34	33	33	31
15	34	36	35	44	34
21	37	37	38	40	37
30	42	41	42	43	42

A densidade é importante ainda para avaliar se as cargas em estudo estão influenciando o processo de expansão da espuma. O esperado é um aumento progressivo da densidade com a introdução de carga.

6.6 Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP)

Pela EVMP foi verificada a variação de I_3 (%) em função da concentração de carbonato de cálcio na matriz polimérica (**Figura 77a**). Foi observado um comportamento típico de materiais que apresentam seus componentes unidos por simples adesão mecânica. Esta verificação mostrou que o sistema apresenta duas fases, as quais foram observadas pelos espaços vazios criados nas interfaces do compósito PU/CaCO₃.

Observou-se, ainda, que para os componentes puros há uma diferença significativa, no que se refere a formação de positrônio. O poliuretano puro apresenta formação significativa (cerca de 28%) de positrônio enquanto, o CaCO₃ (1,9%), dentro dos erros experimentais, não. Tal parâmetro, portanto, é sensível a possíveis interações entre os dois componentes. Vale salientar que a EVMP não foi feita nas espumas com 1% de carga.

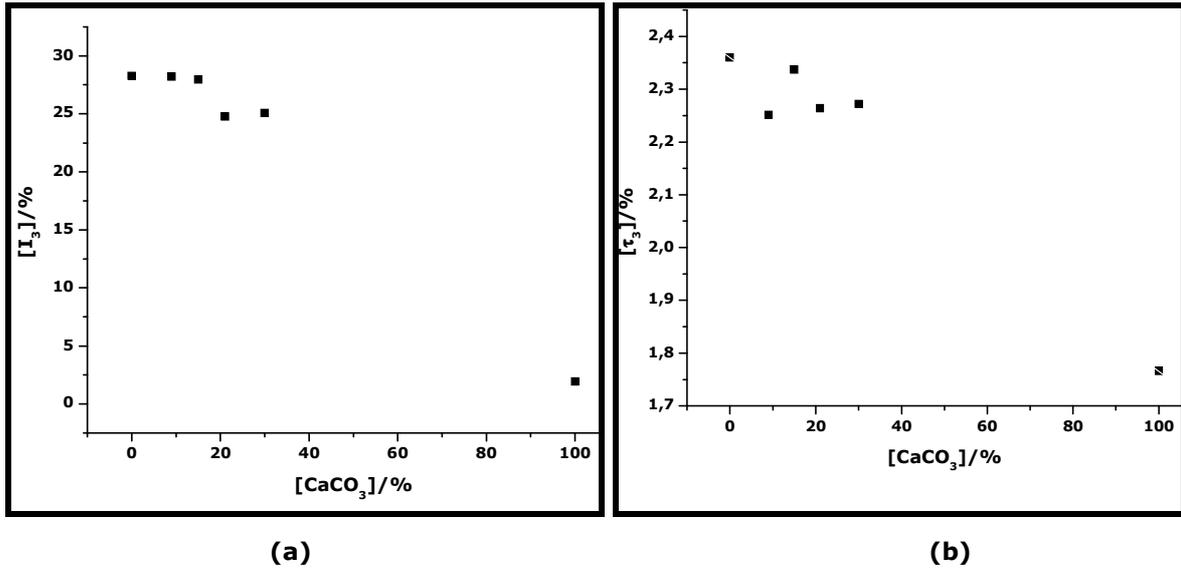


Figura 77 - (a) Gráfico de $I_3(\%)$ em função da $[CaCO_3]$ e; (b) parâmetro $\tau_3(\%)$ em função da $[CaCO_3]$ nas espumas flexíveis de poliuretano.

Na **Figura 77b** está disposto o gráfico do parâmetro τ_3 em função da concentração de carbonato de cálcio na matriz polimérica. Observou-se que, em todas as concentrações, o carbonato não favoreceu a variação significativa de τ_3 o que sugere que o carbonato está apenas aderido à matriz por simples adesão mecânica.

A **Figura 78**, apresenta os gráficos de I_3 (a) e τ_3 (b) em função da concentração de rejeito.

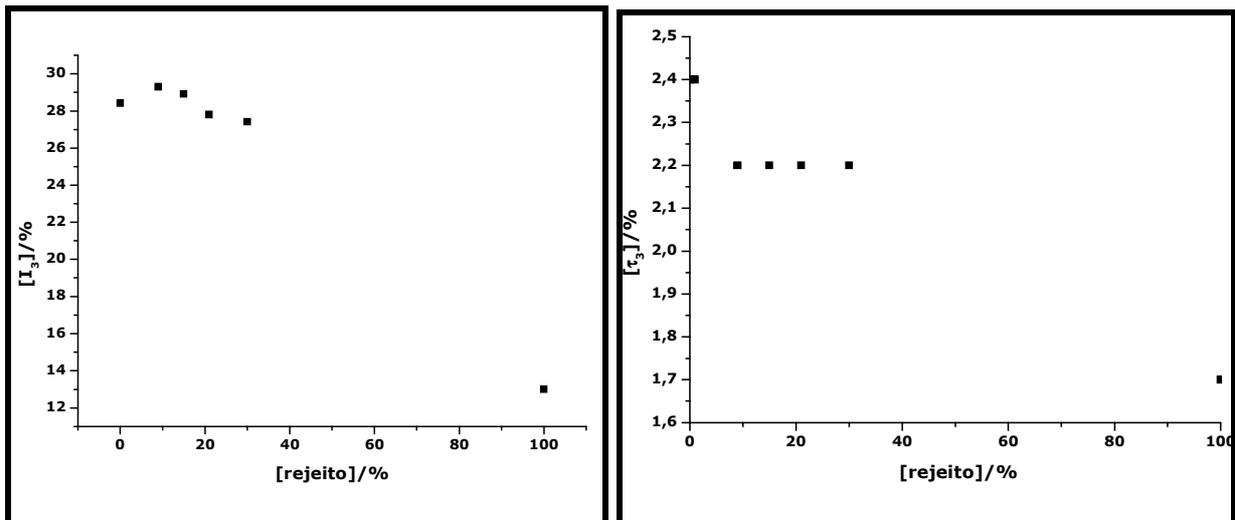


Figura 78 - (a) Gráfico de $I_3(\%)$ em função da $[rejeito]$ e; (b) parâmetro $\tau_3(\%)$ em função da $[rejeito]$ nas espumas flexíveis de poliuretano.

A massa de poliuretano (PU) foi obtida pela soma dos reagentes poliméricos empregados na síntese da espumas conforme a estequiometria escolhida na formulação. A soma da massa de PU com a massa da carga adicionada representa a massa total do compósito de PU, segundo a **Equação 9**.

$$\text{massa do compósito} = \text{massa de PU} + \text{massa de carga} \text{ (Equação 9)}$$

Considerando a massa do compósito igual a 100%, a massa de resíduo para a termogravimétrica foi dada pela **Equação 10**.

$$\% \text{ resíduo} = \frac{\text{massa da carga} \times 100}{\text{massa do compósito}} \text{ (Equação 10)}$$

Substituindo a **Equação 9** em **10**, tem-se:

$$\% \text{ resíduo} = \frac{\text{massa da carga} \times 100}{\text{massa de PU} + \text{massa de carga}} \text{ (Equação 10a)}$$

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

$$\text{massa de carga} = 0,01 \times \text{massa de PU}$$

Substituindo na **Equação 10a**:

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

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

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

$$\% \text{ resíduo} = 1\%$$

Utilizando o mesmo raciocínio para as demais concentrações foi montada a tabela de resíduos teóricos obtidos nas curvas termogravimétricas (**Tabela 10**).

Tabela 10 - Massas de resíduos obtidas pelo cálculo teórico.

Concentrações (%)	Resíduo na TG (%)
0	0
1	1
9	8
15	13
21	17
30	23

Os resíduos das análises de termogravimetria (**Figuras 79, 80, 81, 82 e 83**) para as espumas com as cargas em estudo estão dispostas na **Tabela 11**.

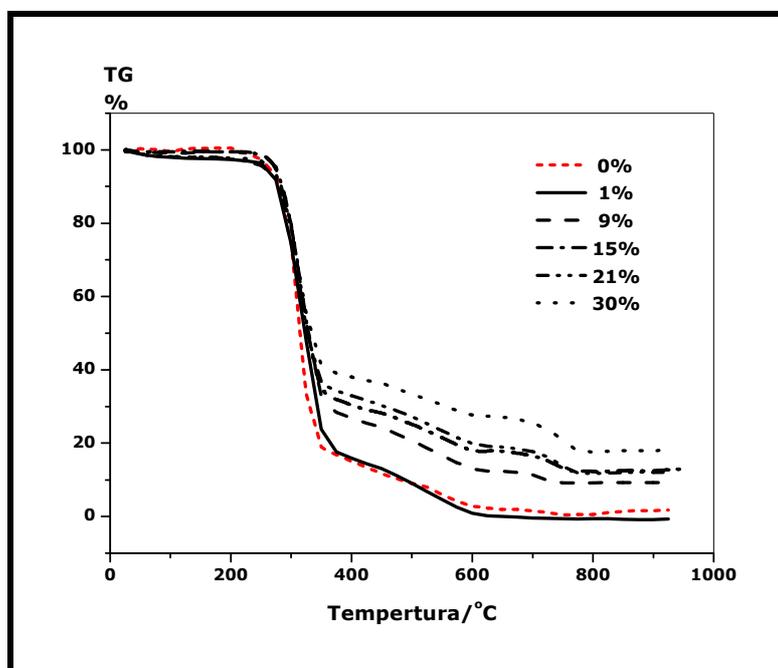


Figura 79 - Curvas TG das espumas flexíveis de poliuretano contendo 1, 9, 15, 21 e 30% de CaCO₃ comercial.

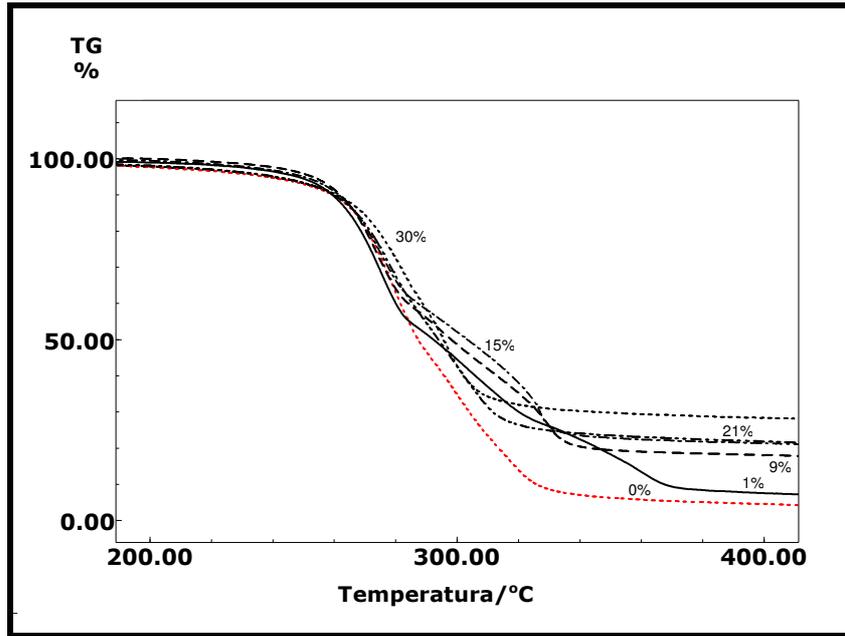


Figura 80 - Curvas TG das espumas flexíveis de poliuretano contendo 1, 9, 15, 21 e 30% de rejeito.

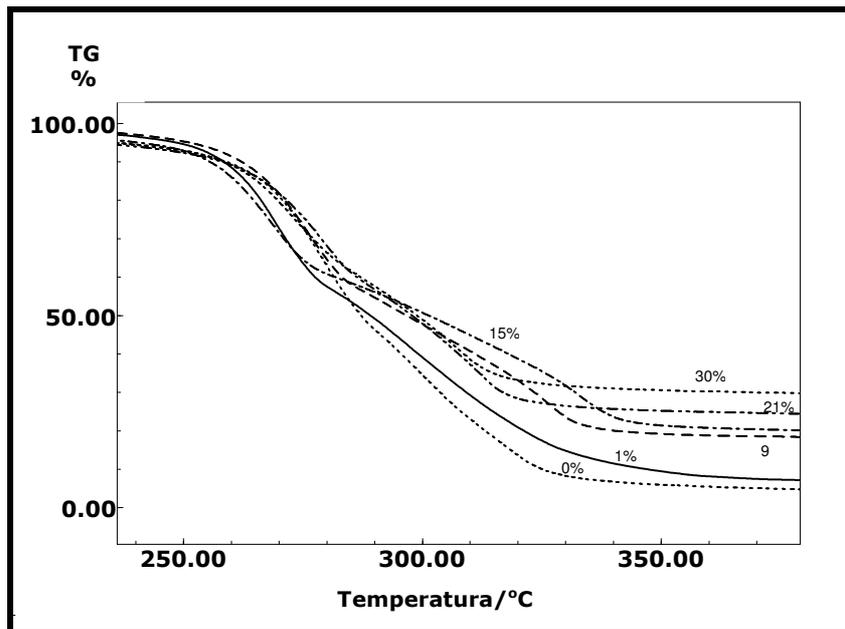


Figura 81 - Curvas TG das espumas flexíveis de poliuretano contendo 1, 9, 15, 21 e 30% de mistura AIAI.

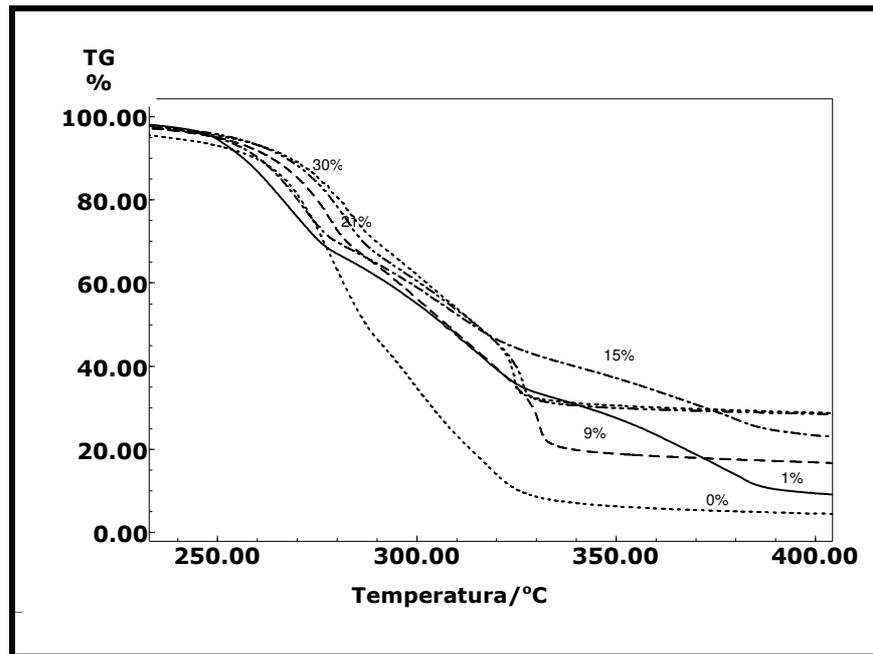


Figura 82 - Curvas TG das espumas flexíveis de poliuretano contendo 1, 9, 15, 21 e 30% de carga AR.

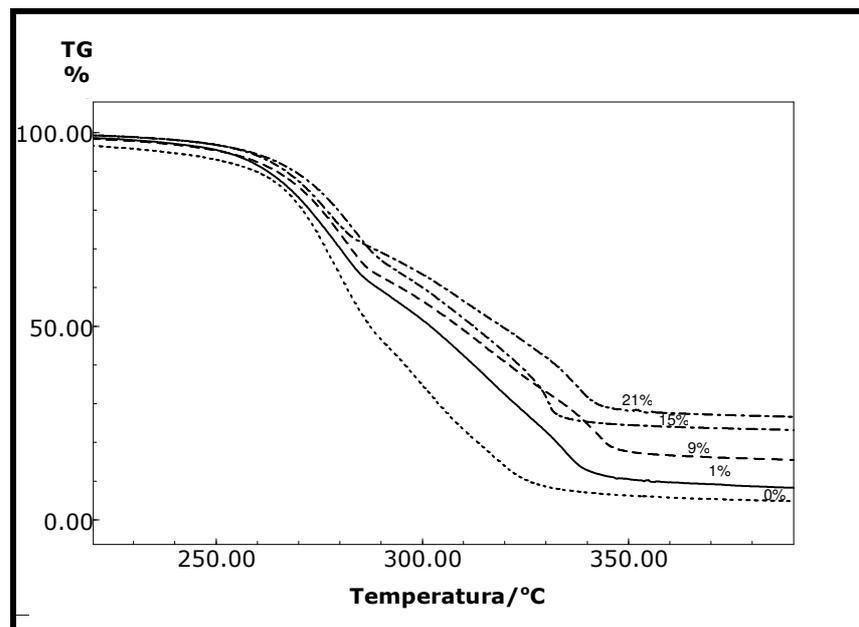


Figura 83 - Curvas TG das espumas flexíveis de poliuretano contendo 1, 9, 15, 21 e 30% de alumina P.A.

Tabela 11 - Resíduos das análises TG.

Concentrações /%	Resíduo CaCO ₃ /%	Resíduo rejeito/%	Resíduo mistura AlAl/%	Resíduo carga AR/%	Resíduo de alumina P.A/%
0	1	1	1	1	1
1	3	1	1	2	1
9	14	8	11	10	9
15	26	12	14	16	18
21	25	17	21	21	21
30	15	24	26	24	24

O resíduo obtido na espuma sem carga foi superior a 0% provavelmente pela presença de SnO₂ referente à decomposição do catalisador octoato de estanho(II) e este resíduo foi descontado no cálculo teórico desenvolvido com os resíduos obtidos na termogravimetria.

Os valores de resíduo para o carbonato de cálcio não apresentaram valores condizentes com as porcentagens de carga inseridas na matriz, o que confirmou sua pobre dispersão no interior da espuma, devido ao tamanho de suas partículas e aglomeração das mesmas, conforme observado na análise microscópica.

Para as espumas com a carga AR e alumina P.A, houve um aumento na porcentagem de resíduo com o aumento da concentração. Ressalta-se que as quantidades superiores ao esperado evidenciam a formação de aglomerados, o que provavelmente contribuiu para o aumento de resíduo em relação ao cálculo teórico.

O rejeito apresentou uma boa porcentagem de incorporação e homogeneidade. Este fato foi verificado pelos resíduos, sendo estes, de acordo com a quantidade de carga introduzida durante a formulação. Tal evento pode-se atribuir principalmente ao tamanho de partículas da carga e a presença do carvão contribui para redução da interação eletrostática, responsável pela formação de aglomerados no material.

Nas espumas com mistura AlAl, observou-se, pelos resíduos das curvas TG que as espumas também apresentaram boa incorporação na matriz, podendo este fato ser atribuídos à granulometria. Os resíduos das análises superiores ao esperado se atribuem a interação eletrostática entre as partículas conforme discutido anteriormente.

6.7 Propriedades de retardância de chamas

Sabe-se que as espumas são amplamente utilizadas no cotidiano e, como são constituídas de material inflamável, sofrem queima com facilidade. Dentro desta perspectiva, os retardantes de chama assumem importante papel no sentido de retardar e até mesmo extinguir chamas em um processo de queima.

Neste trabalho, a propriedade de retardância de chamas foi verificada no rejeito, utilizando para isso o teste de queima vertical (parte experimental, p. 38), da norma UL94, pela análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG). Nas espumas com mistura AlAl, carga AR e alumina P.A., a propriedade de retardância de chamas foi avaliada por análise térmica diferencial e termogravimetria.

O teste UL 94 avalia o tempo de auto-extinção, sendo este um parâmetro aceito internacionalmente para avaliação da inflamabilidade de plásticos. Na maioria dos sistemas poliméricos antichama, a eficiência do retardante de chama é inversamente proporcional ao tempo de auto-extinção (FERNANDES *et al.*, 1998).

Pelo teste UL94 as espumas depois de submetidas a 10 segundos de exposição ao bico de gás foram extintas totalmente, sendo que em todas as concentrações de rejeito analisadas, as mesmas apresentaram gotejamento durante a queima. Desta forma se classificaram em UL94V-2, a qual enquadra o material que apresenta tempo total de queima inferior a 30 segundos com gotejamento e queima do aparato de algodão.

Os tempos totais de queima médios para 10 corpos de prova analisados por concentração de rejeito estão dispostos na **Tabela 12**.

Tabela 12 - Tempo de auto-extinção das espumas reparadas com rejeito.

Concentrações de rejeito na espuma/%	Tempo 1 de auto-extinção/s
0	4
1	4
9	6
15	7
21	8
30	6

Observou-se que o tempo de auto-extinção aumentou à medida que se aumentou a concentração de rejeito na espuma flexível. Este comportamento foi observado até a

concentração de 21%, sendo observada uma queda no tempo de auto-extinção na concentração de 30% de rejeito na matriz polimérica.

Pelas curvas de análise térmica, TG e DTA, das espumas flexíveis de poliuretano contendo o pó preto, como carga, pode-se observar o efeito de retardante de chama desse rejeito. Este efeito é melhor visualizado na ampliação feita na região de 250 – 350°C na curva de DTA (**Figura 84**).

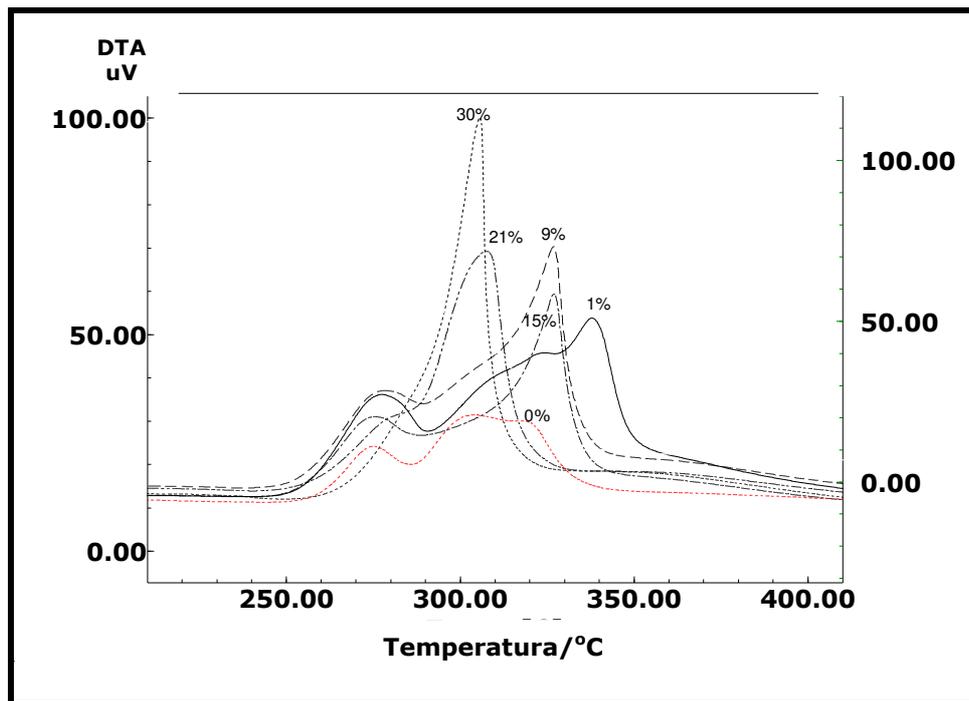


Figura 84 – Curvas DTA das espumas flexíveis com rejeito.

Na **Tabela 13** estão apresentados os valores dos calores liberados (em J/g) obtidos nas curvas de DTA para a espuma sem carga (0%) e para as espumas contendo 1, 9, 15, 21 e 30% de rejeito industrial (pó preto).

Tabela 13 - Calor liberado ($J g^{-1}$) pelas espumas flexíveis de poliuretano contendo 1, 9, 15, 21 e 30% de rejeito industrial (pó preto).

Espuma com rejeito industrial (pó preto)	Calor liberado / $J.g^{-1}$ 1ª. etapa	Calor liberado/ $J.g^{-1}$ 2ª. etapa	Calor total liberado/ $J.g^{-1}$
0	656,5	$2,61 \times 10^3$	$3,27 \times 10^3$
1	463,1	$1,30 \times 10^3$	$1,77 \times 10^3$
9	367,5	$1,37 \times 10^3$	$1,74 \times 10^3$
15	339,6	$1,25 \times 10^3$	$1,59 \times 10^3$
21	107,0	$1,40 \times 10^3$	$1,50 \times 10^3$
30	$1,20 \times 10^3$	-	$1,20 \times 10^3$

A curva DTA da espuma contendo 1% de rejeito mostrou que a parte orgânica vai se degradando em forma de evento exotérmico alargado, podendo-se notar três etapas consecutivas, e a queima vai se prolongando após $350^{\circ}C$, temperatura esta em que as outras formulações já sofreram degradação completa.

As espumas contendo 9 e 15% de rejeito apresentam perfis muito parecidos, com dois eventos exotérmicos consecutivos; no entanto observa-se, nitidamente, pela intensidade dos picos de DTA e pelos valores de calor liberado, que a queima da formulação contendo 15% de rejeito liberou menos calor, o que faz com que seja esta a melhor formulação para a síntese de espumas flexíveis de poliuretano contendo o rejeito industrial (pó preto) como retardante de chama.

A espuma contendo 21% de rejeito, começa a queimar suavemente no início, mas logo depois se propaga rapidamente, mostrando que a espuma tem uma parte polimérica menor e que vai se incendiar mais rápido, mesmo com a presença de maior quantidade de retardante de chama.

A espuma contendo 30% de rejeito apresenta o evento exotérmico começando bruscamente e continuamente, desde o início do processo de degradação, e queima-se rapidamente. Isso se deve ao fato da formulação apresentar menor quantidade de poliuretano que vai se queimar rapidamente, mesmo tendo maior porcentagem de retardante de chama.

Portanto, a melhor formulação para a síntese de espumas flexíveis de poliuretano é aquela que contém 15% de rejeito industrial (pó preto), pois, durante a queima, a chama

vai se propagando lentamente e liberando menor quantidade de calor, o que é desejável, pois daria tempo de tentar evitar ou apagar a chama.

As curvas TG também se mostram coerentes com as observações acima. As curvas TG das espumas flexíveis de poliuretano contendo 1, 9, 15, 21 e 30% do pó preto em suas formulações estão mostradas na **Figura 80**, página 90.

Através das curvas TG pode-se observar que a decomposição térmica da espuma de 21% e 30% ocorre mais lentamente no início, mas logo após o início da reação ela se propaga rapidamente, o que não é desejável no caso de um incêndio.

A espuma de 1% tem seu processo de decomposição térmica contínua, desde o início, que vai se prolongando até após as etapas finais das outras formulações. A espuma de 9% tem seu início semelhante ao de 1%. Em ambos, o processo é lento no início, mas começa a acelerar logo em seguida e continuamente. Para a espuma 9%, a partir da 2ª. etapa ela se queima mais lentamente do que a espuma 1% e acaba de degradar até 330°C. Nesta temperatura a espuma 1% ainda não terminou o seu processo de queima.

A espuma 15% inicia o seu processo de decomposição antes das outras formulações; no entanto, o processo vai se desacelerando, sendo a 2ª. etapa do processo mais lenta. Além disto, é a formulação que libera menor quantidade de calor na segunda etapa, o que é desejável para que o material seja utilizado como um bom retardante de chamas.

Nas espumas contendo mistura AIAI, foi observado comportamento semelhante ao discutidos anteriormente. A espuma com 1% de mistura AIAI, ocorreram 2 eventos de decomposição, sendo os mesmos notados entre os intervalos de 250 e 350°C, referentes à ampliação da curva de DTA (**Figura 85**).

As espumas contendo 9 e 15% de mistura AIAI também apresentaram perfis próximos, sendo que a espuma de 15% apresentou menor liberação de calor, do que a espuma contendo 9% dessa carga. A espuma de 21% também, com uma queima mais branda inicialmente, queimou-se rapidamente.

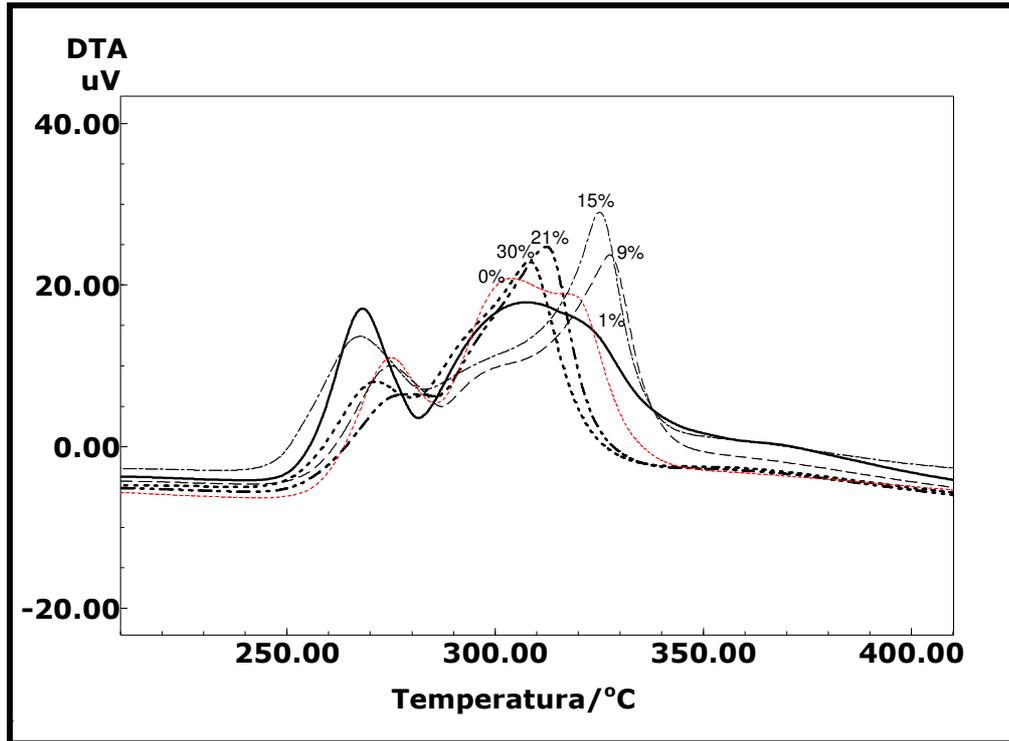


Figura 85 – Curvas DTA das espumas flexíveis com mistura AIAI.

A espuma de 30% de mistura AIAI apresenta evento exotérmico sendo degradada rapidamente, no processo de queima, fato este relacionado a menor quantidade de poliuretano na amostra, a qual se queima rapidamente, mesmo, apresentando alta concentração de retardante de chama.

A seguir são apresentados na **Tabela 14**, os calores liberados nas análises de DTA (**Figura 85**).

Tabela 14 - Calor liberado ($J g^{-1}$) pelas espumas de poliuretano contendo 1, 9, 15, 21 e 30% de mistura AIAI.

Espuma com mistura AIAI	Calor Liberado/ $J g^{-1}$ 1ª Etapa	Calor Liberado/ $J g^{-1}$ 2ª Etapa	Calor Total Liberado/ $J g^{-1}$
0	656,5	$2,61 \times 10^3$	$3,27 \times 10^3$
1	623,9	$2,31 \times 10^3$	$2,94 \times 10^3$
9	471,4	$1,38 \times 10^3$	$2,71 \times 10^3$
15	413,2	$1,28 \times 10^3$	$2,59 \times 10^3$
21	307,0	$2,18 \times 10^3$	$2,49 \times 10^3$
30	$2,40 \times 10^3$	-	$2,40 \times 10^3$

As curvas TG das espumas com mistura AIAI (**Figura 81**, p. 90), corroboram com os dados apresentados na DTA, sendo que as espumas com 21 e 30% de mistura AIAI, as quais apresentaram decomposição térmica inicial, mais lenta, decompõem-se rapidamente.

A espuma com 1% tem processo de decomposição contínuo, assim como a espuma com 1% de rejeito. A espuma com 9%, apresentou 2ª etapa de decomposição mais lenta que a espuma de 1% sendo o término da degradação próximo a 340°C.

A espuma com 15% de mistura AIAI, a qual inicia processo de decomposição antes das demais formulações, apresentou uma queima mais lenta para a 2ª etapa de decomposição. É também a formulação que libera menor quantidade de calor nesta etapa, sendo esta a melhor concentração de carga para finalidade de retardância.

As espumas com carga AR, cujas DTA estão dispostas na **Figura 86**.

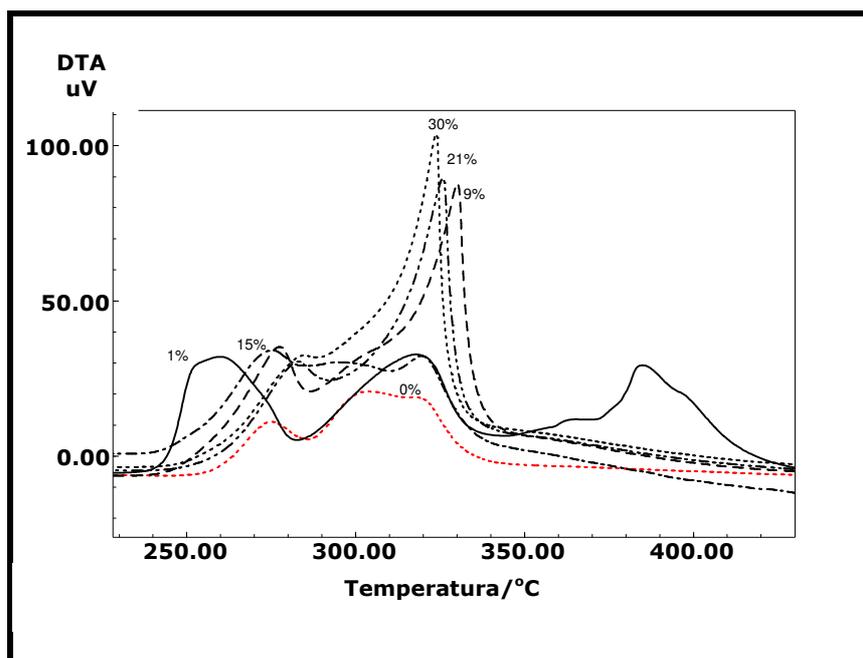


Figura 86 - Curvas DTA das espumas com carga AR.

Na **Tabela 15** estão colocados os calores totais de decomposição para as espumas com carga AR sendo que os calores de decomposição de cada etapa não foram colocados devido a dificuldade de se separar os eventos superpostos nas curvas de DTA. Pode se observar que os calores totais apresentaram uma tendência a reduzir progressivamente com o aumento de carga, fato este esperado uma vez que o poliuretano, material inflamável foi substituído por um material (carga AR) que apresenta alta estabilidade térmica.

Um ponto importante é que a espuma de com 1% de carga apresentou uma liberação de calor maior que as demais concentrações. Porém, observa-se um terceiro evento, próximo a 400 °C, que se refere a matéria orgânica residual, presente na carga. Tal evento pode ainda, ter influenciado os calores obtidos na DTA.

Tabela 15 - Calores de decomposição das espumas com carga AR.

Espuma com carga AR	Calor Total Liberado/J g ⁻¹
0	3,4 x 10 ³
1	5,2 x 10 ³
9	4,0 x 10 ³
15	3,8 x 10 ³
21	3,1 x 10 ³
30	3,0 x 10 ³

A **Figura 87** apresenta as curvas DTA para as espumas com alumina P.A.

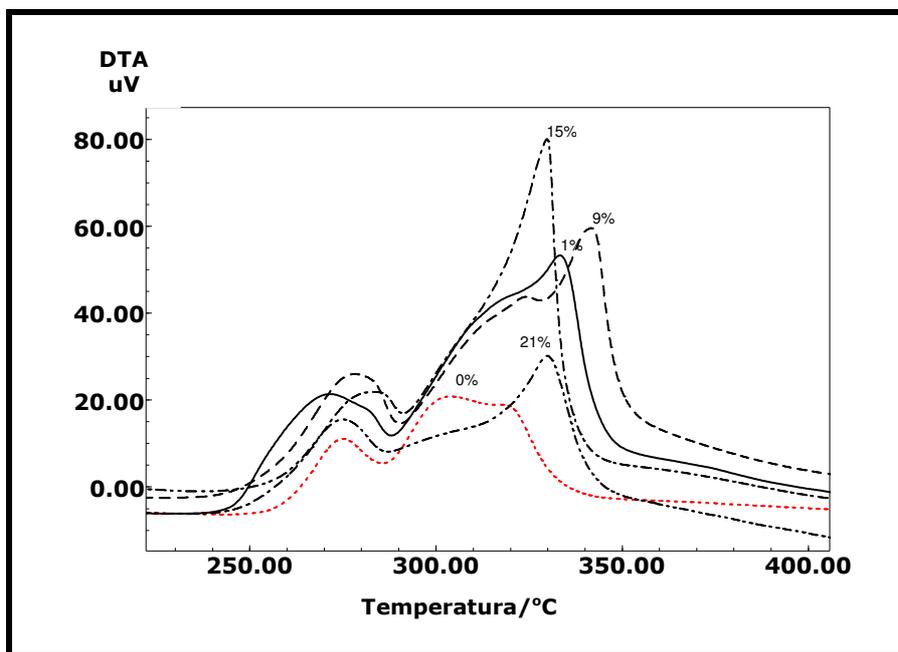


Figura 87 - Curvas de DTA das espumas com alumina P.A.

Pelos calores observados na **Tabela 16** observou-se a tendência a reduzir o calor de decomposição, sendo esta atribuída a redução de poliuretano na matriz polimérica.

Tabela 16 - Calores liberados na DTA para as espumas com alumina P.A.

Espuma com alumina P.A	Calor Total Liberado/J g ⁻¹
0	3,4 x 10 ³
1	3,9 x 10 ³
9	3,4 x 10 ³
15	2,9 x 10 ³
21	3,0 x 10 ³
30	-

A redução de calor com a substituição do poliuretano pelo rejeito, que é um material de alta estabilidade térmica, era um evento esperado. Entretanto, fazendo uma comparação dos calores liberados pela espuma com rejeito e as espumas contendo carga AR e alumina P.A, observa-se valores significativamente menores para o rejeito, mostrando que este, de fato, comporta-se como um retardante de chamas. A mesma observação pode ser estendida para as espumas com mistura AlAl.

6.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Em polímeros, a DSC é muito utilizada para medir a temperatura de transição vítrea (T_g), na qual o material passa do estado vítreo para o estado borrachoso ou vice-versa. A transição vítrea é um parâmetro importante, para estabelecer em que condições de temperatura um material pode ser utilizado sem comprometer a finalidade a qual é destinado (DANCH, 2006).

Neste trabalho, a utilização da DSC propiciou a localização da transição vítrea das espumas flexíveis sem carga e nas diversas concentrações de cargas. Um ponto relevante desta análise foi verificar se as cargas estavam ou não reagindo com o TDI. Caso fosse observada uma diminuição na T_g, isso provavelmente ocorreria em função de uma possível reação entre carga e o TDI, em excesso, que deveria ser utilizado na reticulação polimérica, o que proporciona o enrijecimento da matriz. A redução na T_g poderia ainda, levar à hipótese de que a matriz polimérica estaria estabelecendo com a carga uma adesão química, e não apenas mecânica.

A espuma flexível de poliuretano apresenta pelo menos duas temperaturas de transição vítrea. A primeira relacionada ao segmento flexível, proveniente da cadeia do polioliol utilizado na síntese e a segunda relacionada ao segmento rígido. De acordo com a literatura, a temperatura de transição vítrea do segmento flexível pode variar de -60 a

34°C. Já a temperatura de transição vítrea do segmento rígido pode variar de 140 a 250°C, para espumas flexíveis preparada com MDI (LIU & PAN, 1997).

MOTHÉ & AZEVEDO, em 2002, propuseram transições vítreas para espumas de poliuretano, ente -52 e -1,6°C, para segmentos flexíveis e 61 a 120°C para segmentos rígidos, para espumas preparadas com TDI. Entretanto, conforme citado, também na literatura, estes valores são bastante variáveis, sendo que amplas faixas de variação observadas se devem ao fato da temperatura de transição vítrea estar relacionada com as características moleculares dos reagentes que são utilizados na síntese da espuma (SOUZA, 2003).

Outro evento que pode ser observado, em materiais poliméricos é a transição vítrea seguida de *relaxação entálpica*. Esta pode ser caracterizada por um pico endotérmico, que aparece logo após a Tg. Esta relaxação depende da história térmica da amostra, ou seja, do tempo em que a amostra fica submetida a um tratamento térmico de envelhecimento abaixo da Tg, sendo que, quanto maior for o tempo de tratamento térmico, maior será o pico da relaxação (CANEVAROLO, 2006).

Para as análises de DSC foi utilizada a norma ASTM D 3418. Nessa norma, o material é aquecido a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea, a 20°C/min, sob atmosfera dinâmica de hélio ou nitrogênio, sendo esta temperatura mantida constante por 10 minutos. Esta primeira corrida é feita para apagar a história térmica do material. A amostra é então resfriada até a temperatura de 50°C abaixo da temperatura de transição vítrea e novamente aquecida a 20°C/min. Desta segunda corrida, mede-se a Tg, que é determinada pelo ponto médio entre o início e final da inflexão, causada pela queda da linha de base.

A espuma flexível sem carga apresentou duas temperaturas de transição vítrea. Uma em -52°C, relativa ao segmento flexível e outra em 13 °C, relativa ao segmento rígido (**Figura 88**). Os eventos endotérmicos observados logo após a 2ª Tg se deve à relaxação entálpica polimérica.

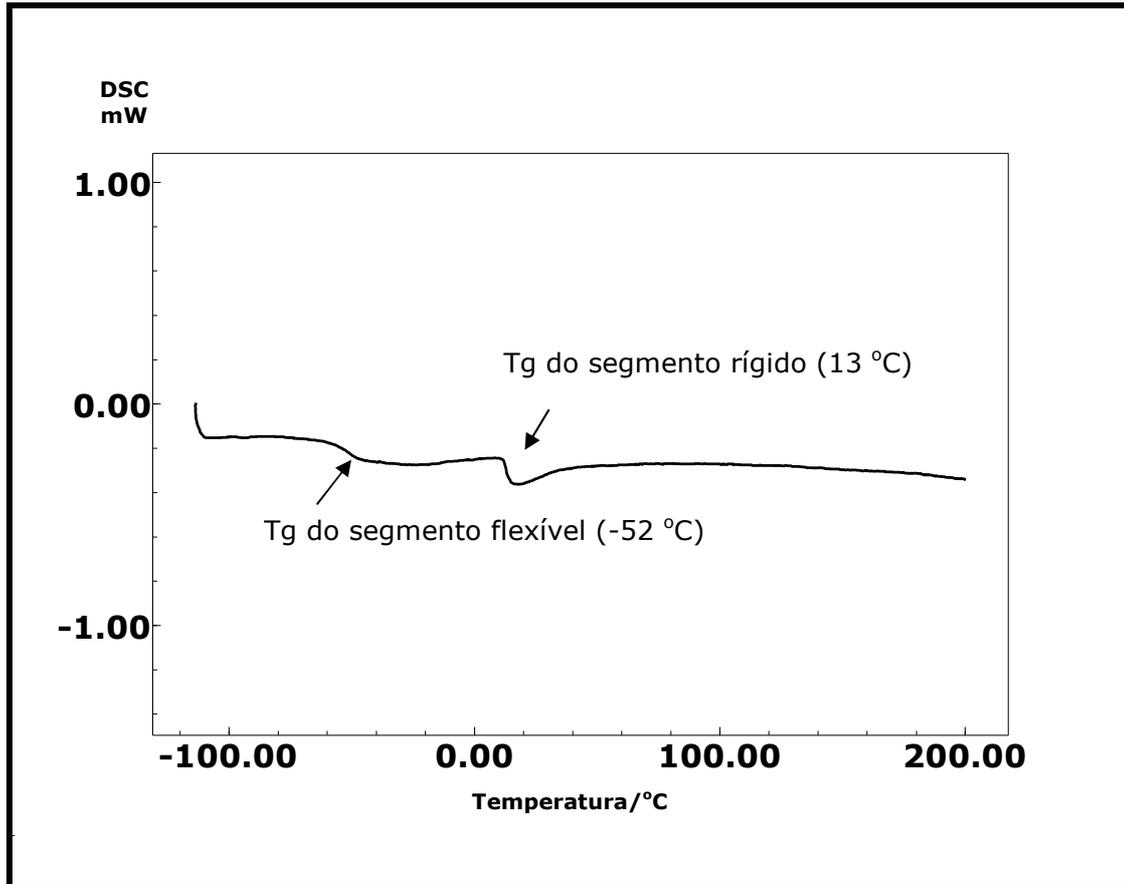


Figura 88 - DSC para espuma flexível sem carga.

Na **Figura 89** estão apresentadas as curvas de DSC das espumas contendo rejeito industrial, seguida da **Tabela 17**, a qual apresenta os valores de Tg.

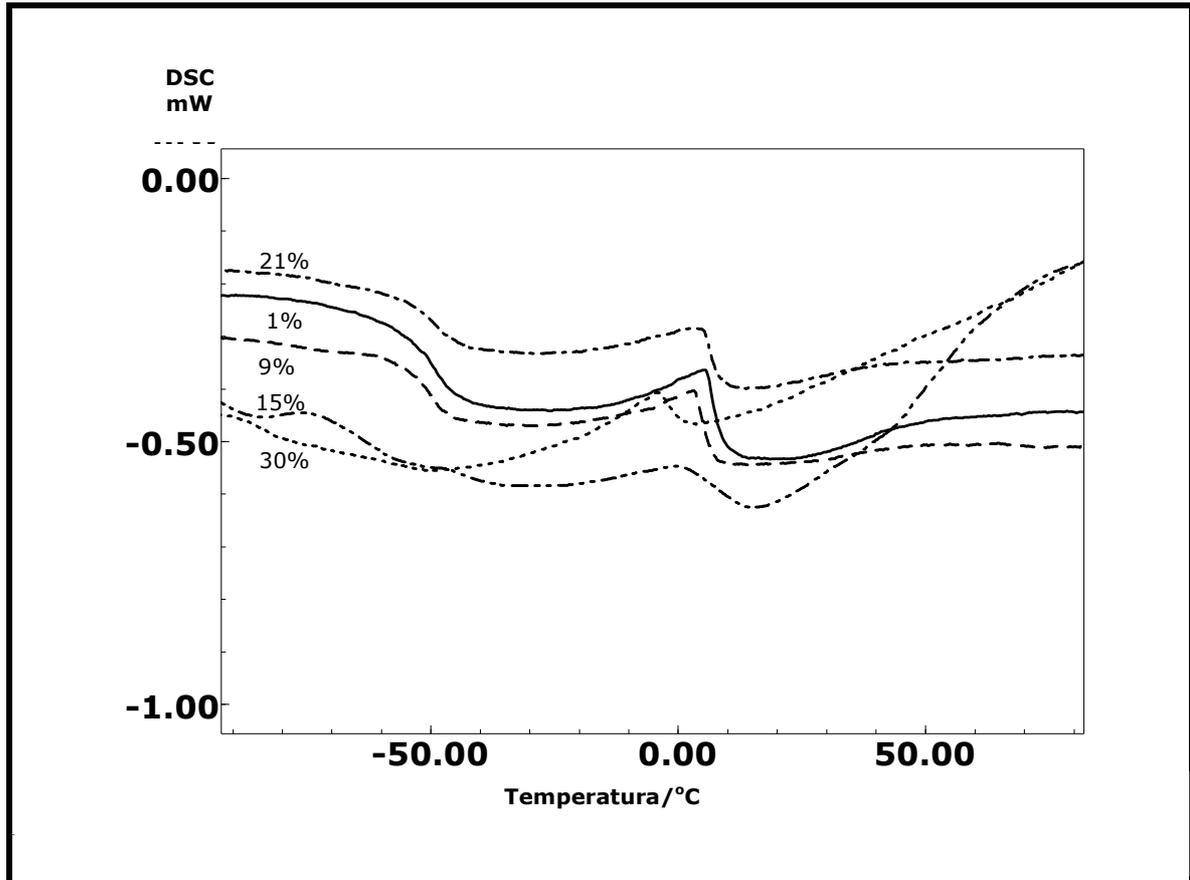


Figura 89 - DSC das espumas com rejeito.

Tabela 17 - Temperaturas de transição vítrea (T_g) das espumas com rejeito.

Concentração rejeito /%	1ª T_g /°C	2ª T_g /°C
1	-52	7,4
9	-52	5,1
15	-51	6,8
21	-50	6,9
30	-49	1,6

Pelas análises de DSC, pode-se verificar que não houve variações significativas nas temperaturas de transição vítrea, referentes aos segmentos flexíveis. Entretanto, houve uma grande redução na 2ª temperatura de transição vítrea, em relação à espuma sem carga, a qual foi atribuída à reação do rejeito com parte do TDI, que seria disponibilizado para a formação de ligações cruzadas. Desta forma, este dado indica efetivamente uma reação entre o rejeito e o TDI, o que provavelmente contribuiu para maior mobilidade das cadeias, uma vez que o TDI que seria utilizado para efetuar ligações cruzadas foi parcialmente consumido.

As curvas DSC das espumas com mistura AIAI estão apresentadas na **Figura 90**. Os valores das temperaturas de Tg estão dispostos na tabela a seguir (**Tabela 18**).

Tabela 18 - Temperaturas de transição vítrea (Tg) para as espumas com mistura AIAI.

Concentração mistura AIAI/%	1ª Tg/ °C	2ª Tg/ °C
1	-48	20,2
9	-51	6,8
15	-51	11,5
21	-52	10,2
30	-51	9,8

Com exceção da espuma com 1% de mistura AIAI, todas as espumas sofreram redução na 2ª temperatura de transição vítrea, em relação à espuma sem carga, sendo este evento atribuído ao consumo de TDI, pela sua reação com a carga e portanto adesão química da carga com a matriz polimérica.

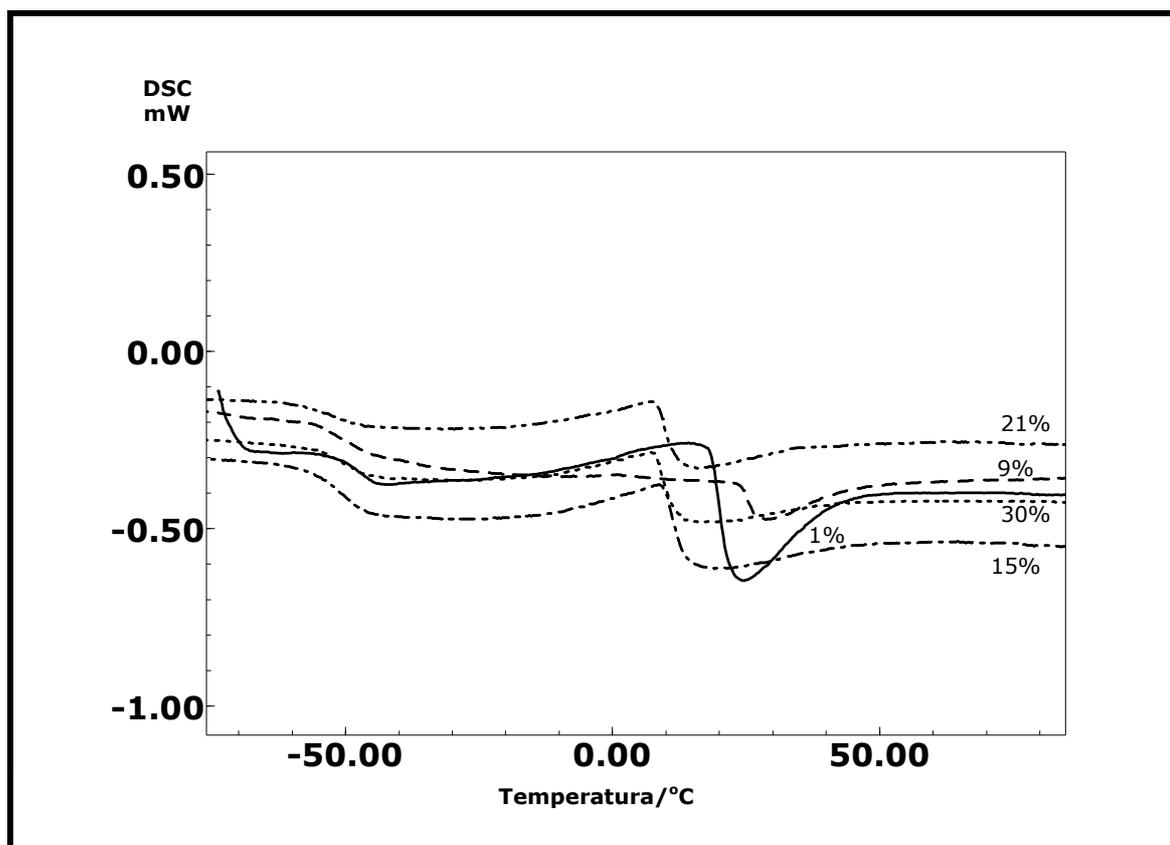


Figura 90 - DSC das espumas com mistura AIAI.

Para as espumas com carga AR, as DSC estão apresentadas na **Figura 91**, sendo as temperaturas de transição vítrea dispostas na **Tabela 19**.

Tabela 19 - Temperatura de transição vítrea (T_g) para as espumas com carga AR.

Concentração de carga AR/%	1ª $T_g/^\circ\text{C}$	2ª $T_g/^\circ\text{C}$
1	-54,1	17,9
9	-49,6	17,1
15	-48,2	20,5
21	-48,1	14,5
30	-48,0	15,9

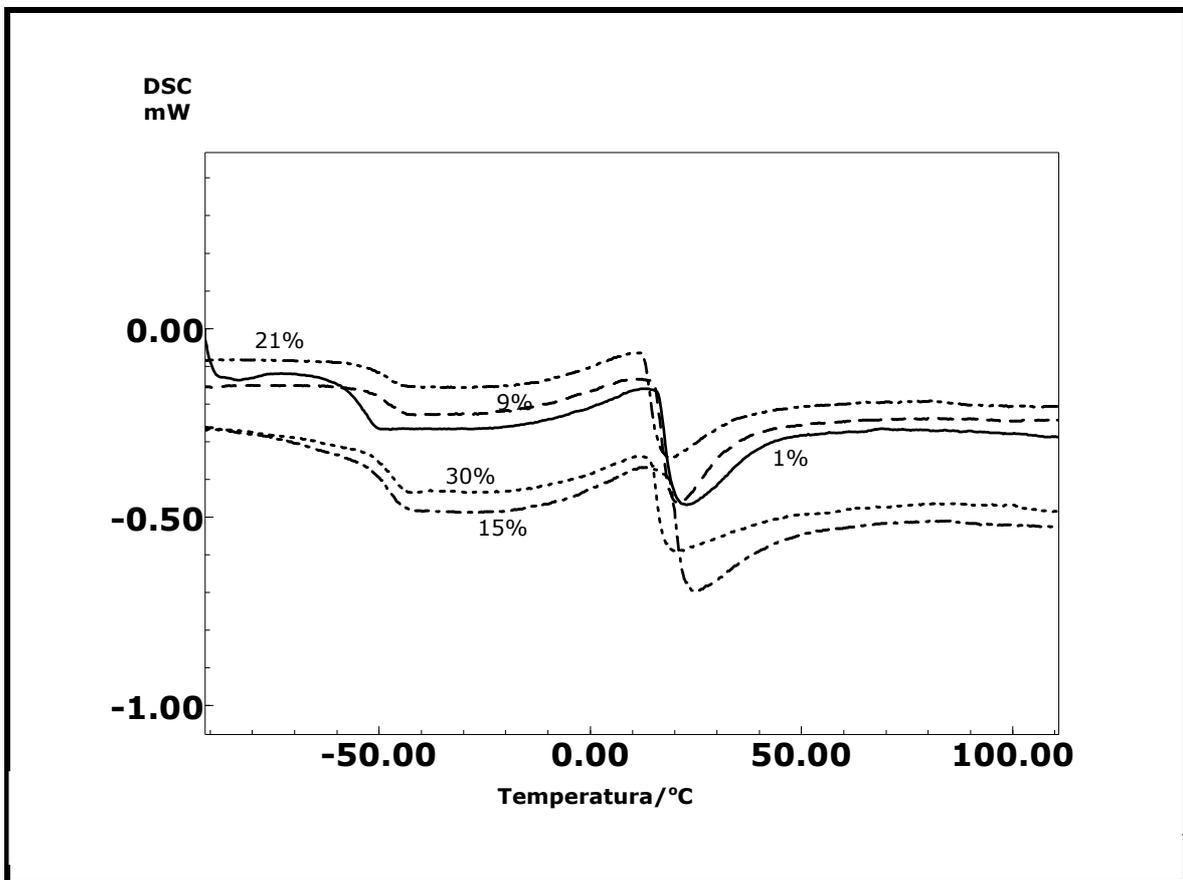


Figura 91 - DSC das espumas flexíveis com carga AR.

A **Figura 92**, mostra as curvas DSC, para as espumas contendo alumina P.A., sendo os valores das temperaturas de transição vítrea colocados na **Tabela 20**.

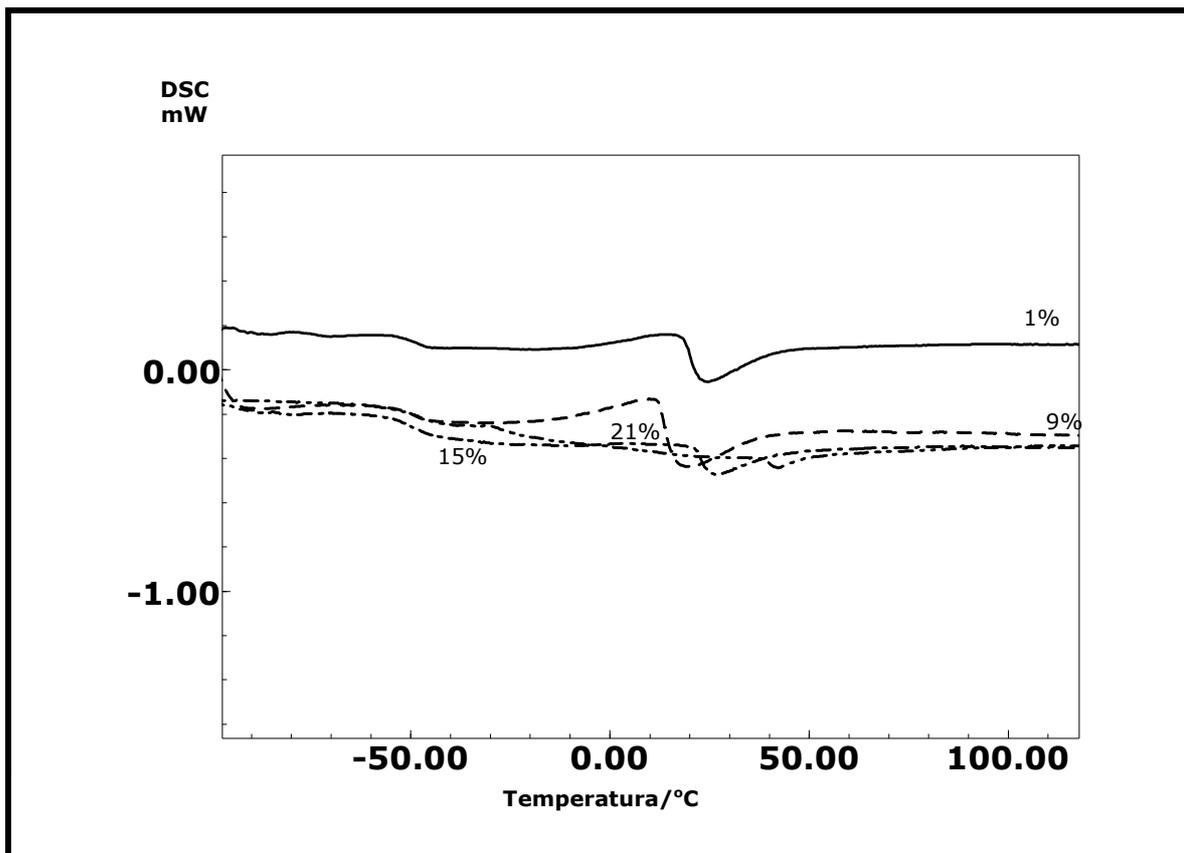


Figura 92 - Curvas DSC para as espumas com alumina P.A.

Tabela 20 - Temperaturas de transição vítrea (T_g) da espumas com alumina P.A.

Concentração de alumina P.A /%	1ª T_g /°C	2ª T_g /°C
1	-49,2	20,5
9	-49,8	14,2
15	-49,7	23,0
21	-48,7	40,0

Pelas temperaturas de transição vítrea apresentadas nas **Tabelas 17 e 18**, observou-se um aumento na temperatura de transição vítrea, em relação à espuma sem carga. Uma vez que estas cargas não reagem com o TDI, não deveriam apresentar, em princípio, influência significativa na 2ª T_g da matriz polimérica. Entretanto, tais cargas, por serem de origem mineral, apresentam boa condutividade térmica, podendo contribuir com resfriamento da matriz, registrando temperaturas maiores para T_g .

Na **Figura 93** estão apresentadas as curvas DSC das espumas com carbonato de cálcio comercial, sendo os valores de T_g apresentados na **Tabela 21**.

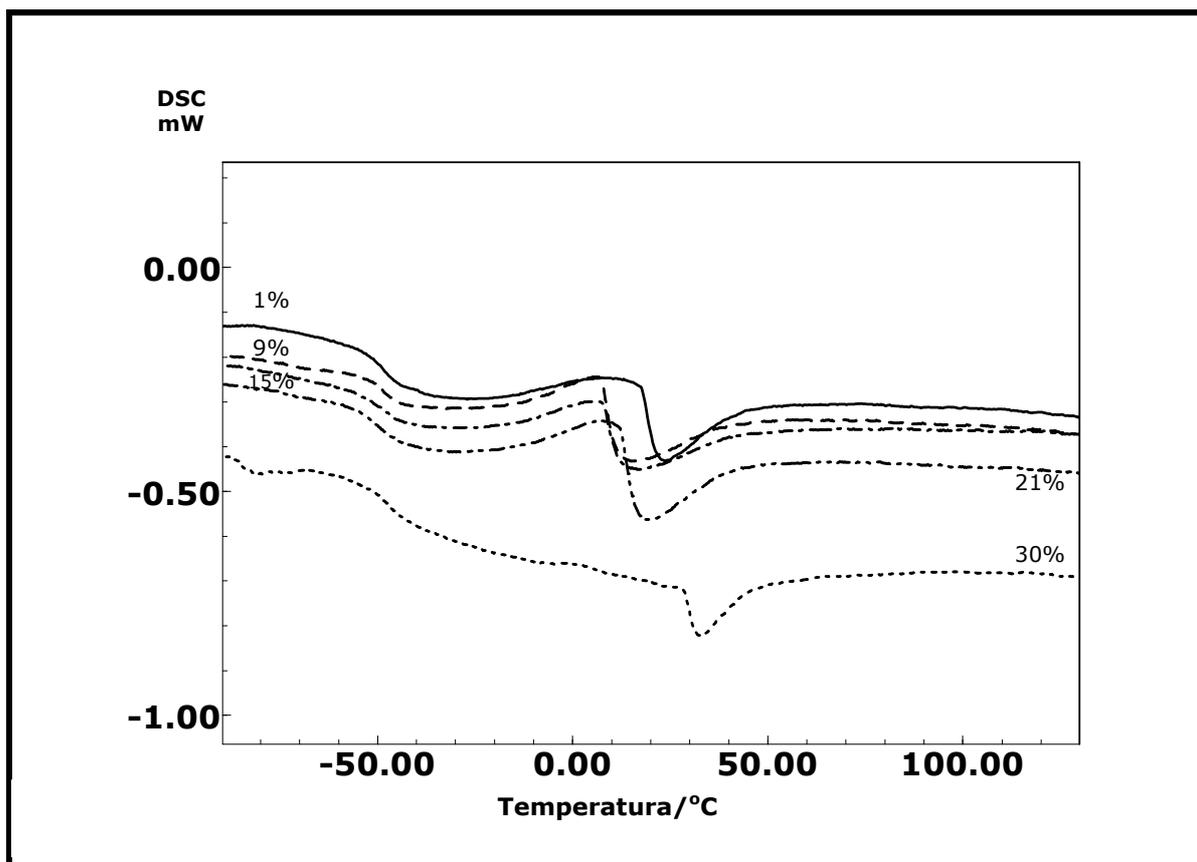


Figura 93 - DSC das espumas com carbonato de cálcio.

Tabela 21 - Temperaturas de transição vítrea (T_g) das espumas com carbonato de cálcio comercial.

Concentração de CaCO_3 /%	1ª T_g /°C	2ª T_g /°C
1	-48,8	19,5
9	-48,1	9,2
15	-48,8	9,7
21	-49,9	14,2
30	-47,8	30,0

Observou-se nestas espumas que a 2ª temperatura de transição vítrea apresenta um aumento significativo para a espuma com concentração de 1% de carbonato, em relação a temperatura de transição vítrea em relação à espuma sem carga. Para a espuma de 9% a transição sofre uma queda, não sendo este evento muito coerente com o esperado. Entretanto, deve se considerar que o carbonato de cálcio utilizado não apresenta boa distribuição na espuma, sendo heterogêneo e com tendências a formar agregados. Como na análise de DSC utilizam-se pequenas quantidades de material, é introduzido um erro referente a esta distribuição o que leva a uma alteração dos valores lidos para a transição vítrea.

A partir da concentração de 15% as temperaturas de transição vítrea começam a aumentar sugerindo não haver reação entre o TDI e a carga. O comportamento da T_g ainda sugere uma adesão apenas mecânica, conforme visto anteriormente nas demais análises. Vale ressaltar que o carbonato também apresenta boa condutividade térmica, sendo registrados valores de T_g acima do esperado, para a matriz polimérica.

6.9 Análise de infravermelho

Os espectros das espumas flexíveis de poliuretano foram obtidos utilizando a técnica conhecida como reflexão total atenuada ou espectroscopia de reflexão interna (SILVERSTEIN *et al.*, 2000; CHEW *et al.*, 2001).

Nesta análise, espectros qualitativos de infravermelho de sólidos são obtidos, independente da espessura do material.

A espectroscopia de reflexão se baseia no fato de um feixe de luz refletido internamente pela superfície de um meio transmissor penetrar uma pequena distância além da superfície refletora e retornar ao meio transmissor, durante o processo de reflexão.

Se um material, com o índice de refração menor do que aquele do meio transmissor é posto em contato com a superfície refletora, a luz atravessa o material até a profundidade de alguns micrômetros, produzindo-se, assim, um espectro de absorção. Deste fenômeno, se obtém um espectro comparável à de um espectro de transmissão.

Análises completas das espumas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho são dificultadas pelo fato de que as cargas se alojam no interior das paredes das células, como mostrado na análise morfológica. O feixe passa principalmente nas partes onde não há presença de carga, sendo bloqueado onde elas estão presentes, mostrando apenas os picos relativos à espuma.

No caso das análises de infravermelho por reflexão o feixe pode não atingir uma profundidade adequada para avaliar as interações entre o poliuretano e a carga ou pode estar atingindo principalmente partes das espumas onde não existe carga (PARNELL, *et al.* 2003).

Entretanto, pela análise de infravermelho é possível avaliar as interações entre os domínios flexíveis e rígidos.

As interações entre os segmentos rígidos e flexíveis podem ser observadas pelas bandas de absorção, referentes aos estiramentos dos grupos NH ligados a grupos carbonilas dos segmentos rígidos e aos átomos de oxigênio do polioliol (domínio flexível), sendo estas identificadas acima de 3000 cm^{-1} .

Na **Figura 94** estão dispostos os espectros de infravermelho das espumas flexíveis com o rejeito.

As bandas de absorção referentes às interações anteriormente citadas apareceram próximas a 330 cm^{-1}

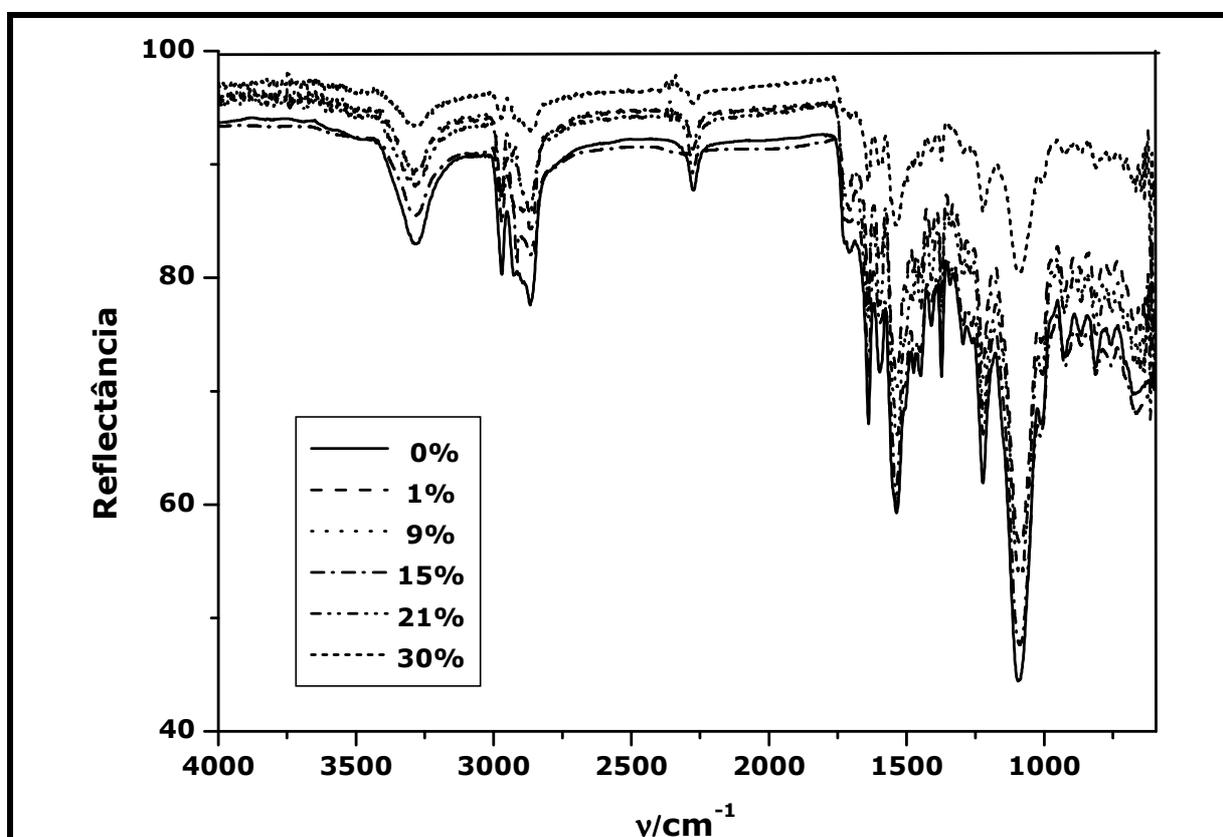


Figura 94 - Infravermelho das espumas com rejeito.

Fazendo-se uma expansão da área entre 2000 e 600 cm^{-1} (**Figura 95**), observaram-se absorções nas regiões próximas a 1700 cm^{-1} , que são características de estiramento de grupos carbonilas envolvidos em ligações de hidrogênio. Este fato comprova a interação entre os grupos carbonilas e os grupos NH.

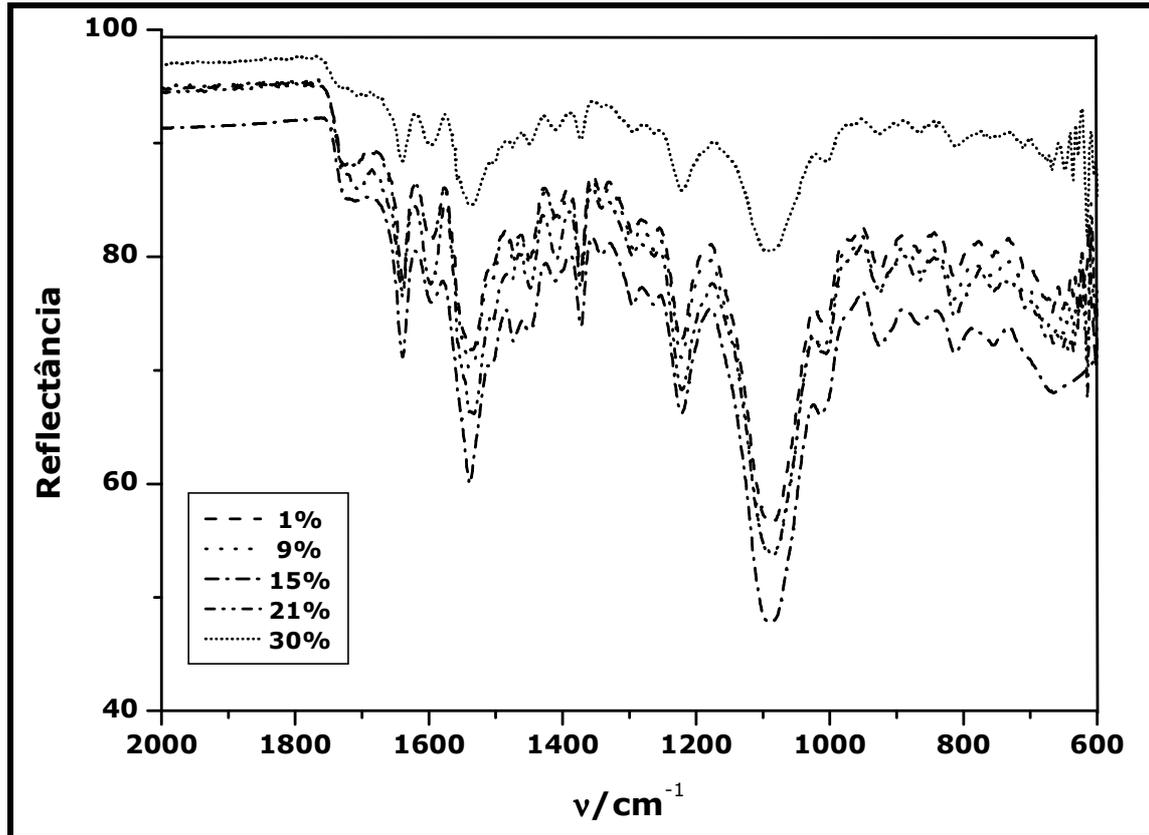


Figura 95 – Expansão dos espectros de IV, da região de 2000 a 600 cm^{-1} .

Absorções ainda nas regiões de 1600 a 1500 cm^{-1} são observadas pelos estiramentos das ligações C-C de aromáticos e, fortes absorções entre 1200 e 1100 cm^{-1} referentes às absorções dos estiramentos das ligações C-O-C.

Outras absorções tais como em 2260 cm^{-1} são referentes à estiramento do grupo NCO, provenientes do isocianato, exceto para a espuma na concentração de 15% de rejeito.

Vale ressaltar que as atribuições feitas anteriormente se estendem às espumas flexíveis com carbonato de cálcio, mistura AlAl, carga Ar e alumina P.A.

Conclusões

Como conclusões do presente trabalho, destacam-se:

A granulometria é um fator determinante para boa distribuição de uma carga na matriz polimérica;

O carbonato de cálcio utilizado neste trabalho, melhora a dureza, com o aumento da concentração, entretanto piora a habilidade de retorno das espumas, o que pode causar deformações irreversíveis nas espumas, prejudicando a qualidade das mesmas;

O rejeito utilizado, bem como as cargas AR, AlAl e alumina P.A, apresentaram boa distribuição na matriz polimérica, fato este atribuído à granulometria;

O rejeito foi empregado, com excelentes resultados como carga, propiciando redução da histerese, sendo tal evento, possivelmente relacionado à reação entre o diisocianato de tolueno e o rejeito;

Verificou-se que o rejeito possui, propriedades de retardante de chamas, podendo também ser utilizado para tal finalidade, sendo a concentração de 15% de carga a que apresentou melhores resultados;

Pela calorimetria exploratória diferencial observou-se que o TDI tende a ser consumido pelo rejeito, sendo que os valores da temperatura de transição vítrea são reduzidos em função desse evento.

Referências bibliográficas

ALCOA NO BRASIL. Disponível em:

http://www.alcoa.com/brazil/pt/custom_page/about_made.asp. Acesso: 10 jul 2008.

ARMISTEAD, J. P. & WILKES, G. L. *Morphology of water-blown flexible polyurethane foams*. Journal of Applied Polymer Science, v. 35, p. 601-629, 1988.

ARMSTRONG, J.A. & DANN, S. E. *Investigation of zeolite scales in the Bayer process*. Microporous and Mesoporous Materials, v.41, p. 89-97, 2000.

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

BOLAY, N. L. *On agglomeration phenomena in ball mills: application to the synthesis of composite materials*. Powder Technology, v. 130, 450-455, 2003.

BORRELLY, D.F. *Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial*. USP. (Dissertação de mestrado). 2002. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-15052002090301/publico/PSwomDan.pdf> Acesso em: 14 jun. 2008.

BOUTIN, M.; LESAGE, J.; OUSTIGUY, C.; PAULUHN, J.; BERTRAND, M. J. *Identification of the isocyanates generated during the thermal decomposition of a polyurethane car paint*. Journal of the Analytical and Applied Pyrolysis, v. 71, p.791-802, 2004.

CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 5ª ed., 589 p., 2002.

CAMINO, G.; MAFFEZZOLI, A.; BRAGLIA, M.; LAZZARO, M.; ZAMMARANO, M. *Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer*. Polymer Degradation and Stability, v. 74, p. 457-464, 2001.

CANEVAROLO, S. V. J. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber, 2ª ed., 280 p., 2006.

- CHATTOPADHYAY, D.K.; RAJU, K.V.S.N. *Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications*. Progress in. Polymer Science, v. 32, p. 352–418, 2007.
- CHEN, X.; HU, Y.; JIAO, C.; SONG, L. *Preparation and thermal properties of a novel flame-retardant coating*. Polymer Degradation and Stability, v. 92, 1141-1150, 2007.
- CHEW M.Y.L.; ZHOU, X.; TAY, Y. M. *Application of ATR in characterizing aging conditions of polyurethane sealants*. Polymer Testing, v. 20, 87–92, 2001.
- CONG, P.; YU, J.; WU, S.; LUO, X. *Laboratory investigation of the properties of asphalt and its mixtures modified with flame retardant*. Construction and Building Materials, v. 22, 1037–1042, 2008.
- DANCH, A. *The glass transition*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 84, 663-668, 2006.
- DONOMOTO, T. *Composite material including alpha alumina fibers*. US445979, Patent, JP, 1986.
- DUQUESNE, S. BRAS. M. JAMA, C. GENGEMBRE, L. *X-ray photoelectron spectroscopy investigation of fire retarded polymeric materials: application to the study of an intumescent system*. Polymer Degradation and Stability, v. 77, p. 203-211, 2001.
- FERNANDES, N.S; FERNANDES JR.; V.J, ARAUJO, A. S. *Análise termoanalítica do bromo como retardante de chama para compósitos de poliéster insaturado*. Anais Assoc. Bras. Quim., Natal, v. 47, n.3, p. 186-192, 1998.
- GALLO, J. B. & AGNELLI, J. A. *Aspecto do comportamento de polímeros em condições de incêndio*. Polímeros: Ciência e Tecnologia. p 23-37,. 1998.
- GONÇALVES, J. F. *Rejeito industrial da fabricação da alumina: estudos de adsorção e reciclagem*. Belo Horizonte: Departamento de Química da UFMG, 2003. 114 f. (Dissertação, Mestrado).
- HATAKEYEMA, H.; TANAMACHI, N.; MATSUMURA, H.; HIROSE, S.; HATAKEYAMA, H. *Bio-based polyurethane composite foams with inorganic fillers studied by thermogravimetry*. Thermochimica acta, v. 431, p. 155-160, 2005.

HINCAPIE, B. O.; GARCES, L. J.; ZHANG, Q.; SACCO, A.; SUIB, S. L. *Synthesis of mordenite nanocrystals*. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 67, p. 19-26, 2004.

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

HORACEK, H. & GRABNER, R. *Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds*. *Polymer Degradation and Stability*, v. 54, p. 205-215, 1996.

JEAN, Y. C.; ZHANG, J.; CHEN, H.; LI, Y.; LIU, G. *Positron annihilation spectroscopy for surface and interface studies in nanoscale polymeric films*. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 61, p. 1683-1691, 2005.

KAUSHIVA, B. D.; MCCARTNEY, S. R.; ROSSMY, G. R.; WILKES, G. L. *Surfactant level influences on structure and properties of flexible slabstock polyurethane foams*. *Polymer*, v. 41, p. 285-310, 2000.

KHEMANI, K. C. *Polymeric Foam*. American chemical Society. ACS Symposium series 669, fascicule 97, Washington, ago. 1997.

KIRK-OTHMER. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3. ed. New York: John Wiley & Sons, v.2, 1978.

KNAUB, P.; WILTZ, E. P.; WUILAY, H. *A New era for MDI: Flexible polyurethane slabstock foam*. *Polyurethane*, p. 26-29, 2005.

LEE, J.; CHO, Y.; PYUN, D.; PARK, M.; KUROYANAGY, Y.; *Preparation of wound dressing hydrogel polyurethane foam*. *Trends Biomater. Artif. Organs*, v. 15, p. 4-6, 2001.

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

LEFEBVRE, J.; BASTIN, B.; LE BRAS, M.; DUQUESNE, S.; RITTER, C.; PALEJA, R.; POUTCH, F. *Flame spread of flexible polyurethane foam: comprehensive study*. *Polymer Testing*, v. 23, p. 281-290, 2004.

LI, J.; PRESTIDGE, C.A.; MENSAH, J.A. *Secondary nucleation of gibbsite crystals from synthetic Bayer liquors: effects alkali metal ions*. Journal of Crystals Growth, Manson Lakes, v. 219, p. 451-464, 2000.

LIGOURE, C.; CLOITRE, M.; LE CHATELIER C, MONTI F, LEIBLER L. *Making polyurethane foams form microemulsions*. Polymer, v. 6, p. 6402-6410, 2005.

LIN, Y.; HSIEH, S.; HUFF, E. Journal of Applied Polymer Science, v. 64, p. 625, 1997.

LIU, Y. & PAN, C. *Relationship between phase structure and mechanical properties of polyurethane prepared from copoly (PPO-THF) diols*. European Polymer Journal, v. 34, p. 621-624, 1997.

MANNHEINER, W. A. *Microscopia dos materiais*. Rio de Janeiro: E-papers, 2002.

MANO, E. B. DIAS, M. L. OLIVEIRA, C, M, F. *Química experimental de polímeros*. São Paulo: Edgard Blücher, 2005, 328 p.

MARK, H.F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C.; MENDES, G.; KROCHWITZ, J. I. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. Nova York: John Wiley & Sons, v. 11, p. 448-453, 1987.

MARQUES, M. F. M.; GORDO, P. M.; KAJCSOS, Z.; GIL, C. L.; LIMA, A. P., QUEIROZ, D. P.; PINHO, M. N. *Positron studies of temperature-dependence of free volumes in Polydimethylsiloxane/poly(propylene oxide) urethane/ urea membranes*. Radiation Physics and Chemistry, 2006. (artigo *in press*).

MELO, B. N. *Obtenção de poliuretanos baseados em piche vegetal e óleo de mamona e de seus compósitos reforçados com fibras curtas de sisal*. Belo Horizonte: Departamento de Química da UFMG, 200. 133 f. (Dissertação, Mestrado).

MODESTI, M.; LORENZETTI, A.; SIMIONI, F.; CHECCHIN, M. *Influence of different flame retardants on FIRE behavior of modified PIR/PUR polymers*. Polymer Degradation and Stability, v. 74, p. 475-479, 2001.

MOTA, S. *Introdução à Engenharia Ambiental*. Rio de Janeiro: ABES, 1997, 292 p.

- MOTHÉ, C.; AZEVEDO, A. D. *Análise térmica de materiais*. São Paulo: Ieditora, 2002, 300 p.
- MOTHÉ, C. G.; ARAÚJO, C. R.; OLIVEIRA, M. A.; YOSHIDA, M.I. *Thermal decomposition kinetics of polyurethane-composites with bagasse of sugar cane*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 67, 305-312, 2002.
- MOTHÉ, C. & ARAÚJO, C. *Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de curauá*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, p. 274-278, 2004.
- MUTZENBERG, L. A.; VEIT, E. A.; SILVEIRA, F. L. *Elasticidade, plasticidade, histerese e ondas*. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 26, p. 307 - 313, 2004.
- Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Ed. New York: John Wiley & Sons; 1997
- NEFF, R. ADEDEJI, A. MASCOSKO, C. W. RYAN, A. J. *Urea hard segment morphology in flexible polyurethane foam*. *Journal of Polymer Science*, v.36, 573-581, 1998.
- Norma ASTM D 3418. *Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers By Differential Scanning Calorimetry*, 1999.
- NORMA ISO 3386/1. *Polymeric materials, cellular flexible – Determination of stress-strain characteristic in compression – Part 1 – Low-density materials*, 1986.
- NORMA ISO 845. *Cellular plastics and rubbers – Determination of apparent density*, 1995.
- NORMA UL 94. *Tests for flammability of plastics materials for parts in Devices and appliances*, Underwriters Laboratories, 1991.
- NUNES, R. C. R.; FONSECA, J. L. C.; PEREIRA, M. R. *Polymer-filler interactions and mechanical properties of a polyurethane elastomer*. *Polymer Testing*, v. 19, p. 93-103, 2000.
- OSMAN, M. A.; ATALLAH, A.; SUTER, U. W. *Influence of excessive filler coating on the tensile properties of LDPE – calcium carbonate composites*. *Polymer*, v. 45, p. 1117-1183, 2004.

PANIAS, D.; ASIMIDIS, P.; PASPALIARIS, I. *Solubility of boehmite in concentrated sodium hydroxide solutions: model development and assessment*. Hydrometallurgy, v.59, p. 15-29, 2000.

PINTO U. A.; VISCONTE, L. L.; NUNES R. C. *Mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers with mica and aluminum trihydrate*. European Polymer Journal, v.37 (9), p.1935-1937, 2000.

QI H.J. & BOYCE, M. C. *Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes*. Mechanics of Materials, v. 37, p. 817-839, 2005.

RABELLO, M. *Aditivação de polímeros*. São Paulo: Artliber, 242 p., 2000.

RAI, U. S. & SINGH, R. K. *Synthesis and mechanical characterization of polymer-matrix composites containing calcium carbonate/white cement filler*. Materials Letters, v. 58, p. 235-240, 2003.

ROTHON, R.N. & HORNSBY, B. J. *Flame retardant effects of magnesium hydroxide*. Polymer Degradation and Stability, v. 54, p. 383-385, 1996.

SAINT-MICHEL, F.; CHAZEAU, L.; CAVAILLÉ, J. *Mechanical properties of high density polyurethane foams: Effect of the filler size*. Composites Science and Technology, 2006 (artigo *in press*)

SANADA, T.; WATANABE, M.; FUKANO, T. *Effects of viscosity on coalescence of bubble upon impact with a free surface*. Chemical Engineering Science, v. 60, p. 5372-5384, 2005.

SHUI, M. *Polymer surface modification and characterization of particulate calcium carbonate fillers*. Applied Surface Science, v. 220, p. 359-366, 2003.

SILVA, R. V. *Compósito da resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais*. São Carlos: Departamento de Engenharia de Materiais da USP, 2003, 139 f., (Tese, Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais).

SILVERSTEIN, R. M. & WEBSTER, F. X. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Rio de Janeiro: LTC, 2000, 460p.

SINGH, R. P.; ZHANG, M.; CHAN, D. *Toughening of a brittle thermosetting polymer: Effects of reinforcement particle size and volume fraction*. *Journal of Materials Science*, New York, v. 37, p. 781-788, 2002.

SOLOMONS, T. W. *Química Orgânica*. Rio de Janeiro: LTC, 6ª ed., 1996, 554 p.

SOUZA, D. A. *Estrutura e propriedades da fibra de coco e do compósito fibra de coco/poliuretano*. Belo Horizonte: Departamento de Química da UFMG, 2003, 119 f. (Tese, Doutorado em Química).

SULTAN, W. & BUSNEL, J. P. *Kinetic study of polyurethane formation by using differential scanning calorimetry*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 83, p. 355-359, 2006.

TANG, Z.; MAROTO-VALER, M. M.; ANDRÉSEN, J. M.; MILLER, J. W.; LISTEMANN, 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, p. 6471-6479, 2002.

VILAR, W. D. *Química e Tecnologia de Poliuretanos*, Disponível em: <http://www.poliuretanos.com.br>. Acesso: mai 2008.

WANG, D.; GUO, F.; CHEN, J.; SHAO, L.; LIU.; ZHANG, Z. *A two-step way to synthesize nano inner-modified aluminum trihydroxide*. *Colloids and Surfaces A*, v. 293, p. 201-209, 2007.

WANG, F. C. *Polymer additive analysis by pyrolysis-gas chromatography II. Flame retardants*. *Journal of chromatography A*, v. 886, p. 225-235, 2000.

WOODS, W. *The ICI Polyurethanes books*, New York: Wiley, 362 p., 1990.

YASUNAGA, K.; NEFF, R. A.; ZHANG, X. D.; MACOSKO, C. W. *Study of cell opening in flexible foams*. *Journal of Cellular Plastics*, v. 32, p. 427-447, 1996.

YI, J.; BOYCE, M. C.; BALIZER, E. *Large deformation rate-dependent stress-strain behavior of polyurea and polyurethanes*. *Polymer*, v. 47, p. 319-329, 2006.

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*. Patente, INPI nº PI0200697-9, 2002.

ZANETI-RAMOS, B. G.; LEMOS-SENNA, E.; CRAMAIL, H.; CLOUTET, E.; BORSALI, R.; SOLDI, V. *The role of surfactant in miniemulsion polymerization of biodegradable polyurethane nanoparticles*. *Materials Science & Engineering C*, 2007 (artigo *in press*).

ZHANG, X. D.; MACOSKO, C. W.; DAVIS, H. T. *Effect of silicone surfactant on air flow flexible polyurethane*. Em: Khemani KC, editor. *Polymeric Foams: Science and Technology*; ACS Symposium Series, no. 669. Washington, p. 130-142, 1997.

ZHANG, X. D.; MACOSKO, C. W.; DAVIS, H. T.; NIKOLOV, A. D.; WASAN, D. T.; *Role of silicone surfactant in flexible polyurethane foam*. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 215, p. 270-279, 1999.

Anexos

Trabalhos produzidos

Patentes

- Relatório Descritivo da Patente de Invenção do PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO, encaminhado ao CT&IT.

Artigo aceito para publicação

- Morphological and thermal analyses of flexible polyurethane foams containing commercial calcium carbonate. – ECLÉTICA QUÍMICA

Artigos submetidos para publicação

- Physico-chemical Analysis of Flexible Polyurethane Foams Containing Commercial Calcium Carbonate – MATERIALS RESEARCH
- Problemas encontrados na produção de espumas flexíveis de poliuretano em laboratório – Polímeros: ciência e tecnologia.