

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Plínio César de Carvalho Pinto

**Uso do Esteatito como Componente de Espumas de
Poliuretano Flexível**

Belo Horizonte

2011

UFMG / ICEx / DQ 845^a

D. 484^a

PLÍNIO CÉSAR DE CARVALHO PINTO

**USO DO ESTEATITO COMO COMPONENTE DE ESPUMAS DE
POLIURETANO FLEXÍVEL**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química – Química Inorgânica.

Belo Horizonte

2011

P659u
2011

D

Pinto, Plínio César de Carvalho,

Uso do esteatito como componente de espumas de poliuretano flexível / Plínio César de Carvalho Pinto. 2011.

vi, 59 f. : il.

Orientadora: Maria Irene Yoshida.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Bibliografia: 53-59.

1. Química Inorgânica - Teses 2. Talco - Teses 3. Rochas metamórficas - Teses 4. Espuma - Teses 5. Análise fatorial - Teses I. Yoshida, Maria Irene, Orientadora II. Título.

CDU 043



UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



"Uso do Esteatito como Componente de Espumas de Poliuretano Flexível "

Plínio César de Carvalho Pinto

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Maria Irene Yoshida - Orientadora
UFMG

Prof. José Domingos Fabris
UFMG

Prof. José Domingos Ardisson
CDTN/CNEN-BH

Belo Horizonte, 24 de fevereiro de 2011.

Este trabalho foi realizado sob a orientação da
Professora Doutora Maria Irene Yoshida.

“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por me conceder saúde e paz, por iluminar e conduzir os meus caminhos para a realização de mais uma parte da minha missão neste planeta.

Aos meus pais e meu irmão por me ajudarem a ser um homem justo, bom, batalhador e dedicado aos estudos.

À minha esposa por ser fielmente minha parceira. Por estar presente em todos os momentos da minha vida com sua alegria e vitalidade.

À profa. Dra. Maria Irene Yoshida pela orientação neste trabalho, pela sua amizade, educação e gentileza.

Ao Prof. Dr. Rochel Montero Lago por sua atenção e gentileza, e por me inspirar a ser um químico empreendedor.

Ao Prof. Dr. Wagner da Nova Mussel pela execução do difratograma de raios X do esteatito e pela grande colaboração na interpretação dos resultados de difração de raios X e espectroscopia Mössbauer.

Ao Prof. Dr. Antônio Wilson Romano do Departamento de Geologia pela interpretação da lâmina polida delgada do esteatito por microscopia ótica transmitida de luz polarizada, e pelas intensas discussões geológicas, que muito acrescentaram ao meu conhecimento científico.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Lambert Oréfice do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela sua atenção e permissão do uso da máquina de ensaio mecânico universal. Incluo também o técnico do seu laboratório Túlio, que executou os ensaios mecânicos das espumas.

À Profa. Dra. Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela permissão de se usar o equipamento Micro Raman do seu laboratório e a técnica Sica pela atenção e execução das medidas espectroscópicas.

Ao Prof. Dr. José Domingos Ardisson do CDTN pela realização do espectro Mössbauer do esteatito.

À Profa. Dra. Nelcy Della Santina Mohallem pela atenção e sugestões dadas nos trabalhos microscópicos.

Ao Prof. Dr. Aba Israel Cohen Persiano pela permissão do uso da microssonda eletrônica de seu laboratório e ao técnico Garcia pela execução da microanálise.

Aos funcionários do Centro de Microscopia pela obtenção das imagens do compósito esteatito/poliuretano flexível no microscópio eletrônico de varredura.

Ao Prof. Dr. Marcone Augusto Leal de Oliveira do Departamento de Química da UFJF pela parceria, amizade, elaboração e interpretação do planejamento fatorial experimental.

Ao empresário Sr. Sandro Barcelos pela doação das amostras de polioli e isocianato, e ao Denílson pela doação das amostras dos demais reagentes para espumas de poliuretano flexível.

Aos funcionários da empresa de mineração Pedras Congonhas Ltda., que de alguma forma colaboraram neste trabalho e em especial ao empreendedor Ottavio Raul R. Carmignano, pelo apoio financeiro, amizade e o incentivo a desenvolver inovações tecnológicas na área de mineração.

À Virginia pela amizade e companheirismo nos trabalhos em laboratório. À Profa. Dra. Mercês Coelho da Silva da Unifei – Itabira pela amizade e sugestões dadas ao trabalho.

A todos os funcionários da Química que participaram de alguma forma neste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	iii
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE FIGURAS	v
1) INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	
1. 1) Relevância e Justificativa	1
1. 2) Revisão Bibliográfica	1
1. 2. 1) Poliuretanos	1
1. 2. 1. 1) Histórico dos Poliuretanos	1
1. 2. 1. 2) Química dos Poliuretanos Flexíveis	2
1. 2. 1. 3) Função dos reagentes e formulação de poliuretanos flexíveis.....	7
1. 2. 1. 4) Planejamento Experimental	8
1. 2. 2) Compósitos poliméricos	9
1. 2. 3) Talco e Esteatito	11
1. 3) Objetivos	12
2) PARTE EXPERIMENTAL	
2. 1) Materiais e Reagentes	13
2. 2) Procedimentos	13
2. 2. 1) Caracterização Química e Mineralógica da Rocha Esteatito	
2. 2. 1. 1) Microscopia Ótica Transmitida de Luz Polarizada	13
2. 2. 1. 2) Microsonda Eletrônica	14
2. 2. 1. 3) Difração de Raios X	14
2. 2. 1. 4) Espectroscopia Mössbauer	14
2. 2. 1. 5) Espectroscopia no Infravermelho	14
2. 2. 1. 6) Espectroscopia Raman	15
2. 2. 1. 7) Análise Térmica	15
2. 2. 1. 8) Umidade	15
2. 2. 2) Preparo do Esteatito como Carga	15
2. 2. 3) Síntese das Espumas de Poliuretano Flexível	16
2. 2. 4) Caracterização Física e Mecânica das Espumas de Poliuretano Flexível	

2. 2. 4. 1) Volume	16
2. 2. 4. 2) Densidade Aparente	16
2. 2. 4. 3) Resistência à Compressão	17
2. 2. 4. 4) Fator de Conforto	17
2. 2. 5) Caracterização Morfológica das Espumas de Poliuretano Flexível	
2. 2. 5. 1) Microscopia Ótica Transmitida de Luz Polarizada	18
2. 2. 5. 2) Microscopia Eletrônica de Varredura	18
2. 2. 6) Caracterização Química das Espumas de Poliuretano Flexível	
2. 2. 6. 1) Análise Térmica	19
2. 2. 6. 2) Espectroscopia no Infravermelho	19
2. 2. 6. 3) Interação Química entre a Rocha Esteatito e Poliuretano Flexível	19
3) RESULTADOS E DISCUSSÕES	
3. 1) Caracterização Química e Mineralógica da Rocha Esteatito	
3. 1. 1) Microscopia Ótica Transmitida de Luz Polarizada	20
3. 1. 2) Microsonda Eletrônica	21
3. 1. 3) Difração de Raios X	22
3. 1. 4) Espectroscopia Mössbauer	24
3. 1. 5) Espectroscopia no Infravermelho	25
3. 1. 6) Espectroscopia Raman	28
3. 1. 7) Análise Térmica	29
3. 1. 8) Umidade	30
3. 2) Caracterização Física e Mecânica das Espumas de Poliuretano Flexível	31
3. 3) Caracterização Morfológica das Espumas de Poliuretano Flexível	
3. 3. 1) Microscopia Ótica Transmitida de Luz Polarizada	38
3. 3. 2) Microscopia Eletrônica de Varredura	41
3. 4) Caracterização Química das Espumas de Poliuretano Flexível	
3. 4. 1) Análise Térmica	43
3. 4. 2) Espectroscopia no Infravermelho	46
3. 4. 3) Interação Química entre a Rocha Esteatito e Poliuretano Flexível	49
4) CONCLUSÕES	51
5) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
6) ANEXOS	60
6. 1) Fotografias das Espumas de Poliuretano Flexível	

6. 2) Análise Térmica das Espumas de Poliuretano Flexível

6. 3) Espectroscopia no Infravermelho das Espumas de Poliuretano Flexível

6. 4) Imagens das espumas obtidas por microscopia ótica de luz polarizada

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a caracterização química e mineralógica de uma amostra da rocha esteatito da Mina de Mostardas, Nova Lima, MG. Brasil. Os resultados demonstraram que o esteatito é composto de aproximadamente 65 % m/m de talco, 29 % m/m de clinocloro, 5 % m/m de anfibólios (tremolita e actinolita) e 1 % m/m de óxidos de ferro e piroxênio. Como o talco é uma carga mineral tradicionalmente usada na indústria, o esteatito foi aplicado em diversas formulações de espumas flexíveis de poliuretano substituindo-se parcialmente o reagente polioliol, a fim de baratear os custos e melhorar as propriedades mecânicas do polímero.

Os estudos de reatividade demonstraram que o polímero não interage com a superfície do mineral por ligações covalentes, mas apenas interage fracamente por ligações de van der Waals. As imagens de microscopia eletrônica de varredura indicam uma possível interação entre o polímero e o mineral talco.

Os compósitos esteatito/poliuretano flexível apresentaram um aumento no fator de conforto e na resistência à compressão das espumas em relação às espumas convencionais de poliuretano flexível, indicando um aumento do suporte de carga e aumento do conforto dos compósitos.

A composição química e o comportamento térmico das espumas não foram significativamente afetados pela adição de esteatito às formulações convencionais de poliuretano flexível.

ABSTRACT

This work was focused on the chemical and mineralogical characterization of a steatite rock sample from the Mostardas Mine, in Nova Lima, state of Minas Gerais, Brazil. Results showed that steatite sample is composed of approximately 65% w/w talc, 29% w/w clinocllore, 5% w/w amphibole (tremolite and actinolite) and 1% w/w of iron oxides and pyroxene. As talc is a mineral filler commonly used in industry, steatite was used in various formulations of flexible polyurethane foams partially replacing the polyol reagent in order to lower costs and improve the mechanical properties of the polymer.

The reactivity studies showed that the polymer does not interact with the surface of the mineral by covalent bonds; it interacts only weakly via van der Waals bonds. The images of scanning electron microscopy indicate a possible interaction between the polymer and talc.

The composites steatite/flexible polyurethane showed an increase in comfort factor and in the compressive strength of the foam, it compared to conventional flexible polyurethane foams, indicating an increase in load support and in comfort, provided by the composites.

The chemical composition and thermal behavior of the foams were not significantly affected by steatite addition in polymer.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Γ	Largura de linha de ressonância Mössbauer
AR	Área subspectral relativa Mössbauer
ATR	Attenuated Total Reflectance / Reflectância Total Atenuada
H_{hf}	Campo hiperfino
CCD	Charge-Coupled Device / Dispositivo de Carga Acoplada
DTA	Differential Thermal Analysis / Análise Térmica Diferencial
DTG	Derivative Thermogravimetry / Termogravimetria derivada
EDS	Energy Dispersive Spectrometry / Espectrometria de Energia Dispersiva
FT-IR	Fourier Transform-Infrared / Infravermelho Transformada de Fourier
HFCs	Hidrofluorcarbonetos
MDI	Difenilmetano diisocianato
NCO_{orto}	Grupo isocianato em posição orto
NCO_{para}	Grupo isocianato em posição para
TDI	Tolueno diisocianato
TG	Thermogravimetry / Termogravimetria
WDS	Wavelength Dispersive Spectrometry / Espectrometria de Comprimento de Onda Dispersivo
Δ	Desdobramento quadrupolar
δ	Deslocamento isomérico relativo ao αFe / ou modo vibracional de deformação
v_{as}	Modo vibracional de estiramento assimétrico
v_s	Modo vibracional de estiramento simétrico

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2^3
Tabela 2	Teor de óxidos dos minerais por microsonda eletrônica (%)
Tabela 3	Parâmetros hiperfinos do esteatito em pó a 80 K
Tabela 4	Fatores e níveis do planejamento Fracionário 2_v^{5-1} para o estudo das propriedades físicas e mecânicas das espumas e compósitos de poliuretano flexível
Tabela 5	Matriz de planejamento para o fatorial fracionário 2_v^{5-1} para o estudo das propriedades físicas e mecânicas das espumas e compósitos de poliuretano flexível com as respostas
Tabela 6	Intervalo de significância para a variável Densidade
Tabela 7	Intervalo de significância para a variável Volume
Tabela 8	Intervalo de significância para a variável Fator de Conforto
Tabela 9	Intervalo de significância para a variável Resistência à Compressão
Tabela 10	Valores das temperaturas iniciais e a porcentagem dos eventos de perda de massa para as espumas de poliuretano flexível
Tabela 11	Valores encontrados para os modos vibracionais no espectro de infravermelho das espumas de poliuretano flexível (cm^{-1})
Tabela 12	Atribuições dos modos vibracionais observados no espectro de infravermelho das espumas

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** Reação de polimerização ou gelificação
- Figura 2** Reação de catálise das aminas
- Figura 3** Reação de expansão química
- Figura 4** Reação de formação de alofanato
- Figura 5** Reação de formação de biureto
- Figura 6** Fórmula estrutural dos isômeros do TDI
- Figura 7** Fórmula estrutural dos produtos principais de reação do TDI em espumas flexíveis de poliuretano
- Figura 8** Microfases das espumas flexíveis de poliuretano (Segmento rígido: poliuréia; Segmento flexível: cadeia carbônica do polioliol)
- Figura 9** Ligações de hidrogênio entre os domínios rígidos de poliuréia
- Figura 10** Morfologias das nanopartículas comumente usadas em nanocompósitos
- Figura 11** Fotografias do ensaio mecânico de Resistência à Compressão das espumas de poliuretano flexível
- Figura 12** Fotografias do ensaio mecânico de Determinação do Fator de Conforto das espumas de poliuretano flexível
- Figura 13** Fotografias dos pontos marcados na lâmina polida delgada de esteatito obtidas por microscopia ótica transmitida de luz polarizada sob nicóis cruzados e aumento de 100x
- Figura 14** Difratoograma do esteatito em pó
- Figura 15** Espectro Mössbauer da fase ferrosa do esteatito em pó a 80 K
- Figura 16** Espectro no Infravermelho do esteatito em pó
- Figura 17** Estrutura ideal do talco
- Figura 18** Imagem de uma amostra de talco obtida por microscopia eletrônica de varredura
- Figura 19** Estrutura ideal do clinocloro (à esquerda) e representação da camada de brucita octaédrica (à direita)
- Figura 20** Espectro Raman do esteatito em pó de 0 a 1500 cm^{-1}
- Figura 21** Análise térmica (TG/DTG e DTA) do esteatito em pó
- Figura 22** Fotografia da espuma do ensaio 9 com defeito de rachadura
- Figura 23** Imagens da espuma 5 obtidas por microscopia ótica transmitida de luz

- polarizada sob aumento de 25 x, (a) sem nicóis cruzados, (b) com nicóis cruzados
- Figura 24** Imagens da espuma 6 obtidas por microscopia ótica transmitida de luz polarizada sob aumento de 25 x, (a) sem nicóis cruzados, (b) com nicóis cruzados
- Figura 25** Imagens da espuma 7 obtidas por microscopia ótica transmitida de luz polarizada sob aumento de 25 x, (a) sem nicóis cruzados, (b) com nicóis cruzados
- Figura 26** Imagens da espuma 8 obtidas por microscopia ótica transmitida de luz polarizada sob aumento de 25 x, (a) sem nicóis cruzados, (b) com nicóis cruzados
- Figura 27** Imagens da espuma 15 obtidas por microscopia ótica transmitida de luz polarizada sob aumento de 25 x, (a) sem nicóis cruzados, (b) com nicóis cruzados
- Figura 28** Imagem geral das células da espuma 8 obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura sob aumento de 30x
- Figura 29** Imagem de um ponto de fratura do compósito esteatito/poliuretano obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura sob aumento de 300x (a) e 1800x (b)
- Figura 30** Espectro EDS da partícula mineral da figura 29
- Figura 31** Imagem da superfície lateral de um ponto de fratura do compósito esteatito/poliuretano obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura sob aumento de 1000x (a) e espectro EDS da partícula mineral (b)
- Figura 32** Análise térmica (TG/DTG e DTA) da espuma 12
- Figura 33** Dissociação das ligações uretana para os seus precursores
- Figura 34** Dissociação das ligações uretana para amina, olefina e gás carbônico
- Figura 35** Dissociação das ligações uretana para amina secundária
- Figura 36** Representação da reação hipotética entre o TDI e o mineral talco
- Figura 37** Espectro do esteatito em pó depois de reagido com Tolueno diisocianato à temperatura ambiente

1) INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. 1) RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA

O trabalho foi desenvolvido a pedido da empresa de mineração Pedras Congonhas Ltda., que extrai a rocha esteatito na Mina de Mostardas, em Nova Lima, MG, a fim de desenvolver novas aplicações tecnológicas para este minério. Atualmente, o esteatito é comercializado como agregado (brita) para a construção civil.

Optou-se em aplicar o esteatito como carga inorgânica em espumas flexíveis de poliuretano com base na experiência do grupo de pesquisa liderado pela Dra. Maria Irene Yoshida do departamento de química da UFMG. Este objetivo se baseia no fato de que a rocha esteatito é rica em talco, um mineral inerte, comumente usado pela indústria como carga para reforçar e melhorar as propriedades mecânicas de polímeros.

1. 2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. 2. 1) POLIURETANOS

1. 2. 1. 1) Histórico dos poliuretanos

Apesar de a tecnologia do poliuretano ser recente, a química da uretana data de 1849, quando Wurtz e Hoffmann divulgaram reações envolvendo um isocianato e um composto hidroxílico. Essas reações ficaram, por muito tempo, limitadas a experiências de laboratório até que em 1937, na Alemanha, o Dr. Otto Bayer e colaboradores deram início à indústria de poliuretanos, explorando o uso comercial dos isocianatos e começando a trabalhar no desenvolvimento de polímeros à base de poliésteres, que se tornariam competitivos com o nylon. Com o advento da II Guerra Mundial e a conseqüente carência de materiais de borracha, incentivou-se o desenvolvimento de produtos à base de uretana, para aplicações como fibras, cerdas, adesivos, revestimentos, elastômeros e espumas. Trabalhos intensivos realizados nos Estados Unidos e Inglaterra fizeram com que a tecnologia da uretana tornasse mundialmente conhecida. Foi durante a década de 1950 que se registrou o desenvolvimento comercial dos poliuretanos em espumas flexíveis; entre 1957 e 1958, o desenvolvimento da indústria de poliuretanos foi viabilizado através da introdução dos polióis poliésteres. No

Brasil, as primeiras fábricas de espuma flexível foram instaladas, na região sudeste, entre 1961 e 1965. Essas fábricas foram montadas com equipamentos trazidos da Europa e dependiam de matérias-primas importadas para o seu funcionamento (Pires, 2010). O mercado para poliuretanos, iniciado nos anos 1930, teve um crescimento de 10 milhões de toneladas, em 2000, para um consumo mundial da ordem de 13,6 milhões de toneladas, em 2005, com previsão de 16 milhões de toneladas, em 2010. Entre 2000 e 2005, a taxa média global anual de crescimento foi de 6,7%, com previsão de 4,2%, entre 2005 e 2010. Atualmente, os poliuretanos ocupam a sexta posição, com cerca de 5% do mercado dos plásticos mais vendidos no mundo, comprovando ser um dos produtos mais versáteis empregados pela indústria (Vilar, 2010).

As espumas flexíveis encontram ampla aplicação em colchões, estofados e assentos automotivos, correspondendo a 48 % do mercado de poliuretanos (Singh e Jain, 2009). Os semi-rígidos e rígidos são usados na indústria automotiva, no isolamento térmico de geladeiras, caminhões frigoríficos, na construção civil, em painéis divisórios, embalagens, esporte e lazer, o que corresponde a aproximadamente 28 % do mercado de poliuretanos (Singh e Jain, 2009). Além desses, a poliuretana é utilizada na fabricação de elastômeros, tintas e revestimentos, adesivos e impermeabilizantes, couros sintéticos, membranas e muitas aplicações biomédicas (Pavlicević *et al.*, 2010).

1. 2. 1. 2) Química dos poliuretanos flexíveis

A poliuretana é produzida pela reação de poliadição ou policondensação de um isocianato com um polioli. É um polímero que não contém unidade monomérica, mas que é formado predominantemente por ligações uretana (-HN-CO-O-). Também são colocados na formulação, outros reagentes, tais como: catalisadores, agentes de expansão, carga, retardantes de chama, entre outros (Mano, 1985). Poliuretanos flexíveis são formados por células abertas, tem alta permeabilidade aos gases, baixa densidade e limitada resistência mecânica. A deformação reversível e outros aspectos positivos, faz deste material polimérico o mais vendido do grupo dos poliuretanos (de Mello *et al.*, 2009).

Os compostos contendo hidroxilas são os mais importantes reagentes para os isocianatos, sendo normalmente chamados de polióis. Eles são adicionados em condições controladas aos isocianatos, formando ésteres do ácido carbâmico (Serves, 2007). A reação entre polióis e isocianatos é chamada de reação de polimerização ou

gelificação. Na figura 1, está representada uma reação geral de polimerização, de formação de uma ligação uretana:

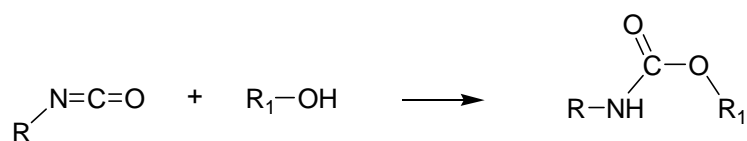


Figura 1: Reação de polimerização ou gelificação

Aminas primárias e secundárias, como são nucleofílicas, reagem com isocianatos, formando poliuréias. As aminas têm a função de catalisar e balancear as reações de polimerização e expansão. Na figura 2, está representada uma reação geral de catálise das aminas.

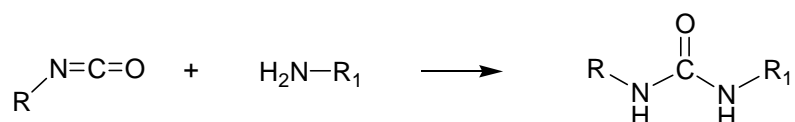


Figura 2: Reação de catálise das aminas

As duas reações anteriores são de grande importância para a polimerização, mas existe ainda uma terceira reação importante. Isocianatos reagem com água produzindo um ácido carbâmico que, por ter baixa estabilidade, dissocia-se em dióxido de carbono e a amina correspondente. Esta amina reage imediatamente com o isocianato presente no meio reacional formando uma uréia simétrica substituída (Serves, 2007). A reação entre o isocianato e a água denomina-se reação de expansão, uma vez que o CO₂ formado aumenta o volume do polímero. Em espumas de poliuretano flexível, o CO₂ é rapidamente substituído por ar, devido à espuma ter células abertas (Snow *et al.*, 2005). Na figura 3, está representada uma reação geral de expansão química.

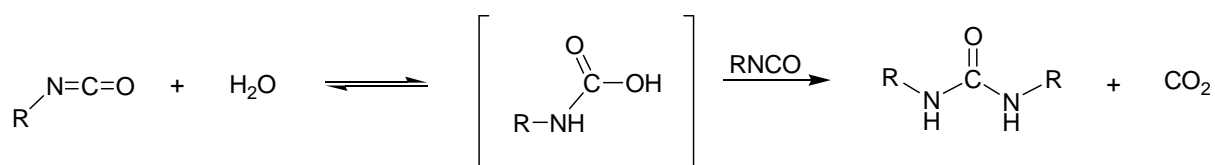


Figura 3: Reação de expansão química

Mais duas reações secundárias ocorrem para a formação de ligações cruzadas no polímero. O grupo uretana reage com o isocianato para formar alofanato (Maurer *et al.*, 2009). Na figura 4, está representada uma reação geral de formação de alofanato.

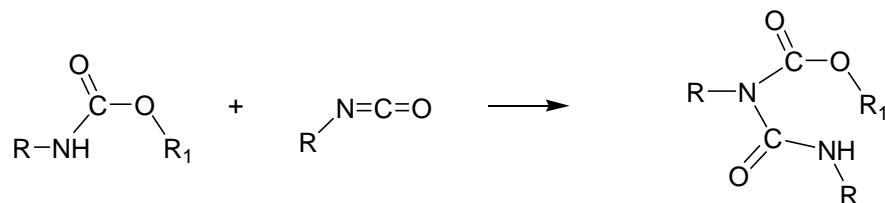


Figura 4: Reação de formação de alofanato

E a uréia substituída reage com o isocianato para formar biureto (Maurer *et al.*, 2009). Na figura 5, está representada uma reação geral de formação de biureto.

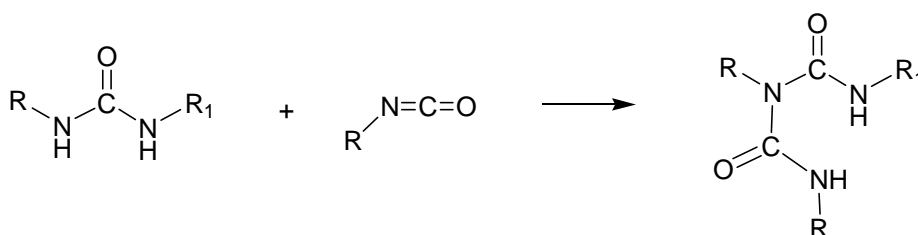


Figura 5: Reação de formação de biureto

O isocianato utilizado na produção de espumas flexíveis de poliuretano é o TDI (tolueno diisocianato). É uma mistura de 80 % do isômero 2,4-diisocianato de tolueno e 20 % do isômero 2,6-diisocianato de tolueno. Na figura 6, está representada a fórmula estrutural dos isômeros do TDI.

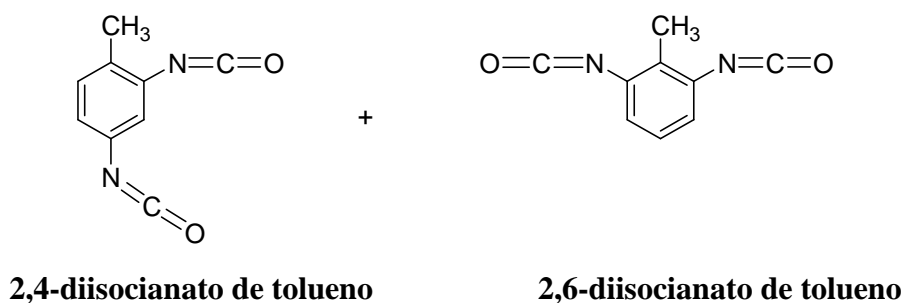


Figura 6: Fórmula estrutural dos isômeros do TDI

A ordem de reatividade dos grupos isocianatos é a seguinte: NCO_{para} do 2,4 TDI \gg 1°NCO do 2,6 TDI $>$ 2°NCO do 2,6 TDI $>$ NCO_{orto} do 2,4 TDI (Apostila Técnica Voranol). Portanto, os produtos preferenciais que deverão ser formados na reação do TDI comercial com o polioliol (uretana), com a água (uréia substituída), com a uretana (alofanato) e com a uréia substituída (biureto) estão representados na figura 7.

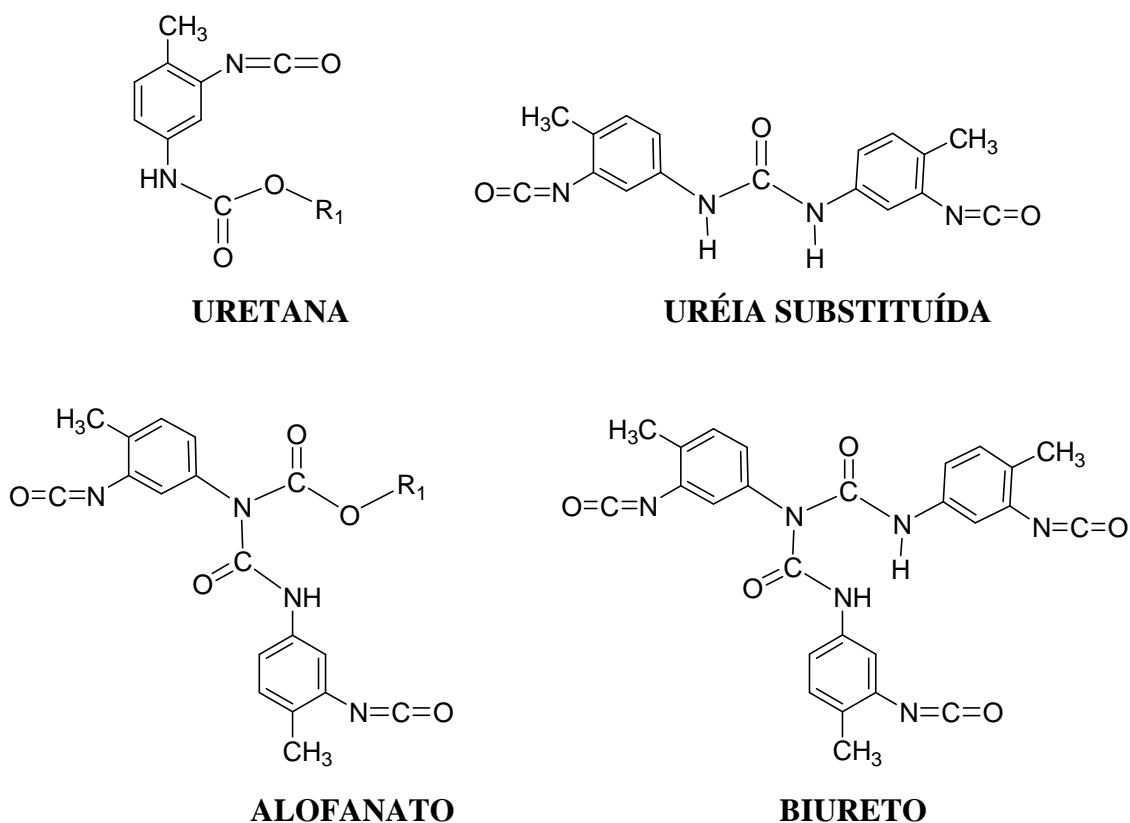
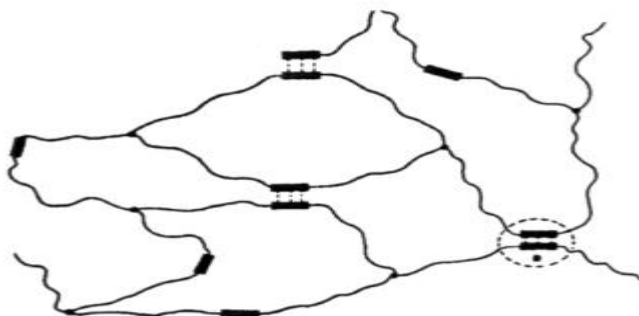


Figura 7: Fórmula estrutural dos produtos principais de reação do TDI em espumas flexíveis de poliuretano

Na produção de espumas ocorrem simultaneamente os processos físicos e os processos químicos de polimerização e formação de gás, que são acompanhados por aumento de temperatura e evolução complexa do perfil reológico (Snow *et al.*, 2005). Em questão de alguns minutos, uma mistura líquida de reagentes de baixa massa molar relativa, polimeriza-se formando um sólido, um material supramolecular formado por células e com uma morfologia de fases separadas (Wilkinson *et al.*, 2007).

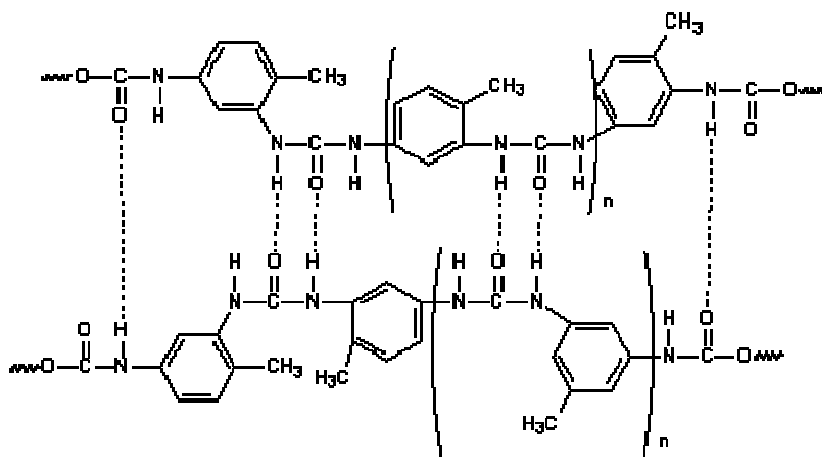
As espumas são compostas por uma fase sólida polimérica e por uma fase gasosa de ar (Maurer *et al.*, 2009). A fase sólida tem uma micro separação de fase heterogênea, frequentemente acompanhada por cristalização de segmentos duros ou rígidos e

segmentos macios ou flexíveis, devido à natureza polar das ligações uretana (Pavlicević *et al.*, 2010). Os domínios rígidos são formados por uréias substituídas e uretanas e os domínios flexíveis pela cadeia de poliéter ou poliéster do polioli (Pavlicević *et al.*, 2010; Bistrčić *et al.*, 2010; Maurer *et al.*, 2009). Na figura 8, está representada a micro separação de fases, e na figura 9, a ligação de hidrogênio entre os domínios rígidos de uréias substituídas.



Fonte: Vilar, 2010

Figura 8: Microfases das espumas flexíveis de poliuretano (segmento rígido: uréia substituída; segmento flexível: cadeia carbônica do polioli)



Fonte: Vilar, 2010

Figura 9: Ligações de hidrogênio entre os domínios rígidos de uréias substituídas

A micro separação de fases do sólido polimérico depende da estrutura química das cadeias poliméricas, da polaridade dos fragmentos estruturais, da fração de massa, massa molar, tamanho e cristalinidade dos segmentos rígidos e flexíveis (Bistrčić *et al.*, 2010; Pavlicević *et al.*, 2010). As condições de produção das espumas, como

temperatura, agitação, tipo de equipamento, também influenciam na micro separação de fases.

A heterogeneidade de fases afeta as propriedades físicas e mecânicas do poliuretano, como: dureza, módulo de elasticidade, resistência à abrasão, resistência ao rasgo, resistência à tração (Bistrici´c *et al.*, 2010; Pavlicevi´c *et al.*, 2010).

1. 2. 1. 3) Função dos reagentes e formulação de poliuretanos flexíveis

O termo polioliol é um nome abreviado para álcoois polifuncionais. Existem duas classes de polióis: polióis poliésteres e polióis poliéteres. Esta última classe representa mais de 90 % do polioliol usado na indústria. Um polioliol poliéter é quimicamente um álcool polifuncional contendo uma cadeia polimérica com ligações éter (C-O-C), obtido através de uma reação de polimerização de óxido de etileno ou óxido de propileno (Apostila Técnica Voranol). A quantidade de polioliol usada na formulação de espumas de poliuretano flexível é considerada como 100 % m/m. Todos os demais reagentes são calculados em % m/m baseados na quantidade de polioliol considerada como 100 % m/m.

Os dois isocianatos mais usados em espumas de poliuretano flexíveis são o TDI (tolueno diisocianato- mistura dos isômeros 2,4 e 2,6-diisocianato de tolueno) e o MDI (difenílmetano diisocianato). O primeiro é o principal isocianato usado na produção de espumas de poliuretano flexível. A quantidade de isocianato usada na formulação das espumas é chamada de índice de isocianato e considera-se que um índice igual a 100, refere-se à quantidade de isocianato adicionada, que reagirá estequiometricamente com o polioliol, a água e outros reagentes com hidrogênio ativo. Um índice de isocianato de 105, por exemplo, refere-se a um excesso de 5 % do isocianato.

Aminas terciárias são usadas como catalisadores das reações de expansão e polimerização. Sua função é balancear e controlar estas duas reações (Apostila Técnica Voranol).

O complexo organometálico bis-(2-etilhexanoato) de estanho (II) é bastante ativo na reação de polimerização. É um catalisador da reação de polimerização muito sensível a variações de quantidade. Pequenas mudanças nas concentrações desse catalisador pode provocar sérios danos físicos e mecânicos nas espumas de poliuretano flexível.

Os surfactantes são usados para estabilizar a massa líquida da espuma antes que a esponja elastomérica endureça. Para isso, os surfactantes devem reduzir a tensão superficial de equilíbrio do líquido, apresentar uma tensão superficial dinâmica dentro

de uma estreita faixa de valores e ter uma ampla superfície de baixa viscosidade (Snow *et al.*, 2005).

A água, os solventes orgânicos de baixo ponto de ebulição como o diclorometano, HFCs e CO₂ são usados como agentes de expansão. O teor deles influencia na densidade e dureza das espumas.

1. 2. 1. 4) Planejamento Experimental

Neste trabalho, foram preparadas espumas e compósitos de poliuretano flexível. Foram usados os reagentes poliálcool poliéter, tolueno diisocianato, catalisador de amina, catalisador de estanho, surfactante e água. Nos compósitos de poliuretano flexível, além destes reagentes foi adicionado o pó da rocha esteatito em substituição parcial ao poliálcool poliéter.

Para avaliar a influência da adição do esteatito às formulações tradicionais de espumas de poliuretano flexível, seria lógico, e muito comum em práticas de laboratório e industriais, alterar apenas a variável esteatito e manter constantes todas as outras variáveis (poliálcool poliéter, tolueno diisocianato, catalisador de amina, catalisador de estanho, surfactante e água). Porém, a maneira mais eficiente de realizar um experimento é utilizar uma abordagem científica denominada planejamento estatístico de experimentos. Nele, todas as variáveis são modificadas ao mesmo tempo, de forma cuidadosamente planejada, através de um planejamento experimental. A razão para isso é que as variáveis podem se influenciar mutuamente e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra (Neves *et al.*, 2002).

Em um planejamento experimental fatorial são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos (influências) de interação na resposta ou respostas. Se a combinação de k fatores (variáveis) é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de 2^k experimentos (Ferreira e Teófilo, 2006). No caso deste trabalho, o nível -1 se refere à concentração mínima e o nível +1 à concentração máxima do reagente (fator).

Os sinais para os efeitos de interação de 2ª ordem (entre duas variáveis) e de ordem superior entre todas as variáveis do planejamento, realizando todas as combinações possíveis, são obtidos pelo produto dos sinais originais das variáveis envolvidas. Desta maneira, é possível construir as colunas de sinais para todas as interações e, assim, elaborar a matriz de coeficientes de contraste (Ferreira e Teófilo, 2006). A tabela 1 é um

exemplo de matriz para um planejamento fatorial 2^3 (3 variáveis e 2 níveis para cada variável).

Tabela 1: Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2^3

Ensaio	Variáveis			Interações			
	X_1	X_2	X_3	X_{12}	X_{13}	X_{23}	X_{123}
1	-	-	-	+	+	+	-
2	+	-	-	-	-	+	+
3	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	-	+	-	-	-
5	-	-	+	+	-	-	+
6	+	-	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+

Onde: X_{12} , X_{13} e X_{23} são os efeitos de interação de 2ª ordem; X_{123} é o efeito de interação de 3ª ordem entre as variáveis 1, 2 e 3.

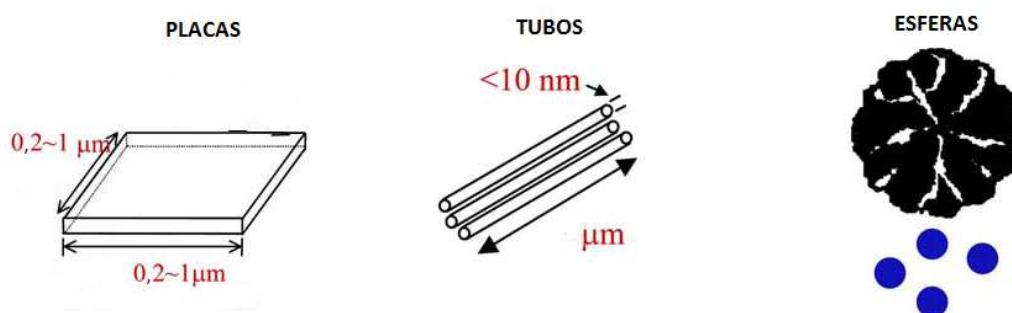
Como o planejamento fatorial completo necessita de 2^k ensaios para sua execução, quanto maior o número de fatores (variáveis) de estudo, maior é o número de experimentos. Se considerarmos (e observarmos) que os efeitos de altas ordens, principalmente para planejamentos com $k > 4$, são quase sempre não significativos, a realização de ensaios para se estimar tais efeitos de interação pode ser irrelevante. Desta maneira, com um número menor de experimentos, é possível obter informações daqueles efeitos mais importantes e retirar, na maioria das vezes, as mesmas conclusões caso fosse realizado um fatorial completo. Os planejamentos que apresentam estas características são conhecidos como planejamentos fatoriais fracionários (Ferreira e Teófilo, 2006).

1. 2. 2) COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Compósitos poliméricos são amplamente utilizados nos setores automotivo, aeroespacial, construção civil e indústrias eletrônicas, pois eles fornecem propriedades mecânicas e físicas melhores do que os polímeros puros, devido a sinergia entre os seus

componentes (Lee *et al.*, 2005; Pavlicević *et al.*, 2010). Partículas e fibras longas de tamanho micrométrico são as mais utilizadas em compósitos poliméricos tradicionais. Os nanocompósitos são uma nova classe de materiais, com propriedades superiores, quando comparados aos seus microcompósitos homólogos. A adição de uma pequena quantidade de nanopartículas pode melhorar significativamente uma variedade de propriedades sem modificar o peso do polímero.

Nanocompósitos, geralmente, referem-se a materiais compósitos em que a fase de enchimento ou carga tem dimensões nanométricas (Lee *et al.*, 2005). Em geral, eles incluem a utilização de três tipos de nanopartículas: placas planas, nanotubos e nanoesferas, conforme figura 10. Como exemplo, podemos citar os argilominerais na forma de placas, os nanotubos de carbono e as nanoesferas de sílica, metálicas e cerâmicas.



Fonte: Lee *et al.*, 2005

Figura 10: Morfologias das nanopartículas comumente usadas em nanocompósitos

Nanocompósitos de sílica com polímeros entre as camadas têm atraído considerável interesse científico e comercial nos últimos anos. O principal motivo para isso é o potencial para a melhoria significativa das propriedades mecânicas e físicas, combinado com a redução da permeabilidade e da inflamabilidade, diminuição dos coeficientes de expansão térmica, melhora nas propriedades de adesão, resistência à corrosão, resultante da incorporação de apenas alguns por cento em massa (% m/m) de uma carga lamelar nanométrica ao polímero (Wilkinson *et al.*, 2007; Bistricić *et al.*, 2010). O principal representante mineral dessa classe de compósitos é a montmorilonita, em razão da grande área superficial e estabilidade.

A utilização de cargas aumenta a resistência e dá à espuma uma aparência de melhor qualidade comercial (Borrelly, 2002). Cargas particuladas ou fibrosas são usadas nos

poliuretanos, para reduzir o custo, e aumentar a dureza e estabilidade térmica. Também podem atuar como retardantes de chama, diminuir a absorção de água em espumas, e agir como abridores de células. Materiais sólidos inorgânicos usados como cargas em formulações de espuma incluem: carbonatos, sulfato de bário, sulfato de cálcio, sílicas, fibras de vidro, alumina hidratada e talco (de Mello *et al.*, 2009; Vilar, 2010).

1. 2. 3) TALCO E ESTEATITO

O talco é amplamente utilizado como carga na indústria de papéis, tintas, cosméticos, farmacêutica, refratários, cerâmicas, polímeros, pesticidas, lubrificantes, indústria de alimentos e prevenção de acidentes, devido as suas propriedades: baixa dureza, brancura, baixa condutividade elétrica e térmica, resistência química e adsorção de substâncias orgânicas (Pérez-Maqueda *et al.*, 2005; Kagawa *et al.*, 2006; Nkoumbou *et al.*, 2008; Dellisanti *et al.*, 2009). O talco é também usado como carga em compósitos, a fim de melhorar as características mecânicas do composto, aumentando a nucleação do polímero e a estabilidade dimensional do produto final (Dellisanti *et al.*, 2009).

O minério de talco é uma associação do talco com outros minerais: cloritas, carbonatos e anfíbolios. É extraído de rochas ricas em talco, como o esteatito. A maioria dos depósitos comerciais brasileiros de talco está associada a calcários dolomíticos metamorfisados, sob a forma de lentes ou bolsões, ou a rochas básicas/ultrabásicas, principalmente nas bordas dos maciços, formando auréolas, algumas vezes com zonas bem definidas de mineralização (Brasil, Ministério de Minas e Energia, 2010). Em Nova Lima, Minas Gerais, existe oficialmente a maior reserva (1997) de esteatito do País, totalizando cerca de 60 milhões de toneladas, entre reservas medida e indicada, associadas a reservas de serpentinito, sendo que a lavra nesta área é realizada apenas para este outro bem mineral, visando sua utilização como matéria-prima para a siderurgia (Ministério de Minas e Energia, 2010).

Esteatito ou pedra-sabão é uma rocha rica em talco proveniente do metamorfismo hidrotermal de rochas calcárias magnesianas ou rochas ígneas básicas e ultrabásicas, principalmente dunitos e piroxenitos (Torres, 2007).

Neste trabalho, propôs-se a utilização do pó da rocha esteatito de Nova Lima, MG, como carga inorgânica, substituindo-se parcialmente o polioliol na produção de espumas de poliuretano flexível, a fim de diminuir os custos e melhorar as propriedades mecânicas do polímero. Espera-se também reduzir o impacto ambiental da produção de

poliuretanos, uma vez que 80 a 90 % da produção são originadas de polióis do tipo poliéter derivados do petróleo (de Mello *et al.*, 2009).

1. 3) OBJETIVOS

- Caracterizar química e mineralogicamente a rocha esteatito da Mina de Mostardas, Nova Lima, MG.
- Avaliar algumas propriedades mecânicas e a morfologia das espumas e dos compósitos de poliuretano flexível.
- Determinar a influência da formulação nas propriedades físicas e mecânicas das espumas e dos compósitos de poliuretano flexível através de planejamento experimental fatorial.
- Avaliar o comportamento térmico das espumas e dos compósitos de poliuretano flexível.
- Estudar a interação química entre o esteatito e a matriz polimérica (poliuretano flexível).

2) PARTE EXPERIMENTAL

2.1) MATERIAIS E REAGENTES

Para a produção das espumas flexíveis de poliuretano usaram-se: Polioli poliéter *Voranol 4730 Dow Química* (copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno), Tolueno diisocianato *Voranate T 80 Dow Química* (mistura 80/20 dos isômeros 2,4-diisocianato de tolueno e 2,6-diisocianato de tolueno, respectivamente), Catalisador de amina *Aricat AA 805 Arinos Química* (mistura de N, N-dietiletanoamina e 2,2'-oxidietanol), Catalisador de estanho *Liocat 29 Miracema-Nuodex* (bis-(2-etilhexanoato) de estanho (II)), Surfactante *Niax L-540 GE Silicones* (composição protegida por patente) e Agente de expansão (água destilada).

2.2) PROCEDIMENTOS

2. 2. 1) CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DA ROCHA ESTEATITO

2. 2. 1. 1) Microscopia Ótica Transmitida de Luz polarizada

Foi preparada uma lâmina polida delgada da rocha esteatito no Laboratório de Laminação do Departamento de Geologia da UFMG. A lâmina foi analisada no microscópico petrográfico da marca Carl Zeiss modelo Axioskop 40 do Departamento de Geologia da UFMG. Todos os minerais observados no microscópio sob aumento de 100x (10x objetiva e 10x da ocular) foram marcados na lâmina com auxílio de uma caneta de ponta 0,05 mm, e em seguida fotografados com um aumento de 4,5 x da câmera fotográfica digital Canon. A interpretação da mineralogia da lâmina foi feita pelo Professor Dr. Antônio Wilson Romano do Departamento de Geologia da UFMG.

2. 2. 1. 2) Microsonda eletrônica

No Laboratório de Microanálise do Departamento de Física da UFMG, a lâmina polida delgada foi recoberta com carbono. Cada ponto marcado na mesma foi observado por elétrons retroespalhados e feita uma microanálise quantitativa do teor de óxidos destes minerais pela microsonda eletrônica da marca Jeol modelo JXA-8900R utilizando a sonda WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry). Foram usados como padrões: jadeíta, microclina, rodonita, MgO, dolomita, magnetita, Al₂O₃, rutilo, pentlandita, quartzo e Cr₂O₃.

2. 2. 1. 3) Difração de raios X

A análise foi realizada no Laboratório de Raios X do Departamento de Química da UFMG com um difratômetro Siemens D-5000 no intervalo (2θ) entre 5 a 70°, incremento de 0,01 graus 2θ CuK $\alpha = 1,54051 \text{ \AA}$, spinning de 60 rpm para prevenir orientação preferencial, e constante de tempo de 10 s por incremento. O padrão de difração foi refinado pelo método de Rietveld.

2. 2. 1. 4) Espectroscopia Mössbauer

As medidas Mössbauer a 80K foram feitas no Laboratório de Física Aplicada do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Mössbauer, operando em modo convencional de aceleração constante usando fonte radioativa de ⁵⁷Co em matriz de Rh. Os valores de deslocamento isomérico foram expressos em relação ao Fe natural.

2. 2. 1. 5) Espectroscopia no Infravermelho

O pó da rocha esteatito foi analisado em pastilhas de KBr por um aparelho Perkin-Elmer Spectrum RX FT-IR do Laboratório de Infravermelho do Departamento de Química da UFMG na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com 64 varreduras e 4 cm⁻¹ de resolução.

2. 2. 1. 6) Espectroscopia Raman

O pó da rocha esteatito foi analisado no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG por um aparelho Jobin Ivon/Horiba LABRAM-HR 800, equipado com um laser He-Ne de 632,8 nm, com 6 mW de potência, detector CCD (Charge-Coupled Device) resfriado a nitrogênio líquido e microscópio Olympus BX-41 com objetiva de aumento de 100x.

Foram feitas 10 aquisições, cujo tempo variou de 10 a 30 s para cada aquisição.

2. 2. 1. 7) Análise Térmica

A termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química da UFMG no equipamento DTG-60 Shimadzu, na faixa de temperatura entre ambiente a 900 °C, sob razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de ar de 100 mL min⁻¹. O programa TA 60 foi usado para determinar as temperaturas e os calores envolvidos nos eventos térmicos.

2. 2. 1. 8) Umidade

Foi pesada uma massa de 2 g do esteatito em pó em uma placa de Petri, na qual foi colocada em estufa a 105 °C até permanecer com a massa constante. Por fim, a placa de Petri com o esteatito secado é retirada da estufa e colocada no dessecador para ser resfriada e pesada.

2. 2. 2) PREPARO DO ESTEATITO COMO CARGA

Foi coletada uma amostra da rocha esteatito na Mina de Mostardas, Nova Lima/MG, que foi posteriormente moída por 5 min, em moinho vibratório de argolas, no departamento de química da UFMG e peneirada a seco por agitação mecânica durante 12 h. A totalidade da amostra apresentou tamanho menor que 80 Mesh (< 224 µm).

2. 2. 3) SÍNTESE DAS ESPUMAS DE POLIURETANO FLEXÍVEL

Em um copo plástico descartável de polipropileno de 300 mL, foram adicionados: água destilada, surfactante, catalisador de amina e poliol. Agitou-se a 2000 rpm por 1 minuto, através de um agitador mecânico. Adicionou-se o esteatito e agitou-se por 1 min. Adicionou-se o catalisador de estanho, agitando-se novamente por mais 30 segundos. Adicionou-se o tolueno diisocianato, agitando-se por mais 6 segundos e transferiu-se a mistura para uma caixa cúbica de madeira de 10 cm de aresta (molde). Depois de 24 h, as espumas foram retiradas dos moldes e armazenadas sob abrigo do sol, do vento e da umidade, por no mínimo três dias, para a cura das mesmas.

Foram sintetizadas 19 espumas de poliuretano flexível, cuja formulação variou de acordo com um planejamento fatorial fracionário do tipo 2_v^{5-1} , com cinco fatores (variáveis) e dois níveis (baixo: -1 / concentração mínima; alto: +1 / concentração máxima) e triplicata no ponto central (0 / concentração média), através da geratriz ou relação geradora I= 12345 (Neto *et al.*, 2010). As variáveis e os níveis selecionados para o planejamento, bem como as formulações de cada ensaio estão discriminadas nas tabelas 4 e 5 no item 3.2.

2. 2. 4) CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DAS ESPUMAS DE POLIURETANO FLEXÍVEL

2. 2. 4. 1) *Volume*

O volume das espumas foi obtido determinando-se as suas dimensões médias (comprimento, largura e altura) com auxílio de uma trena, segundo a norma brasileira NBR 9429:2003.

2. 2. 4. 2) *Densidade Aparente*

A densidade aparente das espumas foi obtida pela relação entre a massa e o volume das amostras cortadas em serra de fita elétrica na forma de um cubo com 8,5 cm de comprimento e 8,5 cm de largura. A altura variou entre as espumas de acordo com a formulação. Seguiu-se a norma brasileira NBR 8537:2003.

2. 2. 4. 3) Resistência à compressão

A resistência à compressão das espumas foi determinada no Laboratório de Polímeros e Compósitos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG em uma máquina de ensaio universal EMIC DL-3000, segundo a norma brasileira NBR 8910:2003. Na figura 11 estão presentes as fotografias deste ensaio mecânico.

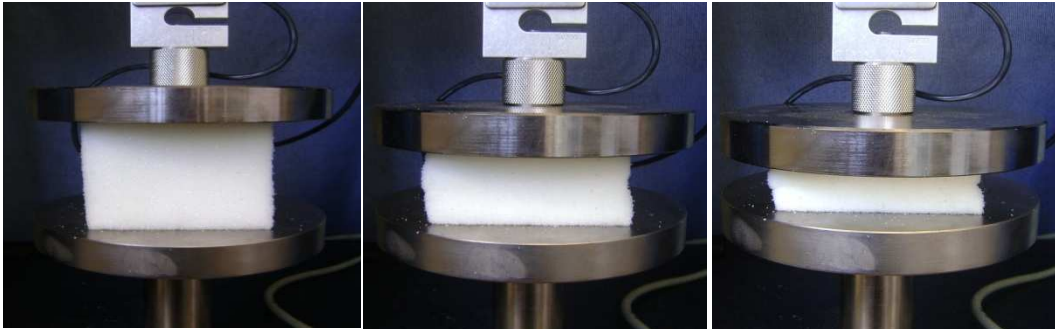


Figura 11: Fotografias do ensaio mecânico de Resistência à Compressão das espumas de poliuretano flexível

2. 2. 4. 4) Fator de Conforto

O fator de conforto das espumas foi determinado no Laboratório de Polímeros e Compósitos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG em uma máquina de ensaio universal EMIC DL-3000, segundo a norma brasileira NBR 9176:2003. O tamanho do disco de indentação foi corretamente adaptado para corpos de prova de 8,5 cm de comprimento e 8,5 cm de largura, uma vez que a norma descreve o procedimento para corpos de prova de 38 cm de comprimento e 38 cm de largura.

Fator de conforto é a propriedade que mede o conforto das espumas. Ela corresponde à razão entre a força necessária para um disco de indentação comprimir a amostra a 65 % da sua espessura original e a força necessária para um disco de indentação comprimir a amostra a 25 % da sua espessura original. Na figura 12 estão presentes as fotografias deste ensaio mecânico.

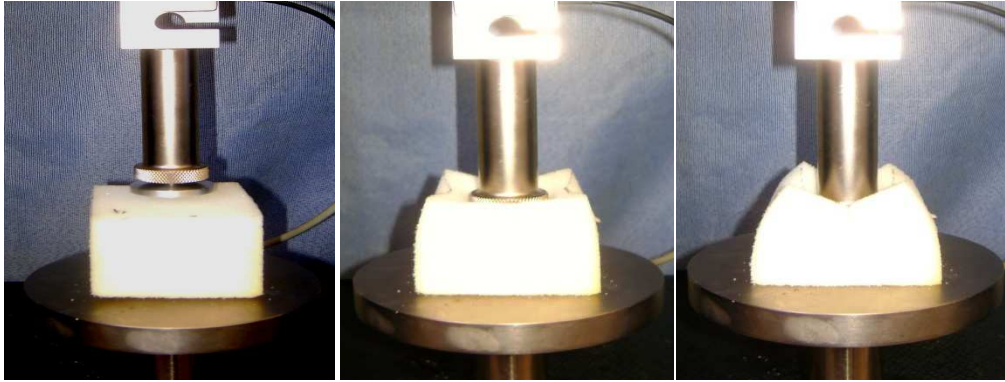


Figura 12: Fotografias do ensaio mecânico de Determinação do Fator de Conforto das espumas de poliuretano flexível

2. 2. 5) CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS ESPUMAS DE POLIURETANO FLEXÍVEL

2. 2. 5. 1) Microscopia Ótica Transmitida de Luz Polarizada

As espumas foram cortadas em fatias de 1 mm de espessura, com auxílio de uma tesoura e fixadas em uma lâmina de vidro com fita adesiva. Dessa forma, foram visualizadas no microscópio petrográfico da marca Carl Zeiss modelo Axioskop 40 do Departamento de Geologia da UFMG, sob aumento de 25x (2,5x da objetiva e 10x da ocular) e fotografadas por uma câmera fotográfica digital Canon sob aumento de 4x. As imagens foram obtidas sem e com nicóis (polarizadores) cruzados.

2. 2. 5. 2) Microscopia Eletrônica de Varredura

No Centro de Microscopia da UFMG, foi obtido um cubo de espuma de 1 cm de aresta com auxílio de um bisturi e metalizado com ouro para a condução de elétrons. Em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6360LV, operando em alto vácuo, foram obtidas imagens por elétrons retroespalhados das superfícies de fratura do polímero. A identificação da fase mineral ou polimérica foi realizada por uma sonda EDS (Energy Dispersive Spectrometry).

2. 2. 6) CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS ESPUMAS DE POLIURETANO FLEXÍVEL

2. 2. 6. 1) Análise Térmica

Foram realizadas a termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) das espumas trituradas no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química da UFMG no equipamento DTG-60 Shimadzu, na faixa de temperatura entre ambiente a 650 °C, sob razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de ar de 100 mL min⁻¹. O programa TA 60 foi usado para determinar as temperaturas e os calores envolvidos nos eventos térmicos.

2. 2. 6. 2) Espectroscopia no Infravermelho

Foram cortadas fatias de espuma de 2 mm de espessura e analisadas sob a configuração ATR (Attenuated Total Reflectance) em um aparelho Perkin-Elmer Spectrum RX FT-IR do Laboratório de Infravermelho do Departamento de Química da UFMG na região de 4000 a 600 cm⁻¹, com 64 varreduras e 4 cm⁻¹ de resolução.

2. 2. 6. 3) Interação química entre a rocha esteatito e poliuretano flexível

Foram adicionados 10,0 g do esteatito em pó em um copo plástico de polipropileno de 500 mL e 100 mL de tolueno diisocianato *Voranate T 80 Dow Química* (mistura 80/20 dos isômeros 2,4-diisocianato de tolueno e 2,6-diisocianato de tolueno, respectivamente) e colocados sob agitação mecânica por 30 min à temperatura ambiente, a fim de verificar a reatividade do grupo isocianato com o grupo hidroxila do mineral. Posteriormente, o pó do esteatito foi filtrado em papel de filtro sob vácuo, lavado com acetona para extrair o isocianato não reagido, e secado sob vácuo para retirar a acetona. Finalmente, o esteatito foi analisado por espectroscopia no infravermelho em um aparelho Perkin-Elmer Spectrum RX FT-IR do Laboratório de Infravermelho do Departamento de Química da UFMG na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com 64 varreduras e 4 cm⁻¹ de resolução.

3) RESULTADOS E DISCUSSÕES

3. 1) CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DA ROCHA ESTEATITO

3. 1. 1) *Microscopia Ótica Transmitida de Luz polarizada*

Na figura 13 estão apresentadas as fotografias dos pontos marcados na lâmina polida delgada do esteatito obtidas no microscópio ótico de luz polarizada.

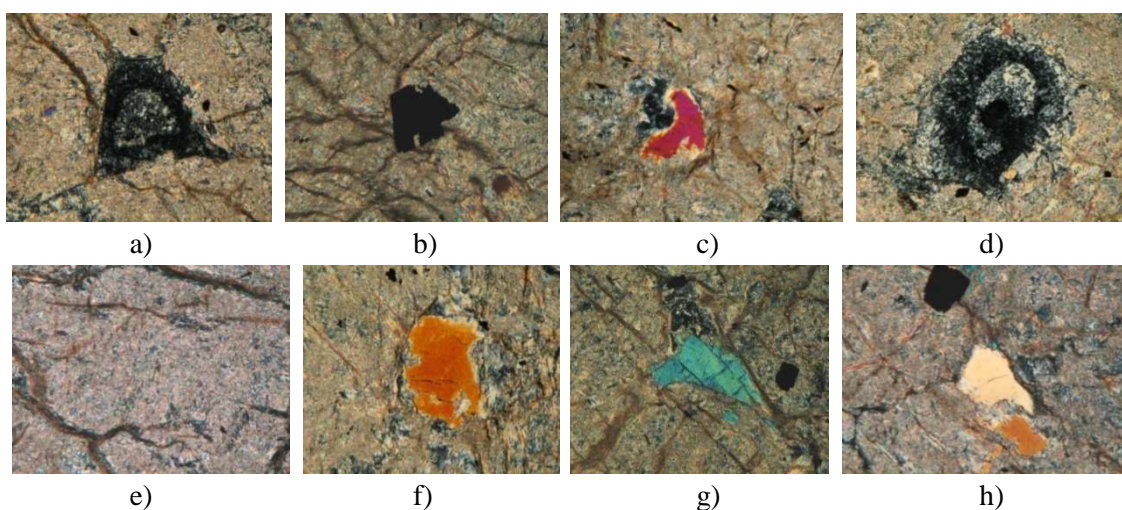


Figura 13: Fotografias dos pontos marcados na lâmina polida delgada de esteatito obtidas por microscopia ótica transmitida de luz polarizada sob nicóis cruzados e aumento de 100x

Visualizando-se a lâmina polida delgada de esteatito por microscopia ótica transmitida de luz polarizada, interpreta-se através das propriedades óticas dos minerais, que a rocha é fraturada e um pouco deformada, de granulação grossa com textura granular fina, preservando ainda a forma dos minerais primários (cristais idiomórficos à hipidiomórficos). Ela é composta de minerais secundários como os anfibólios (letras c, f, g e h da figura 13, os pontos centrais coloridos), minerais opacos (ponto preto central da letra b, e pontos pretos das letras g e h da figura 13), e por uma massa predominante de talco microcristalino (letra e da figura 13) e outras cloritas (pontos escuros centrais das letras a e d da figura 13). A facilidade em riscar a rocha é uma evidência da predominância de talco na rocha. Encontram-se ainda alguns grãos residuais de

piroxênio, que não foram alterados. Portanto, a rocha é um esteatito originado de um peridotito.

3. 1. 2) *Microsonda eletrônica*

A microanálise quantitativa dos pontos selecionados na lâmina polida delgada de esteatito determinou o teor de óxidos dos minerais. Na tabela 2 estão apresentados os resultados de microanálise do esteatito.

Tabela 2: Teor de óxidos dos minerais por microsonda eletrônica (%)

Posição	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	MgO	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	NiO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Total
PONTO A-1	0,01	0,02	0,12	30,44	0,02	10,66	10,73	0,02	0,06	36,00	0,36	88,43
PONTO A-2	0,00	0,01	0,10	30,19	0,01	10,41	8,67	0,00	0,07	38,21	0,50	88,18
PONTO A-3	0,02	0,03	0,05	29,60	0,03	8,42	9,61	0,01	0,11	37,13	0,37	85,37
PONTO B-1	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	95,40	0,02	0,08	0,06	0,15	0,91	96,66
PONTO B-2	0,00	0,00	0,08	4,16	1,05	88,73	0,07	0,06	0,03	6,75	0,75	101,67
PONTO C-1	0,76	0,13	0,08	20,75	12,04	3,23	4,43	1,33	0,06	52,85	1,49	97,13
PONTO C-2	0,44	0,07	0,06	21,65	11,71	4,07	3,78	0,56	0,03	53,73	1,22	97,32
PONTO D-1	0,16	0,02	0,04	29,92	0,03	5,85	6,81	0,09	0,04	48,11	0,50	91,58
PONTO D-2	0,01	0,00	0,08	30,71	0,03	9,58	11,30	0,00	0,11	34,47	0,29	86,56
PONTO E-1	0,01	0,01	0,06	29,83	0,04	5,91	3,30	0,01	0,08	52,33	0,64	92,23
PONTO E-2	0,02	0,03	0,12	30,10	0,01	7,26	4,50	0,00	0,11	47,49	0,92	90,56
PONTO E-3	0,07	0,03	0,15	24,29	8,49	5,10	0,48	0,02	0,03	57,65	0,09	96,39
PONTO E-4	0,06	0,01	0,22	22,66	11,18	4,98	0,14	0,01	0,00	57,91	0,08	97,25
PONTO F-1	0,75	0,11	0,05	19,98	11,92	3,47	4,04	1,09	0,11	50,77	1,54	93,81
PONTO F-2	0,72	0,12	0,06	20,82	12,23	3,48	4,16	1,15	0,11	53,04	1,51	97,39
PONTO G-1	0,56	0,12	0,07	21,07	12,22	4,25	3,70	1,00	0,07	53,27	0,72	97,04
PONTO G-2	0,56	0,09	0,04	21,12	12,04	3,48	4,09	0,70	0,10	52,43	1,62	96,27
PONTO H-1	0,58	0,14	0,05	21,00	12,24	3,45	4,07	0,90	0,10	53,48	1,45	97,44
PONTO H-2	0,92	0,19	0,09	20,26	12,10	3,53	5,17	1,04	0,10	52,11	1,71	97,22

A interpretação da tabela 2 somada à observação por microscopia ótica transmitida de luz polarizada, sugere que os pontos A e D da lâmina de esteatito, letras a e d da figura 13, são preenchidos pelo mineral clinocloro Mg₅Al₂Si₃O₁₀(OH)₈ (Zanazzi *et al.*, 2009). Os pontos C, F, G e H, letras c, f, g e h da figura 13, são preenchidos pelo mineral actinolita Ca₂(Mg,Fe)₅Si₈O₂₂(OH)₂ (Gopal *et al.*, 2004). O ponto B, letra b da figura 13, é preenchido por um óxido de ferro Fe_xO_y. Os pontos E 1 e E 2 da tabela 2, letra e da figura 13, a massa predominante da lâmina, são preenchidos por talco

$Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ (Zhang *et al.*, 2006). Os pontos E 3 e E 4 da tabela 2, que são os veios escuros da letra e da figura 13, são preenchidos por tremolita $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ (Belluso *et al.*, 2008). Em esteatitos é comum encontrar o mineral dolomita (carbonato de cálcio e magnésio) (Torres, 2007), porém a microanálise sugere que os íons Ca^{2+} durante o processo metamórfico cristalizaram-se na forma dos anfibólios, actinolita e tremolita, devido à alta atividade de sílica e óxido de magnésio.

3. 1. 3) Difração de raios X

Na figura 14 está apresentado o difratograma do esteatito em pó.

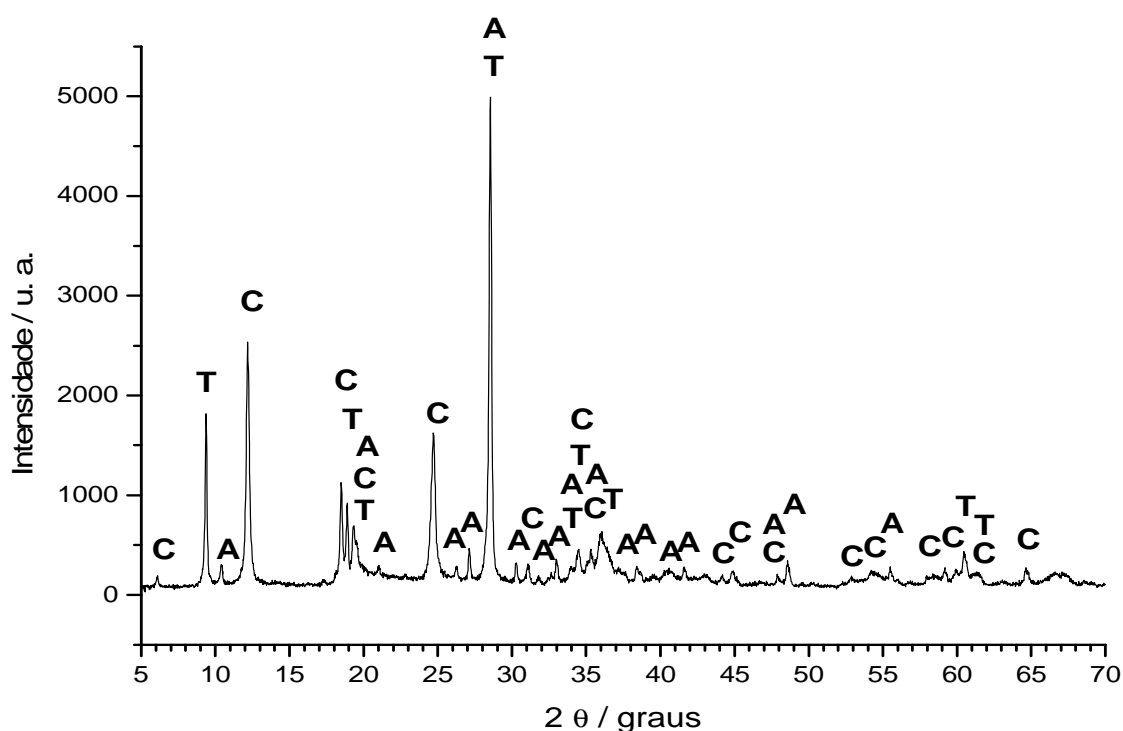
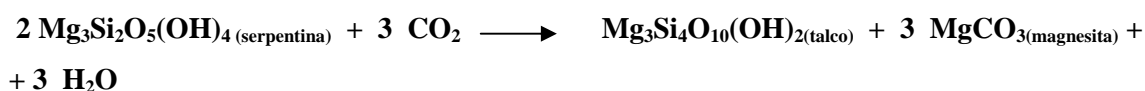


Figura 14: Difratograma do esteatito em pó. A letra A corresponde aos picos atribuídos ao mineral actinolita. A letra C corresponde aos picos atribuídos ao mineral clinoclóro. A letra T corresponde aos picos atribuídos ao mineral talco.

O difratograma do esteatito apresentou os picos em: 9,4°, 12,2°, 18,5°, 18,9°, 19,3°, 19,6°, 24,7°, 27,1°, 28,5°, 30,3°, 31,0°, 33,0°, 34,4°, 35,3°, 35,9°, 48,6°, 55,5°, 59,2°, 60,5° (figura 14). As identificações destes picos através dos programas Match[®] e Search Match[®], permitem-nos concluir que a rocha tem os minerais talco, clinoclóro e actinolita. A difração de raios X não foi capaz de detectar outros minerais encontrados nas análises microscópicas como o óxido de ferro e a tremolita, seja pela superposição

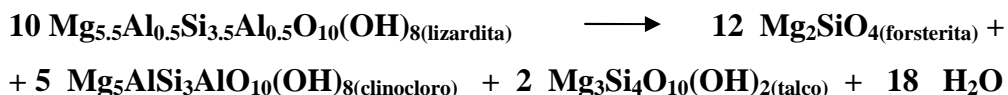
de picos das fases minerais, ou seja, pela baixa concentração do mineral na rocha. Além disso, o refinamento do padrão de difração pelo método de Rietveld, não pode definir com exatidão a composição mineralógica da rocha, uma vez que as fases talco e clinocloro têm uma forte superposição de picos, assim, os cálculos tornam-se irreprodutíveis.

Como o esteatito analisado é encontrado ao lado de um corpo de serpentinito, uma das possíveis paragêneses do talco poderia se dar pela reação a seguir (Deer *et al.*, 1992):

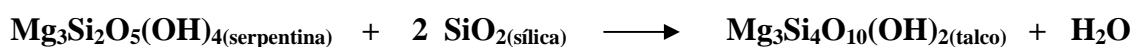


A ausência da magnesita em teores significativos na rocha, poderia ser interpretada como sua decomposição durante o processo metamórfico em regimes de alta pressão e temperatura. A 300 °C e sob pressão de 1 bar de CO₂ a calcinação do carbonato de magnésio é favorecida (IPCC 2005). Por outro lado, o talco predomina na rocha, pois é estável a altas temperaturas, decompondo-se acima de 800 °C (Deer *et al.*, 1992).

De acordo com a pressão e temperatura da transformação metamórfica, a lizardita (serpentina) pode ser transformada pela reação abaixo (Dódonny & Buseck, 2004):



Outra hipótese é a reação abaixo (Moore & Rymer, 2007):



O ambiente metamórfico rico em Al e Ca durante a paragênese do talco explica a formação de clorita (clinocloro) e anfibólio (actinolita) encontrados na rocha (Deer *et al.*, 1992). Muitos petrologistas acham que o Ca é liberado do piroxênio, durante a serpentinização do peridotito (Frost *et al.*, 2008).

3. 1. 4) Espectroscopia Mössbauer

Na figura 15 está apresentado o espectro Mössbauer do esteatito em pó, a 80 K.

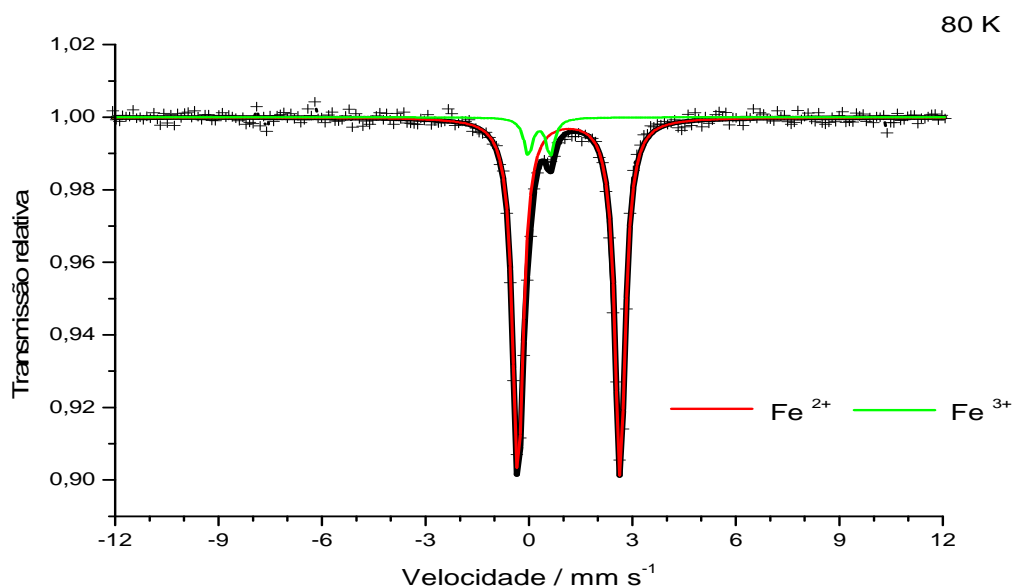


Figura 15: Espectro Mössbauer da fase ferrosa do esteatito em pó, a 80 K

Tabela 3: Parâmetros hiperfinos do esteatito em pó a 80 K

Atribuições	δ (mm s ⁻¹) ($\pm 0,05$)	Δ (mm s ⁻¹) ($\pm 0,05$)	H_{hf} (T) ($\pm 0,2$)	Γ (mm s ⁻¹) ($\pm 0,02$)	AR (%) (± 1)
Fe ²⁺	1,26	2,95	-	0,35	93
Fe ³⁺	0,40	0,63	-	0,31	7

onde: δ = deslocamento isomérico relativo ao α Fe; Δ = desdobramento quadrupolar; H_{hf} = campo hiperfino; Γ = largura de linha; AR = área subspectral relativa

O espectro Mössbauer do esteatito mostra um duplete de Fe²⁺ octaédrico com desdobramento quadrupolar de 2,95 mm s⁻¹ e deslocamento isomérico de 1,26 mm s⁻¹, assim como um duplete de Fe³⁺ octaédrico com desdobramento quadrupolar de 0,63 mm s⁻¹ e deslocamento isomérico de 0,40 mm s⁻¹. (Ferrage *et al.*, 2003; Blaauw, *et al.*, 1980; de Jesus Filho *et al.*, 1991; Martin & Micoud, 1999; Aramu *et al.*, 1989). Esses dupletos são atribuídos às fases principais do esteatito, talco e clinocloro, identificadas

na difração de raios X. O espectro a 80 K tem resolução para diferenciar as contribuições dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , mas não permite atribuir a localização desses íons na fase clinocloro ou talco. O ambiente químico do Fe é similar em ambas as fases.

A espectroscopia Mössbauer da fase ferruginosa, assim como a difração de raios X do esteatito, não foi capaz de detectar os óxidos de ferro observados nas técnicas microscópicas (microscopia ótica transmitida de luz polarizada e microsonda eletrônica), reforçando a hipótese que os óxidos de ferro estão presentes em baixa concentração na amostra analisada da rocha.

3. 1. 5) Espectroscopia no Infravermelho

Na figura 16 está apresentado o espectro vibracional no infravermelho do esteatito em pó.

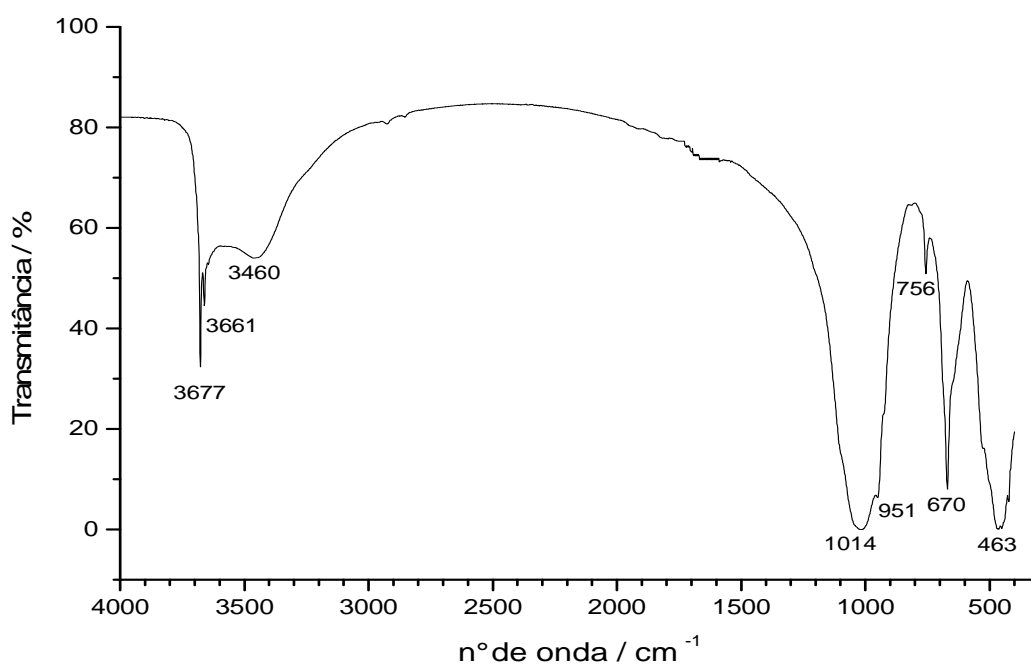
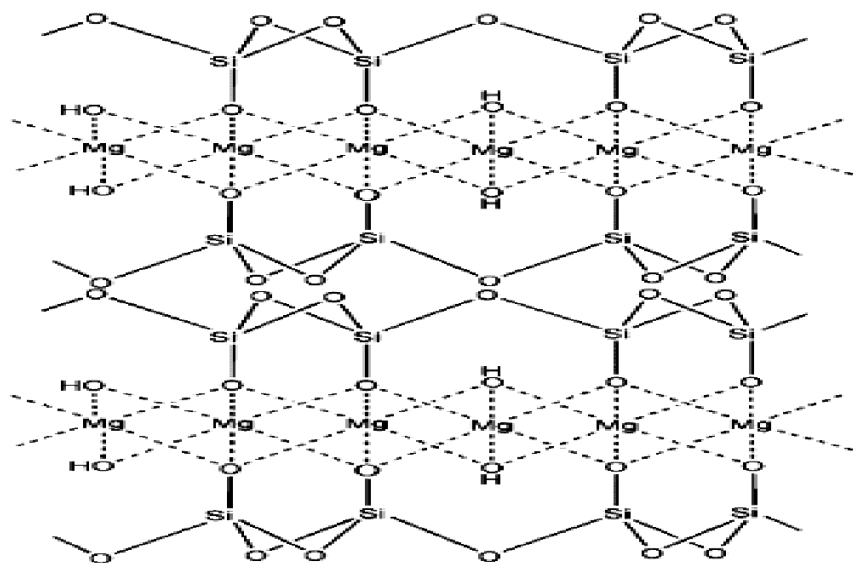


Figura 16: Espectro no Infravermelho do esteatito em pó

Analisando o espectro no infravermelho do esteatito, observam-se que as bandas encontradas correspondem principalmente aos modos vibracionais do mineral talco, o que indica que ele é o mineral em maior concentração na rocha. Essa conclusão pode ser suportada pela presença das duas bandas muito finas em 3677 cm^{-1} e 3661 cm^{-1} relacionadas ao estiramento OH do talco. O alargamento da banda em 1014 cm^{-1} e ombro observado em 951 cm^{-1} é um indicativo da presença também de clinocloro, pois

a banda em 951 cm^{-1} é de alta intensidade do clinocloro, não observada para o talco (Smolander *et al.*, 1989, Rao *et al.*, 2004). A banda em 756 cm^{-1} pode ser um indicativo da presença de actinolita, relacionada ao modo de estiramento simétrico Si-O-Si (Gopal *et al.*; 2004).

O talco é um filossilicato trioctaédrico, ou seja, cada grupo hidroxila está ligado a três cátions octaédricos. De acordo com a natureza desses cátions, observam-se frequências diferentes para a banda de estiramento OH. A banda encontrada no espectro em 3677 cm^{-1} é atribuída ao modo $\nu\text{Mg}_3\text{O-H}$ (Petit *et al.*, 2004). A banda em 3661 cm^{-1} é atribuída ao modo $\nu\text{Mg}_2\text{FeO-H}$ (Petit *et al.*, 2004). A banda em 3460 cm^{-1} é atribuída ao modo $\nu\text{O-H}$ de água adsorvida na superfície (Yang *et al.*, 2006). A banda em 1014 cm^{-1} é atribuída ao modo $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ e a banda em 670 cm^{-1} é atribuída ao modo $\nu_{\text{s}}\text{Si-O-Si}$ (Smolander *et al.*, 1989) e a banda em 463 cm^{-1} é atribuída ao modo translacional fora de fase do grupo hidroxila com outros oxigênios (Martin *et al.*; 1999, Zhang *et al.*, 2006). A figura 17 é uma representação da estrutura ideal do talco.

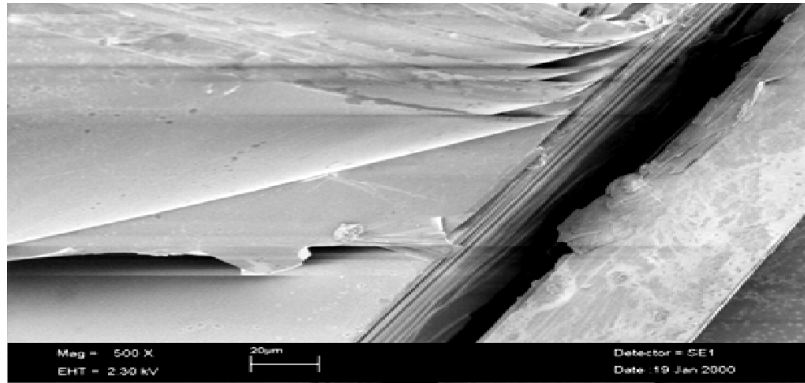


Fonte: Wallqvist *et al.*, 2009

Figura 17: Estrutura ideal do talco

Pela figura 17, observa-se que o talco tem uma estrutura de octaedros de $\text{MgO}_4(\text{OH})_2$, que são recobertos por duas camadas de tetraedros Si_2O_5 . Por isso, estes silicatos são classificados como filossilicatos 2:1, ou seja, em cada folha ou plano do silicato, há duas camadas tetraédricas para cada camada octaédrica. Como a superfície da base (> 90% da superfície total) é composta por SiO_4 eletricamente neutro, as folhas

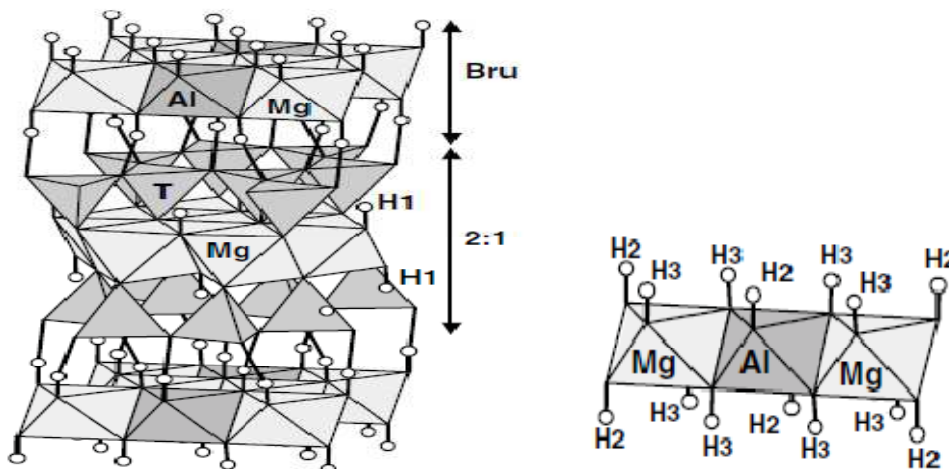
do talco (ver figura 18) são ligadas fracamente por forças de van der Waals (Wallqvist *et al.*, 2009, Casanova *et al.*, 2007), conferindo ao talco a baixa dureza, untuosidade ao tato, clivagem perfeita e hidrofobicidade.



Fonte: Salvi *et al.*, 2003

Figura 18: Imagem de uma amostra de talco obtida por microscopia eletrônica de varredura

Na figura 19 está representada a estrutura ideal do clinocloro.



Fonte: Kleppe *et al.*, 2003

Figura 19: Estrutura ideal do clinocloro (à esquerda) e representação da camada de brucita octaédrica (à direita)

O clinocloro é formado pela alternância de duas camadas: uma camada 2:1 como no talco (duas folhas opostas de tetraedros que envolvem o octaedro $\text{MgO}_4(\text{OH})_2$) e outra camada de octaedros $\text{MgAl}(\text{OH})_6$ como na brucita. A ligação entre a camada 2:1 e o octaedro $\text{MgAl}(\text{OH})_6$ é feita por numerosas ligações de hidrogênio. Um terço dos

átomos do clinocloro estão envolvidos por ligações de hidrogênio (Kleppe *et al.*, 2003; Welch *et al.*, 2004). Há também interações eletrostáticas entre os tetraedros de sílica carregados negativamente pela substituição parcial de silício por alumínio, e os octaedros carregados positivamente pela substituição parcial de magnésio por alumínio (Edén *et al.*, 2006; Zanazzi *et al.*, 2009; Ferrage *et al.*, 2003). A deficiência de cargas positivas dos tetraedros pode permitir a interação ativa entre a camada de talco e polímeros (Ferrage *et al.*, 2003).

Comparando-se a estrutura do clinocloro com a do talco, pode-se explicar a superposição de picos das duas fases no espectro Mössbauer do esteatito. A fase ferrosa do esteatito é composta principalmente de Fe^{2+} octaédrico e provavelmente, esse íon está presente em maior quantidade no clinocloro na camada de octaedros 2:1, como no talco, e não na camada de brucita. Sendo assim, o ambiente químico do Fe^{2+} octaédrico é muito similar entre o talco e o clinocloro.

3. 1. 6) Espectroscopia Raman

Na figura 20 está apresentado o espectro Raman do esteatito em pó de 0 a 1500 cm^{-1} .

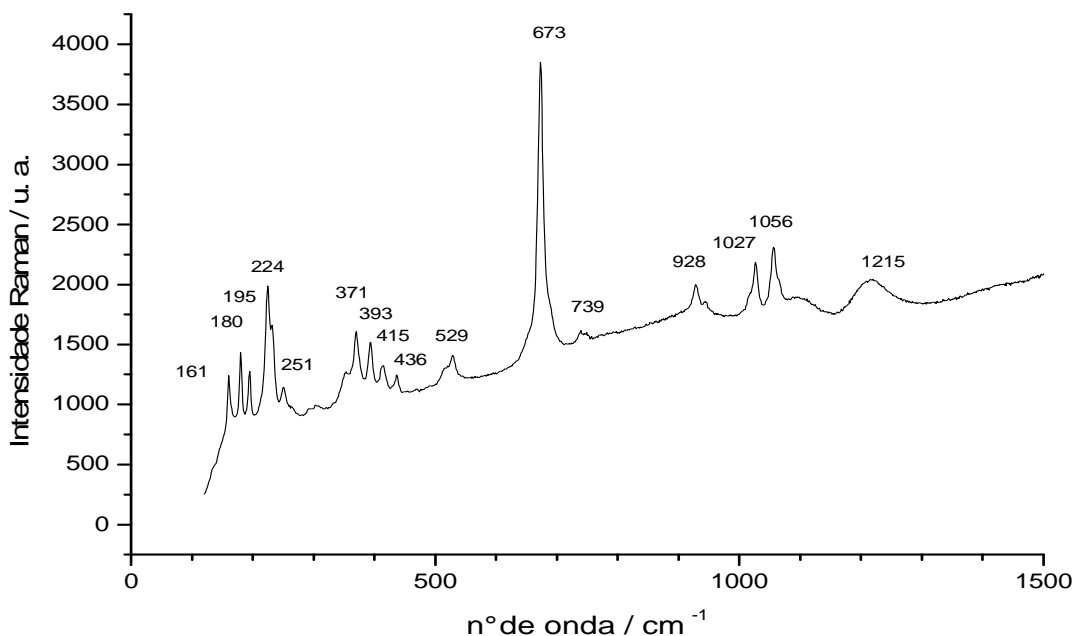


Figura 20: Espectro Raman do esteatito em pó de 0 a 1500 cm^{-1}

O espectro Raman do esteatito em pó revela que as bandas encontradas são do mineral tremolita (Blaha & Rosasco, 1978; Popp *et al.*, 2006; Belluso *et al.*, 2008;

Yarwood *et al.*, 1997; Rinaudo *et al.*, 2004), confirmando os resultados anteriores das técnicas microscópicas.

As bandas em 1056 cm^{-1} e 1027 cm^{-1} são atribuídas ao modo $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ (Belluso *et al.*, 2008; Yarwood *et al.*, 1997; Popp *et al.*, 2006). A banda em 944 cm^{-1} é atribuída ao modo $\nu_{\text{as}}\text{O-Si-O}^-$ e em 928 cm^{-1} é atribuída ao modo $\nu_{\text{s}}\text{O-Si-O}^-$ (Belluso *et al.*, 2008). Em 739 cm^{-1} e 673 cm^{-1} são atribuídas ao modo $\nu_{\text{s}}\text{Si-O-Si}$ (Belluso *et al.*, 2008). A última é muito intensa por ser descrita como modo $\nu_1 (A_g)$ de estiramento simétrico Si-O-Si em ponte. Na região menor que 650 cm^{-1} , encontram-se os modos de deformação dos tetraedros de silício, modos vibracionais dos poliedros ao redor dos cátions de Mg e Ca e dos grupos hidroxilas (Belluso *et al.*, 2008; Yarwood *et al.*, 1997). As bandas em 251 cm^{-1} e 224 cm^{-1} são atribuídas às vibrações do grupo O-H-O (Belluso *et al.*, 2008).

Como o equipamento utilizado foi um micro Raman, observa-se que a técnica espectroscópica não é capaz de determinar o mineral majoritário em amostras de rocha em pó como no espectro no infravermelho. O espectro Raman representou a análise pontual em cima de um cristal de tremolita.

3. 1. 7) Análise Térmica

Na figura 21 está apresentada a análise térmica do esteatito em pó.

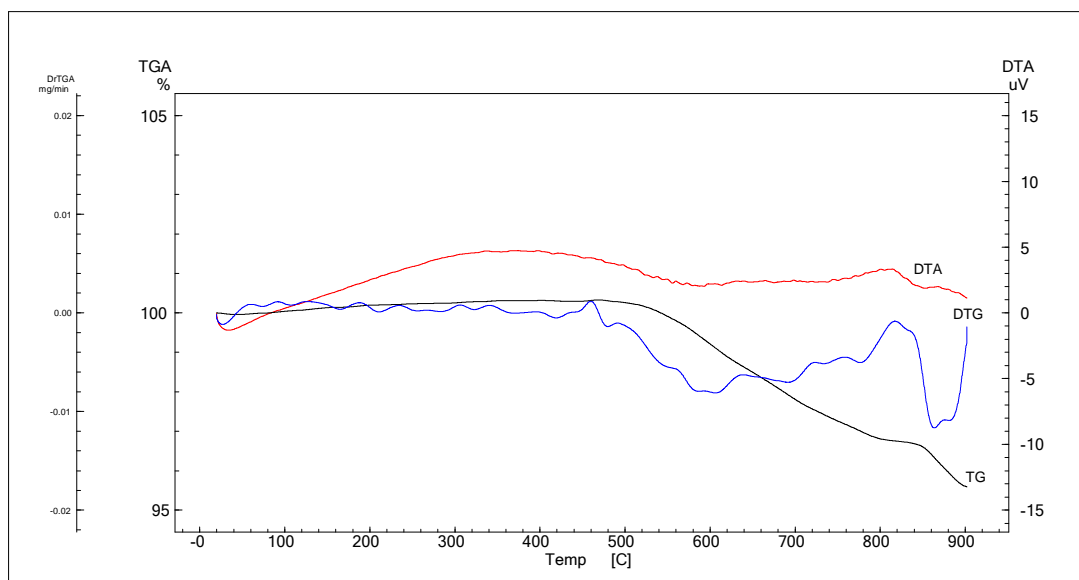
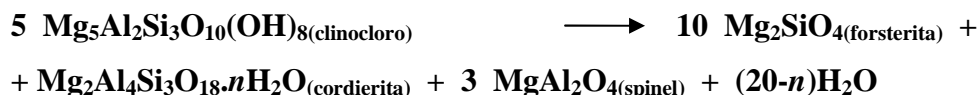


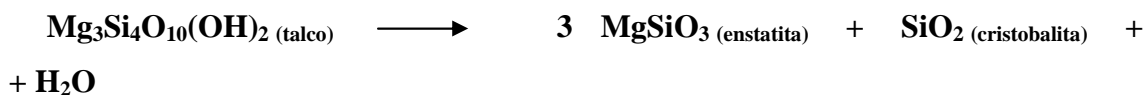
Figura 21: Análise térmica (TG/DTG e DTA) do esteatito em pó

A termogravimetria do esteatito em pó até 900 °C demonstra dois patamares de perda de massa. A primeira perda de massa de 3,5 %, que se inicia em 532 °C e vai até 840 °C relaciona-se à desidratação de clinocloro e dos anfibólios (actinolita e tremolita) (Deer *et al.*, 1992). A desidratação de clinocloro é de acordo com a reação a seguir (Deer *et al.*, 1992):



Se considerarmos que a perda de massa de 3,5 % do esteatito é relacionada apenas ao clinocloro, uma vez que a difração de raios X, a espectroscopia Mössbauer e a microscopia ótica transmitida de luz polarizada mostraram que ele está em maiores concentrações que os anfibólios, podemos calcular a concentração de clinocloro no esteatito, uma vez que o seu teor de água situa-se em torno de 12 % m/m (Deer *et al.*, 1992). Fazendo-se esta aproximação, que é razoável, pois o teor de anfibólios é baixo (em torno de 5 % m/m) e o teor de água deles é baixo (em torno de 2 % m/m) (Deer *et al.*, 1992), o teor de clinocloro na rocha seria de 29 % m/m. Este resultado é interessante, pois combinado com o espectro de infravermelho, mostra que o mineral em maior concentração na rocha é o talco, porém há uma concentração considerável de 29 % m/m de clinocloro, que nem mesmo a difração de raios X e a espectroscopia Mössbauer foram capazes de diferenciar e calcular a concentração destas duas fases.

A segunda perda de massa de 1,2 % m/m, que se inicia em 852 °C é relacionada à desidratação do talco, que começa acima de 850 °C (Michot *et al.*, 1994). A reação de decomposição do talco é de acordo com a reação a seguir (Deer *et al.*, 1992):



3. 1. 8) Umidade

O esteatito apresentou uma umidade de 0,11 % m/m. Depois de 24 h exposto às condições atmosféricas ele recuperou 0,9 % m/m de umidade, e após 7 dias recuperou totalmente a umidade perdida na estufa. Esta umidade se refere à água adsorvida na superfície mineral em equilíbrio com o vapor de água atmosférico. A umidade de 0,11 % m/m é baixa e não interfere na aplicação do esteatito em poliuretanos flexíveis, pois a

reação desta água superficial com o tolueno diisocianato não altera de forma significativa a densidade das espumas.

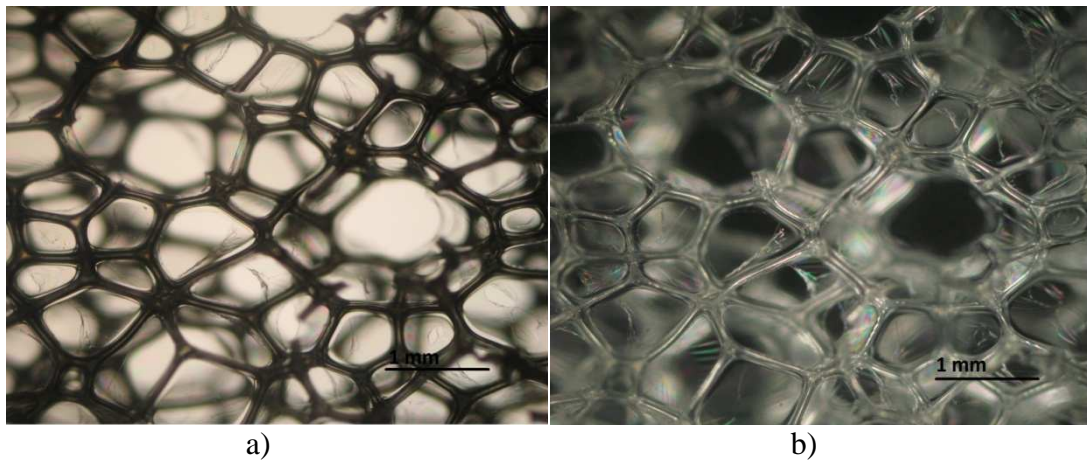
3. 2) CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DAS ESPUMAS DE POLIURETANO FLEXÍVEL

3. 3) CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS ESPUMAS DE POLIURETANO FLEXÍVEL

3. 3. 1) *Microscopia Ótica Transmitida de Luz Polarizada*

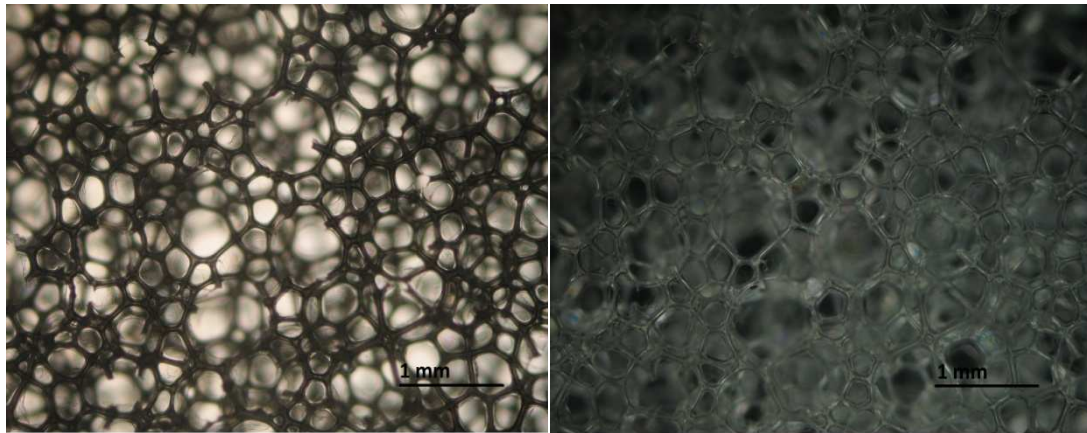
Nas figuras 23 a 27 estão apresentadas algumas imagens das espumas e compósitos obtidas no microscópio ótico de luz polarizada. As demais imagens das espumas estão em anexo.

Foi observado que as espumas com esteatito apresentaram células menores e mais interligadas. Para verificar que a variação na morfologia se deu apenas pela influência do esteatito e não dos demais reagentes da formulação apresentamos a seguir as imagens de quatro espumas de formulações semelhantes: 5, 6, 7 e 8.



Volume da espuma 5: $83,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$

Figura 23: Imagens da espuma 5 obtidas por microscopia ótica transmitida de luz polarizada sob aumento de 25 x, (a) sem nicóis cruzados, (b) com nicóis cruzados



a)

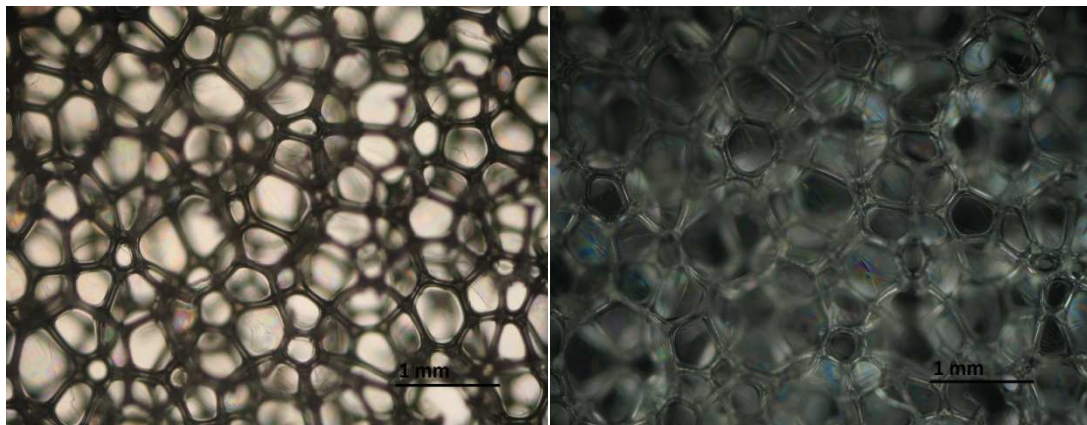
b)

Volume da espuma 6: $78 \times 10^{-5} \text{ m}^3$

Figura 24: Imagens da espuma 6 obtidas por microscopia ótica transmitida de luz polarizada sob aumento de 25 x, (a) sem nicóis cruzados, (b) com nicóis cruzados

As espumas 5 e 6 têm formulações semelhantes. A diferença é que a espuma 5 tem 100 % de polioliol e a quantidade mínima de silicone. Enquanto que a espuma 6 tem 95,5 % de polioliol, 4,5 % de esteatito e a quantidade máxima de silicone.

Observa-se que a espuma 6 apresenta células menores e mais interligadas.

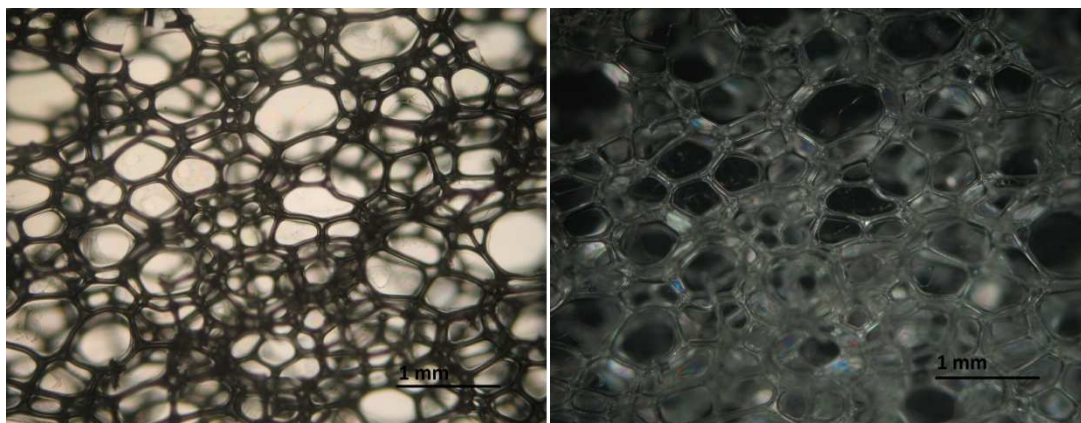


a)

b)

Volume da espuma 7: $106 \times 10^{-5} \text{ m}^3$

Figura 25: Imagens da espuma 7 obtidas por microscopia ótica transmitida de luz polarizada sob aumento de 25 x, (a) sem nicóis cruzados, (b) com nicóis cruzados



a)

b)

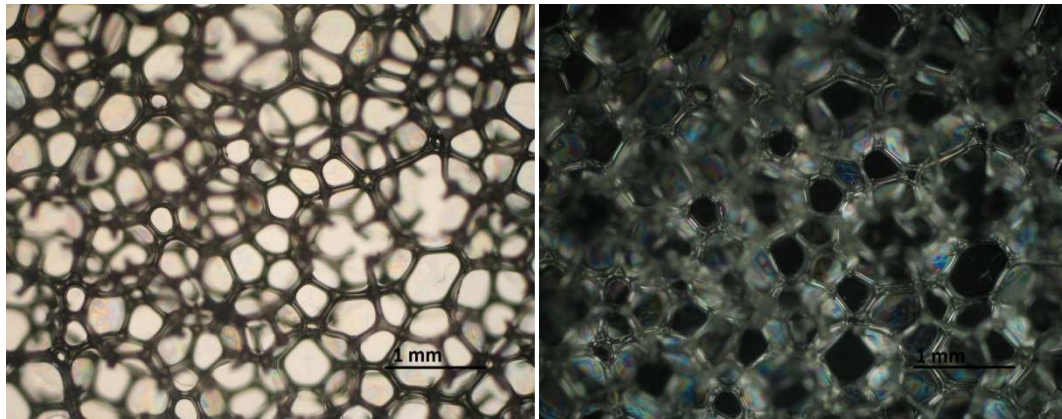
Volume da espuma 8: $99 \times 10^{-5} \text{ m}^3$

Figura 26: Imagens da espuma 8 obtidas por microscopia ótica transmitida de luz polarizada sob aumento de 25 x, (a) sem nicóis cruzados, (b) com nicóis cruzados

A espuma 7 tem 100 % de polioliol e a quantidade máxima de silicone. Já a espuma 8 tem 95,5 % de polioliol, 4,5 % de esteatito e a quantidade mínima de silicone.

Mesmo variando-se a quantidade de silicone entre as espumas 6 e 8, elas apresentaram redução no volume em relação as espumas 5 e 7, devido a formação de células menores e mais interligadas. O silicone demonstra não influenciar significativamente nas propriedades físicas da espuma, por isso a diferença morfológica entre as espumas deve ocorrer principalmente pela adição de esteatito.

Uma possível explicação para esse fato baseia-se na substituição do polioliol, que é um polímero de cadeia carbônica longa com grupos OH reativos, por partículas minerais pequenas, que não favorecem o crescimento da cadeia polimérica formada por ligações uretanas. Além disso, o isocianato tende a formar mais ligações cruzadas na cadeia polimérica pela diminuição da quantidade de polioliol na formulação.



a)

b)

Figura 27: Imagens da espuma 15 obtidas por microscopia ótica transmitida de luz polarizada sob aumento de 25 x, (a) sem nicóis cruzados, (b) com nicóis cruzados

Pela imagem b da figura 27 podemos perceber que a microscopia ótica transmitida de luz polarizada é uma técnica valiosa para observação das células abertas (fundo escuro) e fechadas (com uma fina película polimérica brilhante e colorida) das espumas flexíveis de poliuretano. O teor de células fechadas afeta a condutividade térmica, permeabilidade ao vapor d'água e absorção de água das espumas (Vilar, 2010).

3. 3. 2) *Microscopia Eletrônica de Varredura*

Nas figuras 28, 29 e 30, estão apresentadas as imagens da espuma 8 obtidas no microscópio eletrônico de varredura.

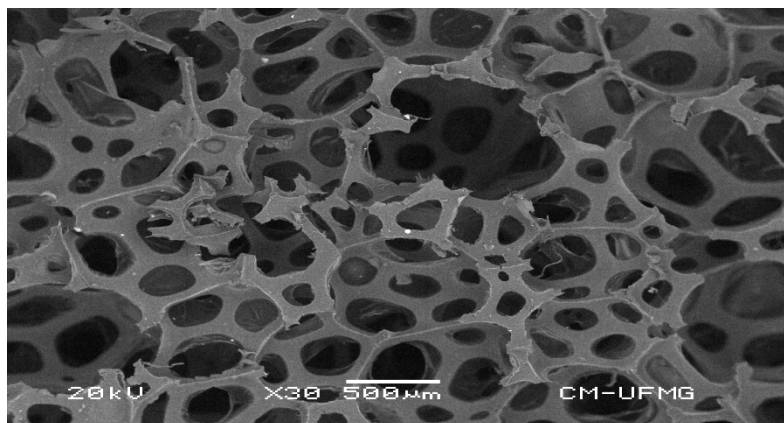
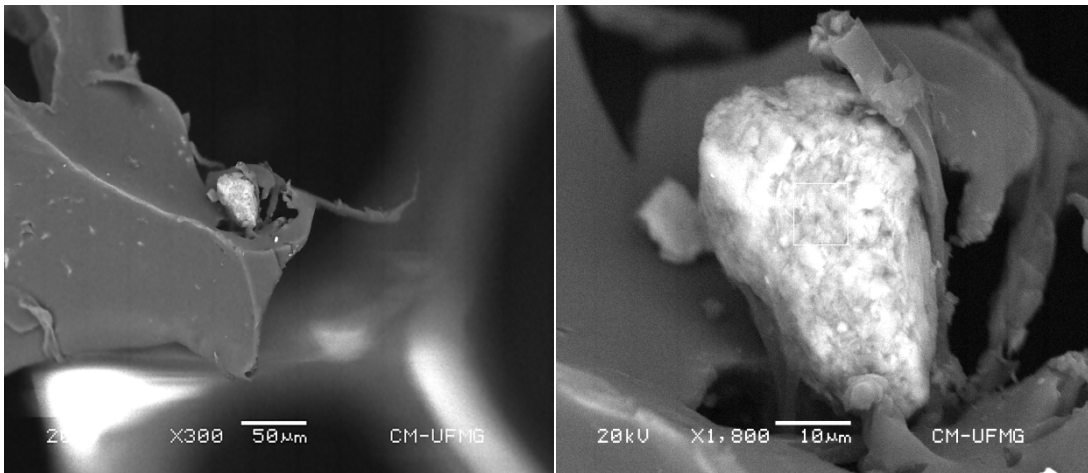


Figura 28: Imagem geral das células da espuma 8 obtidas por microscopia eletrônica de varredura sob aumento de 30x



a)

b)

Figura 29: Imagem de um ponto de fratura do compósito esteatito/poliuretano obtida por microscopia eletrônica de varredura sob aumento de 300x (a) e 1800x (b)

Na figura 30, está apresentado o espectro EDS da partícula mineral da figura 29.

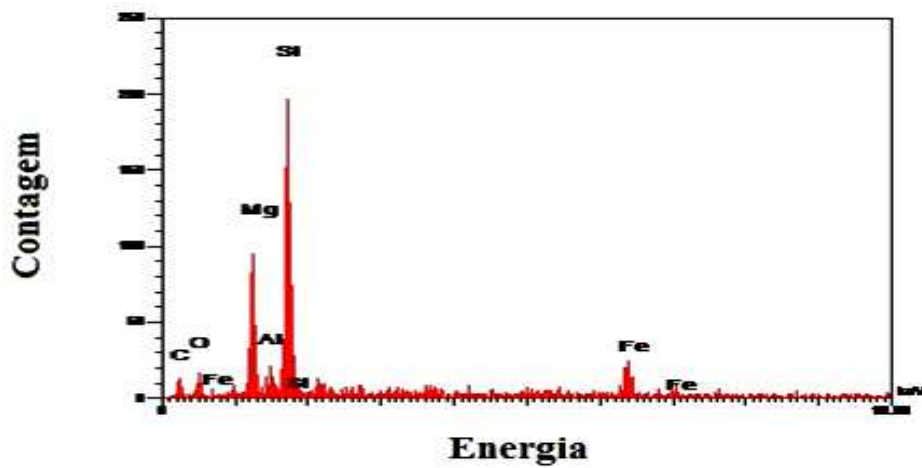
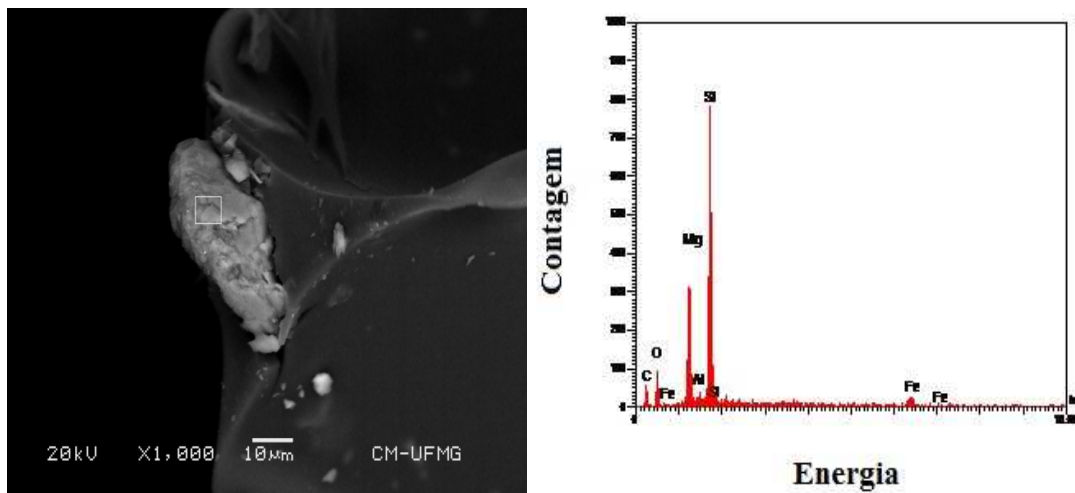


Figura 30: Espectro EDS da partícula mineral da figura 29

Na região de fratura da figura 29, observa-se que o polímero rompeu-se, porém manteve o silicato de magnésio, conforme espectro de EDS, preso na sua superfície. Esta imagem sugere que há uma forte adesão interfacial entre o polímero e o mineral.



a)

b)

Figura 31: Imagem da superfície lateral de um ponto de fratura do compósito esteatito/poliuretano obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura sob aumento de 1000x (a) e espectro EDS da partícula mineral (b)

A figura 31, indica que o silicato de magnésio está inserido no polímero, podendo haver uma certa interação química entre ambos, porém ele promove uma trinca ao seu redor, que pode facilitar a fratura e prejudicar as propriedades mecânicas do polímero. Isto provavelmente acontece, porque o mineral atua como um ponto no polímero, que impede a transferência de carga. Neste caso, as forças se concentram em torno do mineral e facilitam a fratura do polímero.

Os testes de Resistência ao Rasgamento e de Resistência à Tração poderiam avaliar esta propriedade, mas não foi possível realizá-los.

3. 4) CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS ESPUMAS DE POLIURETANO FLEXÍVEL

3. 4. 1) Análise Térmica

Na figura 32 está apresentada a análise térmica (TG/DTG e DTA) da espuma 12. As demais curvas de análise térmica das espumas estão no anexo.

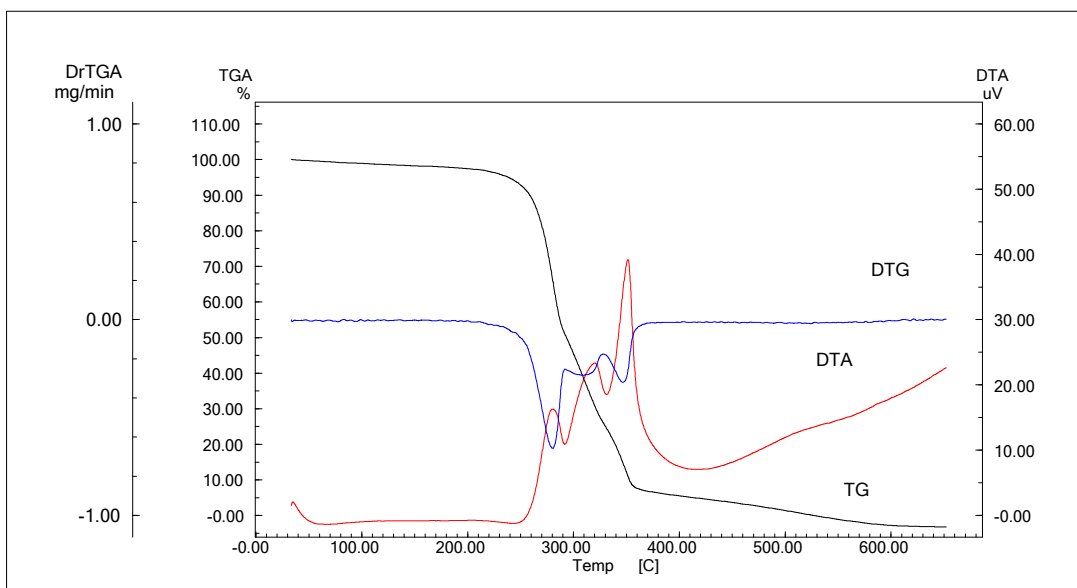


Figura 32: Análise térmica (TG/DTG e DTA) da espuma 12

A curva TG demonstra cinco perdas de massa. A primeira de 2,3 %, que se inicia em 95 °C; a segunda de 39,5 %, que se inicia em 220 °C; a terceira de 28,4 %, que se inicia em 286 °C; a quarta de 20,2 %, que se inicia em 323 °C e a quinta de 9,6 %, que se inicia em 355 °C. Na tabela 10, estão apresentados os resultados para as demais espumas. A primeira perda de massa por ter um valor baixo foi somada à segunda perda de massa.

Entre 200 e 400 °C, a curva DTA demonstra três picos exotérmicos relacionados aos eventos de perda de massa, uma vez que ocorre a quebra das ligações e a liberação de energia.

Poliuretanos são degradados termicamente entre 200-300 °C com formação de resíduos livres de nitrogênio e uma fumaça amarela contendo nitrogênio. O aumento de temperatura provoca quebra do resíduo em compostos menores e liberação, na fumaça, de compostos de nitrogênio como: HCN, acetonitrila, acrilonitrila, propionitrila, pirrol, piridina, anilina, benzonitrila, quinolina e fenilisocianato (Matuschek *et al.*, 2002).

Os grupos biureto e alofanato constituem as ligações menos estáveis termicamente das espumas de poliuretano flexível. Sua dissociação ocorre geralmente entre 110-170 °C (Ravey & Pearce, 1997). Os demais grupos presentes em poliuretanos flexíveis seguem a seguinte ordem de estabilidade térmica: uretana < uréia << isocianurato << éter. Espera-se que ocorram cisões aleatórias nas ligações uretana acima de 200 °C, e posteriormente descompactação da cadeia de poliéter entre 250-320 °C. Em

temperaturas mais elevadas, em torno de 375 °C ocorrem quebras nas ligações do poliéter (Ravey & Pearce, 1997). O último estágio é a quebra da cadeia carbônica (Mortaigne *et al.*, 2002).

Tabela 10: Valores das temperaturas iniciais e a porcentagem dos eventos de perda de massa para as espumas de poliuretano flexível

Variáveis	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	E 6	E 7	E 8	E 9	E 10	E 11	E 12	E 13	E 14	E 15	E 16	E 17
Temperatura 2 (°C)	206	199	190	191	179	207	218	221	210	200	198	174	175	181	207	179	205
Perda de massa 2 (%)	34	34	41	40	33	31	37	37	32	36	36	41	34	36	38	40	37
Temperatura 3 (°C)	283	284	288	293	291	286	295	291	287	287	290	286	286	286	290	290	289
Perda de massa 3 (%)	32	33	47	43	29	28	25	25	31	48	28	27	33	30	29	26	26
Temperatura 4 (°C)	321	322	341	341	332	324	329	323	324	341	326	321	339	321	324	325	326
Perda de massa 4 (%)	24	22	14	17	27	27	27	22	26	14	25	20	22	21	22	22	27
Temperatura 5 (°C)	366	373			372	364	368	348	361		366	355	403	354	357	357	371
Perda de massa 5 (%)	10	11			11	10	11	11	11		11	12	11	11	11	12	10

Analisando-se a tabela 10, observa-se que as espumas com maior teor de isocianato apresentam maior perda de massa inicial, relacionada à quebra das ligações biureto, alofanato e uretana. Isto significa que o maior teor de isocianato promove um maior número de ligações uretana e ligações secundárias alofanato e biureto nas espumas.

Há três mecanismos propostos para a degradação térmica da ligação uretana (Ravey & Pearce, 1997; Yanhong *et al.*, 2010):

- Dissociação para os precursores isocianato e álcool, conforme figura 33.

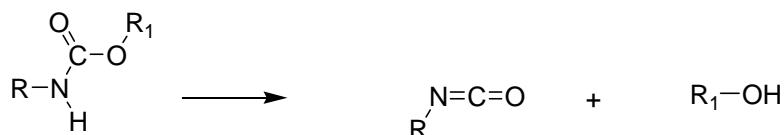


Figura 33: Dissociação das ligações uretana para os seus precursores

- Dissociação para amina, olefina e CO₂ via estado de transição (anel de seis membros), conforme figura 34.

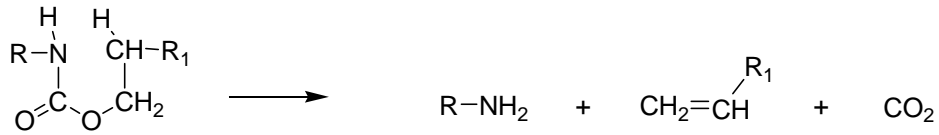


Figura 34: Dissociação das ligações uretana para amina, olefina e gás carbônico

- Eliminação de CO₂ e formação de amina secundária via estado de transição (anel de quatro membros), conforme figura 35.

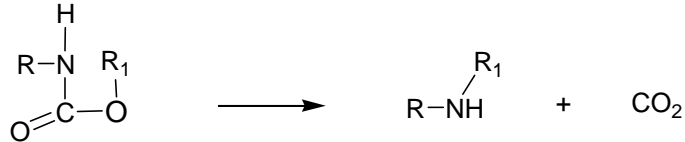


Figura 35: Dissociação das ligações uretana para amina secundária

3. 4. 2) Espectroscopia no Infravermelho

Na tabela 11 estão apresentados os resultados da espectroscopia no infravermelho das espumas. Os espectros estão em anexo.

Tabela 11: Valores encontrados para os modos vibracionais no espectro de infravermelho das espumas de poliuretano flexível (cm⁻¹)

Esp 1	Esp 2	Esp 3	Esp 4	Esp 5	Esp 6	Esp 7	Esp 8	Esp 9	Esp 10	Esp 11	Esp 12	Esp 13	Esp 14	Esp 15	Esp 16	Esp 17
3288	3286	3286	3288	3288	3280	3288	3282	3284	3284	3280	3292	3288	3288	3290	3290	3290
2970	2970	2968	2970	2968	2968	2970	2970	2970	2970	2970	2970	2970	2970	2970	2970	2970
2930	2930		2928	2926	2926	2928	2928	2932	2930		2928	2930	2930	2930	2930	2930
2866	2866	2864	2866	2866	2866	2866	2866	2868	2866	2866	2866	2866	2868	2868	2868	2868
1724	1714	1724	1724	1716	1724	1716	1716	1714	1724	1716	1716	1716	1716	1716	1716	1716
1640	1638	1640	1638	1636	1638	1638	1636	1638	1640	1636	1636	1636	1636	1636	1636	1636
1598	1598	1598	1598	1598	1598	1598	1598	1600	1598	1596	1596	1598	1598	1598	1598	1598
1546				1540			1540	1546	1546	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540
1530	1532	1530	1532		1530	1534		1530	1530					1532		
1478	1474		1474	1472	1476	1474	1474	1474	1476	1474	1474	1474	1474	1474	1474	
1450	1450	1450	1450	1456	1450	1450	1456	1450	1450	1456	1456	1456	1456	1456	1456	1458
1410	1410	1410	1410	1418	1410	1410	1410	1410	1410	1418	1418	1418	1410	1418	1418	1418
1372	1372	1372	1372	1372	1372	1372	1372	1372	1372	1372	1374	1372	1372	1374	1374	1374
1344	1342	1342	1342	1340	1342	1342	1342	1342	1342	1340	1340	1340	1340	1340	1340	1340
1296	1296	1294	1296	1296	1296	1296	1296	1296	1296	1296	1296	1296	1296	1296	1296	1296
1222	1222	1222	1222	1224	1224	1224	1224	1224	1224	1222	1222	1224	1224	1224	1224	1224
1094	1092	1090	1092	1092	1092	1094	1094	1094	1094	1088	1090	1092	1094	1096	1096	1090
1012	1012	1012	1012	1012	1012	1012	1012	1014	1012	1012	1012	1014	1012	1014	1014	1014
924	924	924	924	924	924	924	924	926	924	924	924	924	924	926	924	924
868	868	864	868	864	864	866	866	866	866	864	866	864	866	864	864	864
814	816	814	816	814	814	814	814	816	816	814	814	814	814	814	814	814
768	768	766	768	768	768	768	768	768	768	768	766	768	768	768		768
							756			758	758					758
668	668	668	668	668	668	668	668	668	668	668	668	668	668	668	668	668
578																

Na tabela 12 estão apresentadas as possíveis atribuições dos modos vibracionais.

Tabela 12: Atribuições dos modos vibracionais observados no espectro de infravermelho das espumas

Bandas (cm⁻¹)	Atribuições
3288	vN-H de uretana
2970	vC-H em CH ₃ (Hsieh <i>et al.</i> , 2009)
2930	v_{as}C-H em CH ₂ (Hsieh <i>et al.</i> , 2009; Aglan, <i>et al.</i> , 2008)
1724	vC=O uretana, amida primária sem ligação de hidrogênio (Hsieh <i>et al.</i> , 2009)
1716	vC=O uretana, amida primária com ligação de hidrogênio (Hsieh <i>et al.</i> , 2009; Aglan, <i>et al.</i> , 2008)
1640	vC=O uréia (Peizhong <i>et al.</i> , 2008)
1598	vC=C anel aromático (Hsieh <i>et al.</i> , 2009)
1540	vC-N mais δNH de amida secundária (Hsieh <i>et al.</i> , 2009; Aglan, <i>et al.</i> , 2008)
1456	δCH no plano em CH ₂ (Hsieh <i>et al.</i> , 2009; Aglan, <i>et al.</i> , 2008)
1418	vC-C anel aromático (Hsieh <i>et al.</i> , 2009)
1410	vC=C anel aromático (Hsieh <i>et al.</i> , 2009)
1372	δCH fora do plano em CH ₂ (Hsieh <i>et al.</i> , 2009; Aglan, <i>et al.</i> , 2008)
1296	δNH (Hsieh <i>et al.</i> , 2009)
1094	vC-O-C de éter alifático (Hsieh <i>et al.</i> , 2009; Aglan, <i>et al.</i> , 2008)
900-650	δHC= fora do plano e δ de anel aromático fora do plano (Barbosa, 2007)

Todos os compósitos apresentaram uma importante banda em 1640 cm⁻¹ atribuída ao modo de estiramento C=O de uréia presente nos segmentos rígidos da espuma. A ligação de hidrogênio entre estas carbonilas reflete a interação entre os segmentos

rígidos. Logo, quanto maior a intensidade de absorção da banda em 1640 cm^{-1} , maior é a interação entre os segmentos rígidos e, conseqüentemente, maior é o grau de separação das microfases (segmentos rígidos e flexíveis) na espuma (Peizhong *et al.*, 2008).

Analisando-se a intensidade de absorção da banda em 1640 cm^{-1} do espectro de infravermelho normalizado, para todas as espumas, nota-se que os compósitos com esteatito apresentam maiores intensidades do que as espumas sem adição do esteatito. Portanto, o aumento da dureza e do fator de conforto das espumas com a adição de esteatito, se deve a maior interação entre os segmentos rígidos. É possível que se tenha um maior número de segmentos rígidos provocados pela diminuição do teor de polioli nos compósitos com esteatito. Isto explica a morfologia dos compósitos esteatito/poliuretano flexível, que possuem células menores e mais ramificadas. As figuras 8 e 9 representam a microsseparação de fases e a interação entre os segmentos rígidos.

3. 4. 3) Interação química entre a rocha esteatito e poliuretano flexível

Se o talco reagisse com o tolueno diisocianato através da hidroxila ligada ao magnésio (Mg-OH da borda superficial do talco) (Kaggwa *et al.*, 2006) aconteceria a seguinte reação entre ambos, conforme figura 36.

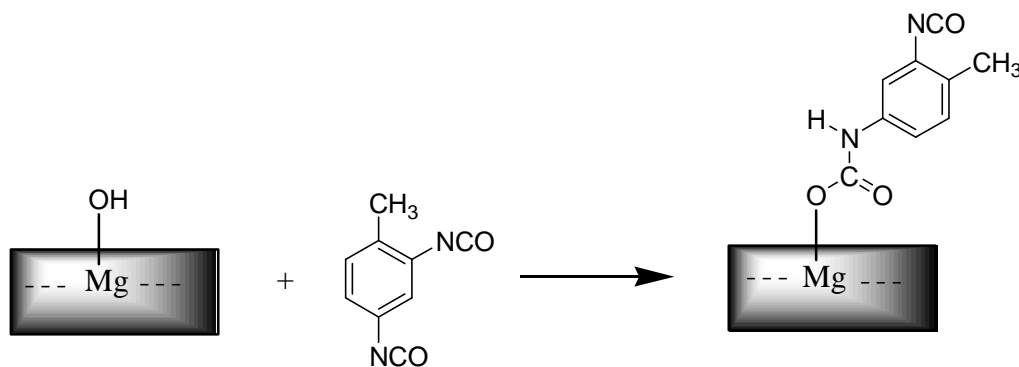


Figura 36: Representação da reação hipotética entre o TDI e o mineral talco

Dessa forma, o talco se ligaria a um grupo uretana (-HN-CO-O-), como acontece nas espumas de poliuretano, e a cadeia polimérica cresceria na superfície do talco. No espectro de infravermelho do talco reagido com TDI apareceriam, portanto, as bandas comuns do talco, excluindo-se as bandas em 3677 cm^{-1} atribuída ao modo $\nu\text{Mg}_3\text{O-H}$ e em 3661 cm^{-1} atribuída ao modo $\nu\text{Mg}_2\text{FeO-H}$ (Petit *et al.*, 2004). Além disso, bandas

adicionais apareceriam no espectro relacionadas a νNH ($3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$), δNH e $\nu\text{C=O}$ ($1680\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$), νCH de anel aromático ($3080\text{--}3010\text{ cm}^{-1}$), $\nu\text{C=C}$ aromático (1600 , 1500 e 1450 cm^{-1}) (Barbosa, 2007), $\nu\text{N=CO}$ (2280 cm^{-1}) (Raj, 2009) entre outras.

Na figura 37 está apresentado o espectro no infravermelho do talco reagido com TDI.

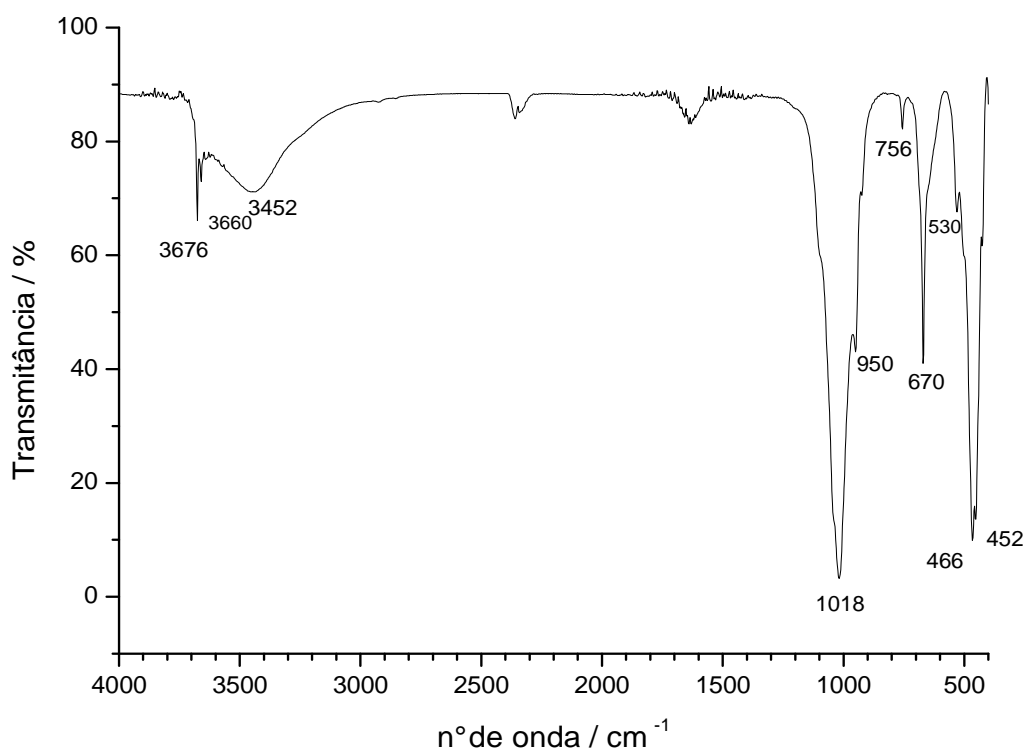


Figura 37: Espectro do esteatito em pó depois de reagido com tolueno diisocianato à temperatura ambiente

No espectro de infravermelho da figura 37 apareceram duas bandas não marcadas: 2360 cm^{-1} , devido à absorção de CO_2 atmosférico, e 1640 cm^{-1} relacionada à deformação angular de água presente no KBr (Barbosa, 2007).

O espectro da figura 37 é característico do mineral talco com impurezas de clinocloro. Nenhuma banda adicional apareceu depois que o esteatito reagiu com o tolueno diisocianato na temperatura ambiente. Este resultado indica que, não há ligação covalente entre o grupo OH do talco ou do clinocloro e o grupo isocianato do tolueno diisocianato. As camadas tetraédricas de sílica “protegem” e impedem a camada octaédrica de magnésio de reagir com outros compostos. Os grupos MgOH estão disponíveis para reagir apenas na superfície da borda ($< 10\%$ da superfície) do talco

(Kaggwa *et al.*, 2006). Portanto, a interação química que deve haver entre o talco e a espuma flexível de poliuretano, deve basear-se em ligações fracas de van der Waals na superfície plana hidrofóbica do talco.

4) CONCLUSÕES

A amostra de esteatito analisada e utilizada na produção de compósitos de poliuretano flexível da Mina de Mostardas, Nova Lima, MG, é composta pelos minerais talco e clinocloro (majoritários) e pelos minerais actinolita, tremolita e óxidos de ferro. A espectroscopia vibracional no infravermelho foi a única técnica, que definiu o mineral talco como aquele em maior concentração na rocha. Nem mesmo a espectroscopia Mössbauer da fase ferrosa e a difração de raios X de pó conseguiram diferenciar os sinais das duas fases principais da rocha: clinocloro e talco, uma vez que a superposição dos sinais destas fases é alta.

Considerando que o esteatito é composto por 5 % m/m de anfibólios, o teor de clinocloro está em torno de 29 % m/m, e de talco em torno de 65 % m/m, de acordo com a termogravimetria do esteatito.

O esteatito apresenta uma umidade em torno de 0,1 % m/m, que é irrelevante na sua aplicação nos compósitos de poliuretano flexível.

Os estudos de reatividade indicaram que as hidroxilas do mineral talco não formam ligações covalentes com o polímero. Desta forma, a interação entre o esteatito e o polímero é baseada em ligações fracas de van der Waals, na superfície plana e hidrofóbica do mineral talco. O mineral clinocloro tem a superfície mais hidrofílica, mas pode permitir a interação da sua camada de talco com a matriz polimérica por meio de sítios ativos criados pelo desbalanceamento de cargas.

As densidades das espumas não foram significativamente afetadas pela adição de esteatito ao poliuretano flexível. Porém, os compósitos tendem a ter menor crescimento do que as espumas convencionais. Os compósitos esteatito/poliuretano flexível apresentaram, em relação às espumas convencionais, melhorias em duas propriedades mecânicas: fator de conforto e resistência à compressão. Dessa forma, espumas com esteatito além de serem mais baratas, apresentam maior suporte de carga e aumento do conforto. Logo, a adição de esteatito é uma boa alternativa em relação à adição de TDI 65/35, para se aumentar o suporte de carga das espumas. Entretanto, para se ter uma

interpretação mais completa das propriedades mecânicas dos compósitos, deveriam ser feitas também as análises de resistência ao rasgo, resistência à tração, resiliência, deformação permanente à compressão e fadiga dinâmica.

Os compósitos esteatito/poliuretano flexível apresentaram células menores e mais interligadas do que nas espumas convencionais, devido à substituição do polioliol pelo esteatito. O primeiro é um polímero com grupos hidroxilas, que reagem com o isocianato e formam as ligações uretana da matriz polimérica, enquanto o segundo é formado por partículas minerais rígidas, que não se ligam covalentemente ao polímero. Além disso, o isocianato tende a formar um maior número de ligações cruzadas com a diminuição da quantidade de polioliol na formulação das espumas.

A adição do esteatito ao poliuretano flexível nas proporções testadas de 4,5 % não modificou significativamente as propriedades térmicas e a composição química dos compósitos em relação às espumas convencionais de poliuretano.

A microscopia ótica transmitida de luz polarizada apresentou-se como uma técnica útil na observação e na análise qualitativa das células abertas e fechadas de poliuretanos flexíveis.

O planejamento fatorial fracionário demonstrou ser muito útil e eficaz para testar formulações de poliuretanos flexíveis. Ele possibilitou o estudo da influência de cada componente da formulação nas propriedades físicas das espumas, bem como a influência das interações entre eles, baseando-se em um número muito reduzido de ensaios. Isto é interessante, pois reduz consideravelmente o tempo, o custo e os impactos ambientais do trabalho científico.

5) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **AGLAN, H.; LUDWICK, A.; ABDALLA, M. O.; CALHOUN, M.** *Degradation Behavior of an Ultraviolet and Hygrothermally Aged Polyurethane Elastomer: Fourier Transform Infrared and Differential Scanning Calorimetry Studies*, Journal of Applied Polymer Science, v. 110, p. 712-718, 2008.
2. **APOSTILA TÉCNICA VORANOL**, *Espumas flexíveis de poliuretano*, The Dow Chemical Company.
3. **ARAMU, F.; MAXIA, V.; DELUNAS, A.** *Mössbauer Spectroscopy of talc minerals*, Il Nuovo Cimento, v. 11D, p. 891-896, 1989.
4. **BARBOSA, L. C. A.** *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*, Ed. UFV, 2007.
5. **BELLUSO, E.; BLOISE, A.; FORNERO, E.; BARRESE, E.; RINAUDO, C.** *Synthesis and characterization of tremolite asbestos fibres*, European Journal of Mineralogy, v. 20. p. 1027-1033, 2008.
6. **BISTRIC'IC', L.; BARANOVIC', G.; LESKOVAC, M.; BAJŠIC, E. G.** *Hydrogen bonding and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethane–silica nanocomposites*, European Polymer Journal, v. 46, p. 1975-1987, 2010.
7. **BLAAUW, C.; STROINK, G.; LEIPER, W.** *Mössbauer analysis of talc and chlorite*, Journal de Physique, v. 41, p. C1-411, 1980.
8. **BLAHA, J. J.; ROSASCO, G. J.** *Raman Microprobe Spectra of Individual Microcrystals and Fibers of Talc, Tremolite, and Related Silicate Minerals*, Analytical Chemistry, v. 50, p. 892-896, 1978.
9. **BORRELLY, D. F.** *Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial*, Dissertação de mestrado em Engenharia Química, USP, 2002.
10. **BRASIL, MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA.** *Talco*. Disponível em http://www.pormin.gov.br/informacoes/arquivo/talco_propriedades_aplicabilidade_ocorrencias.pdf. Acesso em 10 de outubro de 2010.
11. **BS ISO 14900:2001 (E)**, *Plastics – Polyols for use in the production of polyurethane – Determination of hydroxyl number*, 1ª edição, p. 1-8, 2001.

12. **CASANOVA, H.; ORREGO, J. A.; ZAPATA, J.** *Oil absorption of talc minerals and dispersant demand of talc mineral non-aqueous dispersions as a function of talc content: A surface chemistry approach*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 299, p. 38-44, 2007.
13. **DE JESUS FILHO, M. F.; GONÇALVES, M. A.; GARG, V. K.** *Mössbauer study of Brazilian soapstone*, Hyperfine Interactions, v. 67, p. 437-442, 1991.
14. **DE MELLO, D.; AMICO, S. C.; PEZZIN, S. H.** *The effect of post-consumer PET particles on the performance of flexible polyurethane foams*, Polymer Testing, v. 28, p. 702-708, 2009.
15. **DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J.** *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*, Ed. Pearson, 1992.
16. **DELLISANTI, F.; VALDRÈ, G.; MONDONICO, M.** *Changes of the main physical and technological properties of talc due to mechanical strain*, Applied Clay Science, v. 42, p. 398-404, 2009.
17. **DÓDONY, I.; BUSECK, P. R.** *Lizardite-chlorite structural relationships and an inferred high-pressure lizardite polytype*, American Mineralogist, v. 89, p. 1631-1639, 2004.
18. **EDÉN, M.; ZAZZI, A.; HIRSCH, T. K.; LEONOVA, E.; KAIKKONEN, A.; GRINS, J.; ANNERSTEN, H.** *Structural investigations of natural and synthetic chlorite minerals by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and solid-state nuclear magnetic resonance*, Clays and Clay Minerals, v. 54, p. 252-265, 2006.
19. **FERRAGE, E.; MARTIN, F.; MICOUD, P.; PETIT, S.; de PARSEVAL, P.; BEZIAT, D.; FERRET, J.** *Cation site distribution in clinochlores: a NIR approach*, Clay Minerals, v. 38, p. 329-338, 2003.
20. **FERREIRA, M. M. C.; TEÓFILO, R. F.** *Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial*, Química Nova, v. 29, p. 338-350, 2006.
21. **FROST, B. R.; BEARD, J. S.; McCAIG, A.; CONDLIFFE, E.** *The Formation of Micro-Rodingites from IODP Hole U1309D: Key To Understanding the Process of Serpentinization*, Journal of Petrology, v. 49, p. 1579-1588, 2008.

22. **GOPAL, N. O.; NARASIMHULU, K. V.; RAO, J. L.** *EPR, optical, infrared and Raman spectral studies of Actinolite mineral*, Spectrochimica Acta Part A, v. 60, p. 2441-2448, 2004.
23. **HSIEH, F. H.; SUPPES, G. J.; TU, Y. C.** *Thermal and Mechanical Behavior of Flexible Polyurethane-Molded Plastic Films and Water-Blown Foams with Epoxidized Soybean Oil*, Journal of Applied Polymer Science, v. 111, p. 1311-1317, 2009.
24. **IPCC SPECIAL REPORT ON CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STORAGE**, cap. 7, p. 323, 2005.
25. **KAGGWA, G. B.; HUYNH, L.; RALSTON, J.; BREMMELL, K.** *The Influence of Polymer Structure and Morphology on Talc Wettability*, Langmuir, v. 22, p. 3221-3227, 2006.
26. **KLEPPE, A. K.; JEPHCOAT, A. P.; WELCH, M. D.** *The effect of pressure upon hydrogen bonding in chlorite: A Raman spectroscopic study of clinocllore to 26.5 GPa*, American Mineralogist, v. 88, p. 567-573, 2003.
27. **LEE, L. J.; ZENG, C.; CAO, X.; HAN, X.; SHEN, J.; XU, G.** *Polymer nanocomposite foams*, Composites Science and Technology, v. 65, p. 2344-2363, 2005.
28. **MANO, E. B.** *Introdução a polímeros*, Ed. Edgard Blücher Ltda, 1985.
29. **MARTIN, F.; MICOUD, P.** *The structural formula of talc from the Trimouns deposit, Pyrenées, France*, The Canadian Mineralogist, v. 37, p. 997-1006, 1999.
30. **MATUSCHEK, G.; HERRERA, M.; KETTRUP, A.** *Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI*, Polymer Degradation and Stability, v. 78, p. 323-331, 2002.
31. **MAURER, F. H. J.; ANDERSSON, A.; LUNDMARK, S.; MAGNUSSON, A.** *Shear Behavior of Flexible Polyurethane Foams Under Uniaxial Compression*, Journal of Applied Polymer Science, v. 111, p. 2290-2298, 2009.
32. **MICHOT, L. J.; VILLIÉRAS, F.; FRANÇOIS, M.; YVON, J.; LE DRED, R.; CASES, J. M.** *The Structural Microscopic Hydrophilicity of Talc*, Langmuir, v. 10, p. 3765-3773, 1994.
33. **MOORE, D. E.; RYMER, M. J.** *Talc-bearing serpentinite and the creeping section of the San Andreas fault*, Nature, v. 448, p. 795-797, 2007.

34. **MORTAIGNE, B.; REGNIER, N.; SPIRCKEL, M.; YOUSSEF, B.; BUNEL, C.** *Thermal degradation and fire performance of new phosphonate polyurethanes*, Polymer Degradation and Stability, v. 78, p. 211-218, 2002.
35. **NBR 8537:2003**, *Espuma flexível de poliuretano - Determinação da densidade*, 2003.
36. **NBR 8910:2003**, *Espuma flexível de poliuretano – Resistência à compressão*, 2003.
37. **NBR 9176:2003**, *Espuma flexível de poliuretano - Determinação da força de indentação*, 2003.
38. **NBR 9429:2003**, *Espuma flexível de poliuretano - Determinação das dimensões*, 2003.
39. **NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.** *Como fazer experimentos – Aplicações na Ciência e na Indústria*, Ed. Bookman, 2010.
40. **NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; JORDÃO, E.** *Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases*, Química Nova, v. 25, p. 327-329, 2002.
41. **NKOUMBOU, C.; VILLIERAS, F.; BARRES, O.; BIHANNIC, I.; PELLETIER, M.; RAZAFITIANAMAHARAVO, A.; METANG, V.; NGOUNE, C. Y.; NJOPWOUO, D.; YVON, J.** *Physicochemical properties of talc ore from Pout-Kelle and Memel deposits (central Cameroon)*, Clay Minerals, v. 43, p. 317-337, 2008.
42. **PAVLÍČEVIĆ, J.; ŠPIRKOVAB, M.; STRACHOTA, A.; SZÉCSÉNYIC, K. M.; LAZIĆ, N.; BUDINSKI-SIMENDIĆA, J.** *The influence of montmorillonite and bentonite addition on thermal properties of polyurethanes based on aliphatic polycarbonate diols*, Thermochimica Acta, v. 509, p. 73-80, 2010.
43. **PEIZHONG, Z.; YUANSHENG, W.; JINHUA, Z.; XINGYAN, H.; QINGZHEN, W.** *Characterization of graded polyurethane elastomer by FTIR*, Science in China Series B: Chemistry, v. 51, p. 58-61, 2008.
44. **PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; DURAN, A.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L.** *Preparation of submicron talc particles by sonication*, Applied Clay Science, v. 28, p. 245-255, 2005.

45. **PETIT, S.; MARTIN, F.; WIEWIORA, A.; de PARSEVAL, P.; DECARREAU, A.** *Crystal-chemistry of talc: A near infrared (NIR) spectroscopy study*, *American Mineralogist*, v. 89, p. 319-326, 2004.
46. **PIRES, M.** *Histórico do poliuretano*. Disponível em <http://poliuretano.wordpress.com/historia-do-poliuretano/>. Acesso em 02 de março de 2010.
47. **POPP, J.; PETRY, R.; MASTALERZ, R.; ZAHN, S.; MAYERHÖFER, T. G.; VÖLKSCH, G.; VIREECK-GÖTTE, L.; KREHER-HARTMANN, B.; HOLZ, L.; LANKERS, M.** *Asbestos Mineral Analysis by UV Raman and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*, *ChemPhysChem*, v. 7, p. 414-420, 2006.
48. **RAJ, B.; JAGADISH, R. S.; SRINIVAS, P.** *Chemical Modification of Polypropylene with Diisocyanates for Improved Gas Barrier and Mechanical Properties*, *Advances in Polymer Technology*, v. 28, p. 233-245, 2009.
49. **RAO, J. L.; NARASIMHULU, K. V.; GOPAL, N. O.** *Optical absorption, EPR, infrared and Raman spectral studies of clinocllore mineral*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, p. 1887-1893, 2004.
50. **RAVEY, M.; PEARCE, E. M.** *Flexible Polyurethane Foam. I. Thermal Decomposition of a Polyether-based, Water-blown Commercial Type of Flexible Polyurethane Foam*, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 63, p. 47-74, 1997.
51. **RINAUDO, C.; BELLUSO, E.; GASTALDI, D.** *Assessment of the use of Raman spectroscopy for the determination of amphibole asbestos*, *Mineralogical Magazine*, v. 68, p. 455-465, 2004.
52. **SALDI, G. D.; KÖHLER, S. J.; MARTY, N.; OELKERS, E. H.** *Dissolution rates of talc as a function of solution composition, pH and temperature*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, p. 3446-3457, 2007.
53. **SALVI, S.; de PARSEVAL, P.; FORTUNE, J. P.; FERRET, J.; FOURTY, G.; MICOUD, P.; FERRAGE, E.; MARTIN, F.; PETIT, S.; PEJOSOUCAILLE, S.** *Evaluation of talc morphology using FTIR and H/D substitution*, *Clay Minerals*, v. 38, p. 141-150, 2003.
54. **SERVES, V.** *Espumas flexíveis de poliuretana à base de polióis de óleo de mamona etoxilado*, Dissertação de mestrado em Química, UNICAMP, 2007.
55. **SINGH, H.; JAIN, A. K.** *Ignition, Combustion, Toxicity, and Fire Retardancy of Polyurethane Foams: A Comprehensive Review*, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 111, p. 1115-1143, 2009.

56. **SMOLANDER, K.; SAASTAMOINEN, A.; AHLGRÉN, M.** *Determination of talc in geological samples by infrared spectrometry*, *Analytica Chimica Acta*, v. 217, p. 353-358, 1989.
57. **SNOW, S. A.; PERNISZ, U. C.; BRAUN, R. J.** “*Tying up loose ends*” – *silicone surfactants as stabilizing agents for flexible polyurethane foam*, *Silicon Chemistry*, v. 3, p. 1-10, 2005.
58. **TORRES, H. S. S.** *Caracterização do refugo do esteatito das indústrias e oficinas artesanais da região de Congonhas, Conselheiro Lafaiete, Mariana e Ouro Preto*, Dissertação de mestrado em Engenharia de Materiais, UFOP, 2007.
59. **VILAR, W.** *Espumas flexíveis*. Disponível em <http://www.poliuretanos.com.br>. Acesso em 14 de maio de 2010.
60. **WALLQVIST, V.; CLAESSON, P. M.; SWERIN, A.; SCHOELKOPF, J.; GANE, P. A. C.** *Influence of Wetting and Dispersing Agents on the Interaction between Talc and Hydrophobic Particles*, *Langmuir*, v. 25, p. 6909-6915, 2009.
61. **WELCH, M. D.; KLEPPE, A. K.; JEPHCOAT, A. P.** *Novel high-pressure behavior in chlorite: A synchrotron XRD study of clinocllore to 27 GPa*, *American Mineralogist*, v. 89, p. 1337-1340, 2004.
62. **WILKINSON, A. N.; FITHRIYAH, N. H.; STANFORD, J. L.; SUCKLEY, D.** *Structure Development in Flexible Polyurethane Foam-Layered Silicate Nanocomposites*, *Macromolecular Symposia*, v. 256, p. 65-72, 2007.
63. **YANG, H.; DU, C.; HU, Y.; JIN, S.; YANG, W.; TANG, A.; AVVAKUMOV, E. G.** *Preparation of porous material from talc by mechanochemical treatment and subsequent leaching*, *Applied Clay Science*, v. 31, p. 290-297, 2006.
64. **YANHONG, Z.; ZHENGBIN, X.; HONG, H.; HUANQIN, C.** *Pyrolysis Study of Waterborne Polyurethane*, *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, v. 25, p. 479-483, 2010.
65. **YARWOOD, J.; BARD, D.; TYLEE, B.** *Asbestos Fibre Identification by Raman Microspectroscopy*, *Journal of Raman spectroscopy*, v. 28, p. 803-809, 1997.
66. **ZANAZZI, P. F.; COMODI, P.; NAZZARENI, S.; ANDREOZZI, G. B.** *Thermal behaviour of chlorite: an in situ single-crystal and powder diffraction study*, *European Journal of Mineralogy*, v. 21, p. 581-589, 2009.

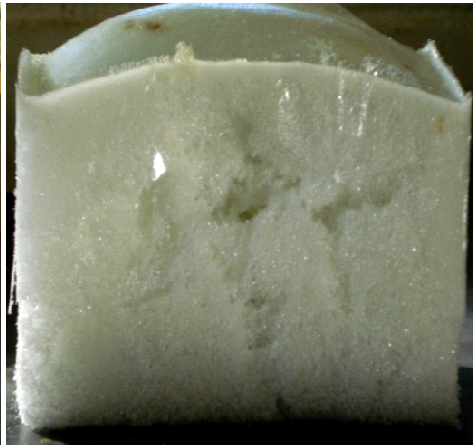
67. **ZHANG, M.; HUI, Q.; LOU, X. J.; REDFERN, S. A. T.; SALJE, E. K. H.; TARANTINO, S. C.** *Dehydroxylation, proton migration, and structural changes in heated talc: An infrared spectroscopic study*, *American Mineralogist*, v. 91, p. 816-825, 2006.

6) ANEXOS

6. 1) FOTOGRAFIAS DAS ESPUMAS DE POLIURETANO FLEXÍVEL



Espuma ensaio 1



Espuma ensaio 2



Espuma ensaio 3



Espuma ensaio 4



Espuma ensaio 5



Espuma ensaio 6



Espuma ensaio 7



Espuma ensaio 8



Espuma ensaio 9



Espuma ensaio 10



Espuma ensaio 11



Espuma ensaio 12



Espuma ensaio 13



Espuma ensaio 14



Espuma ensaio 15



Espuma ensaio 16



Espuma ensaio 17 (1°)

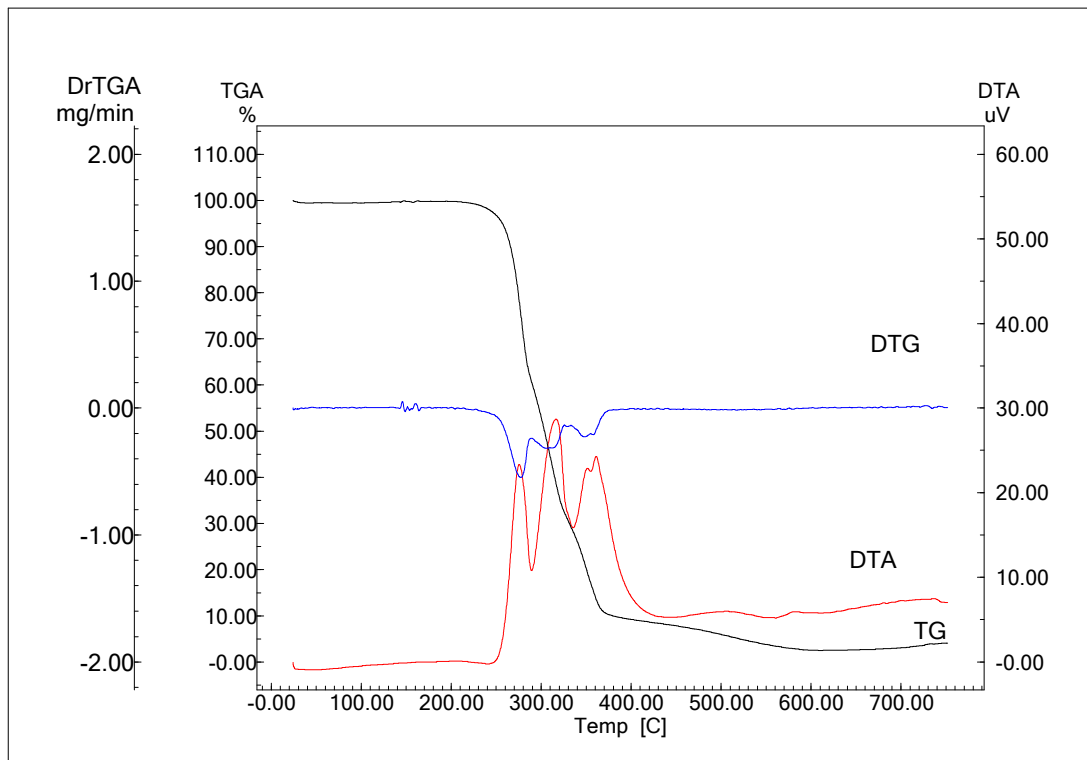


Espuma ensaio 17 (2°)

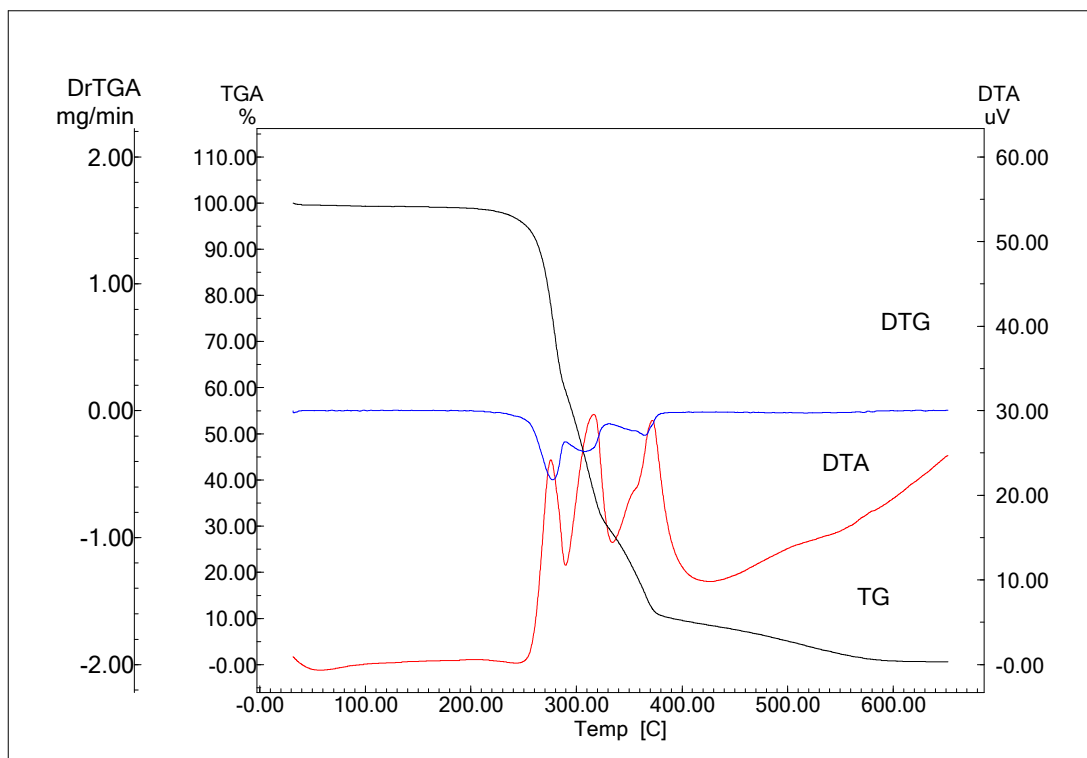


Espuma ensaio 17 (3°)

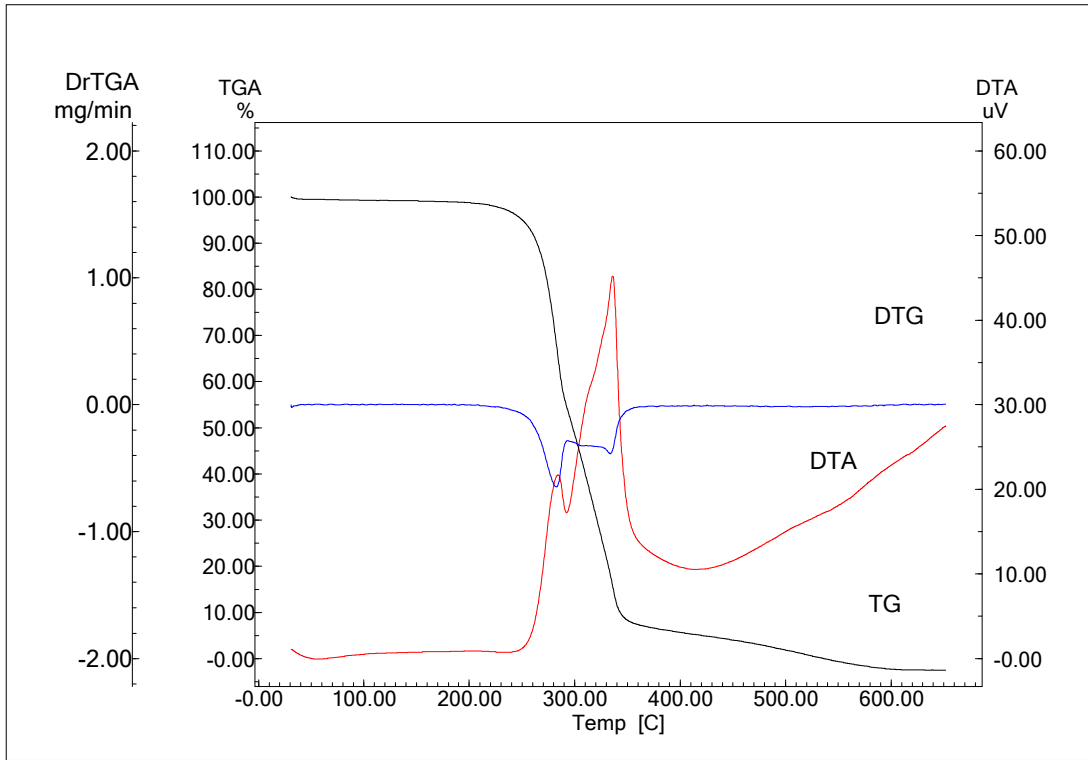
6. 2) ANÁLISE TÉRMICA DAS ESPUMAS DE POLIURETANO FLEXÍVEL



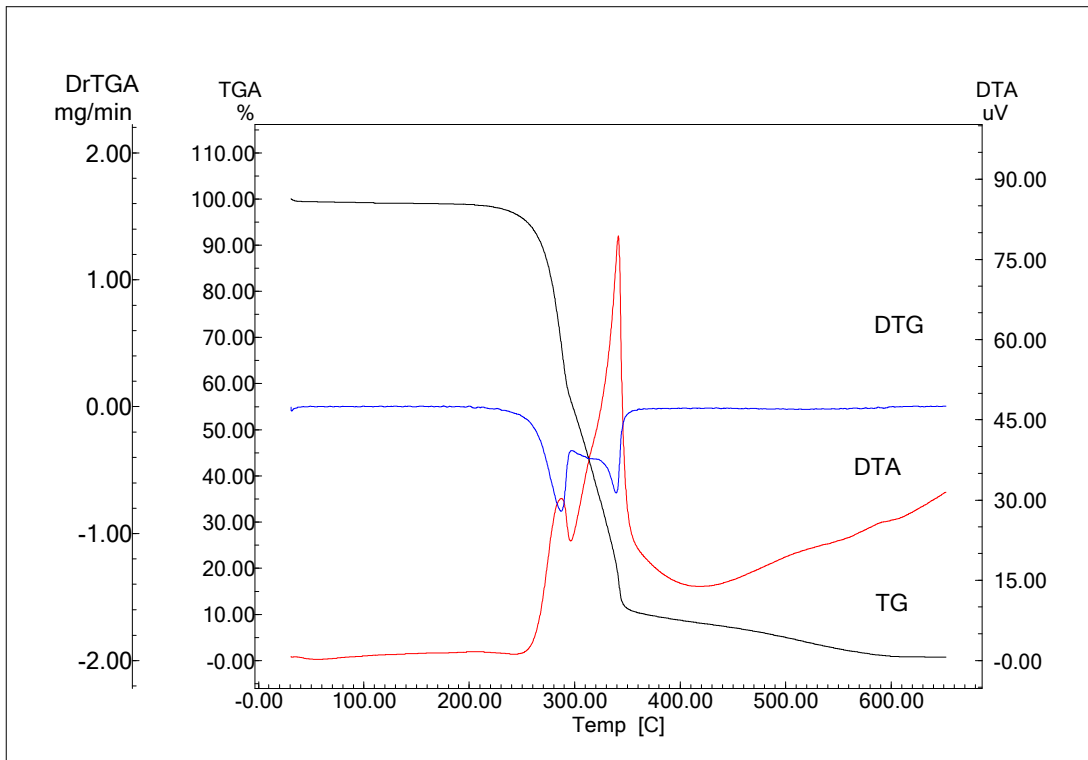
Espuma ensaio 1



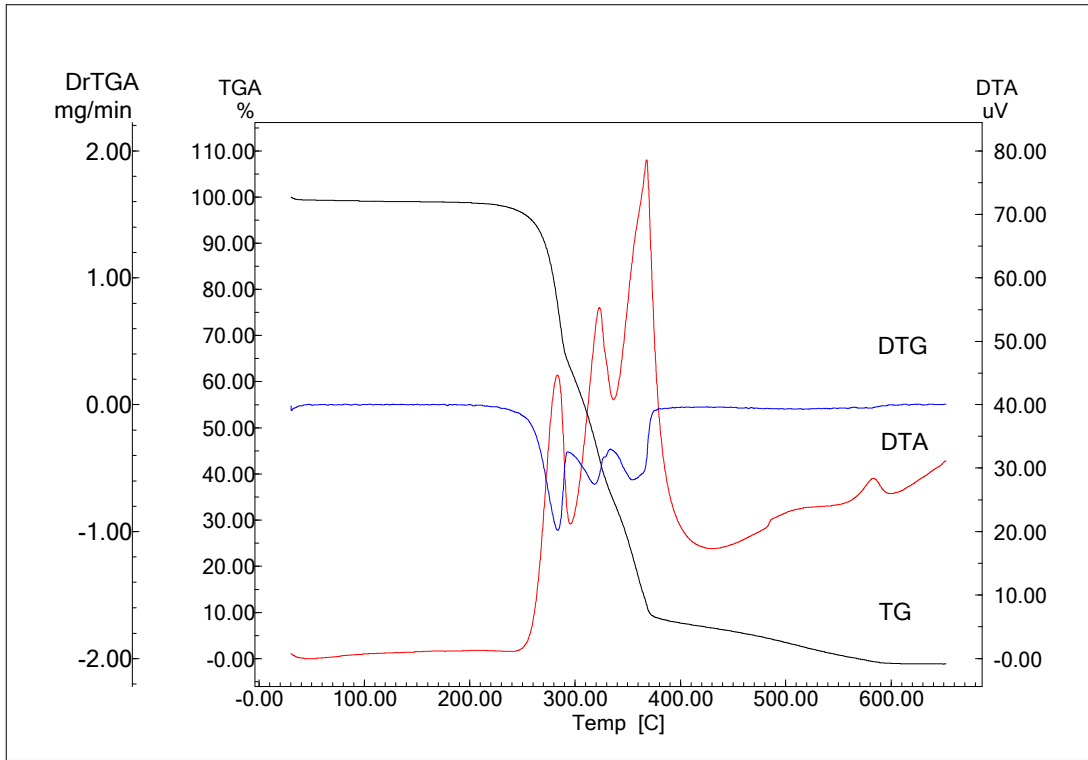
Espuma ensaio 2



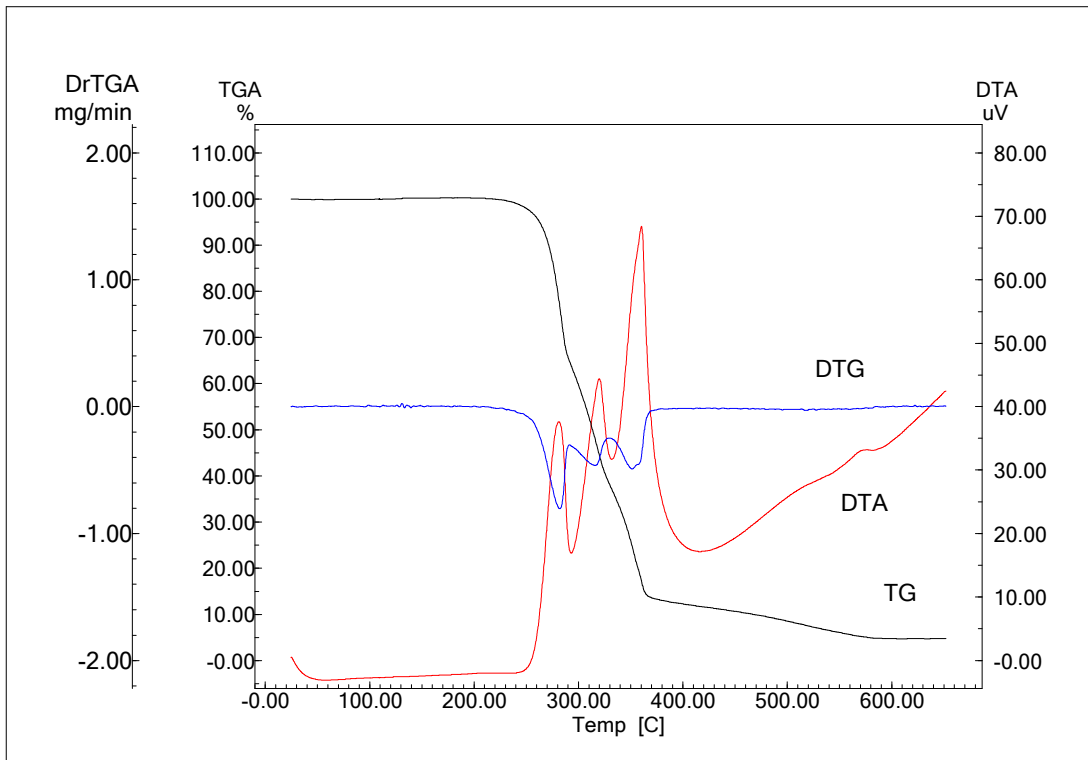
Espuma ensaio 3



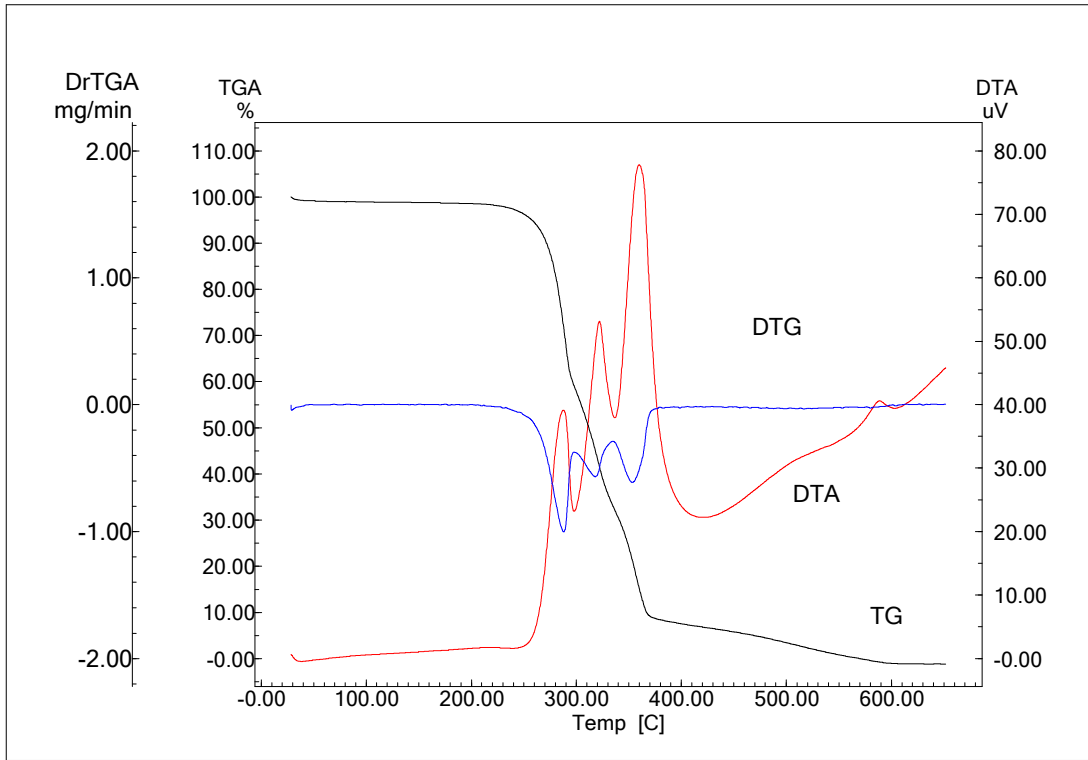
Espuma ensaio 4



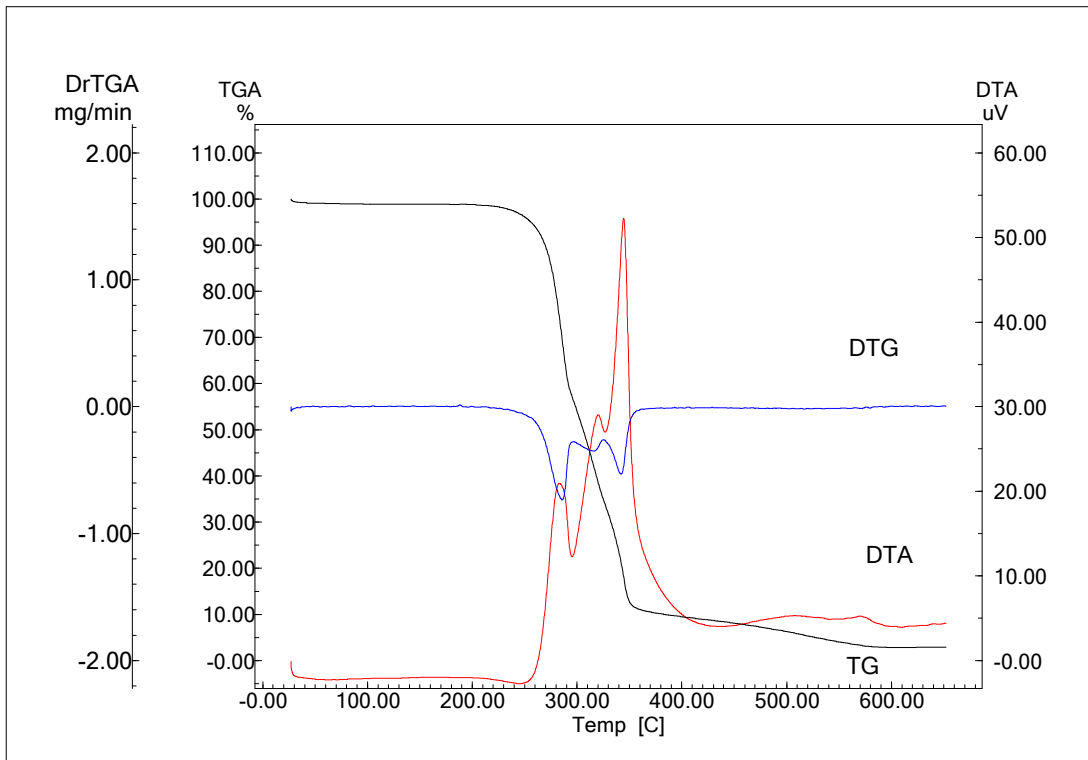
Espuma ensaio 5



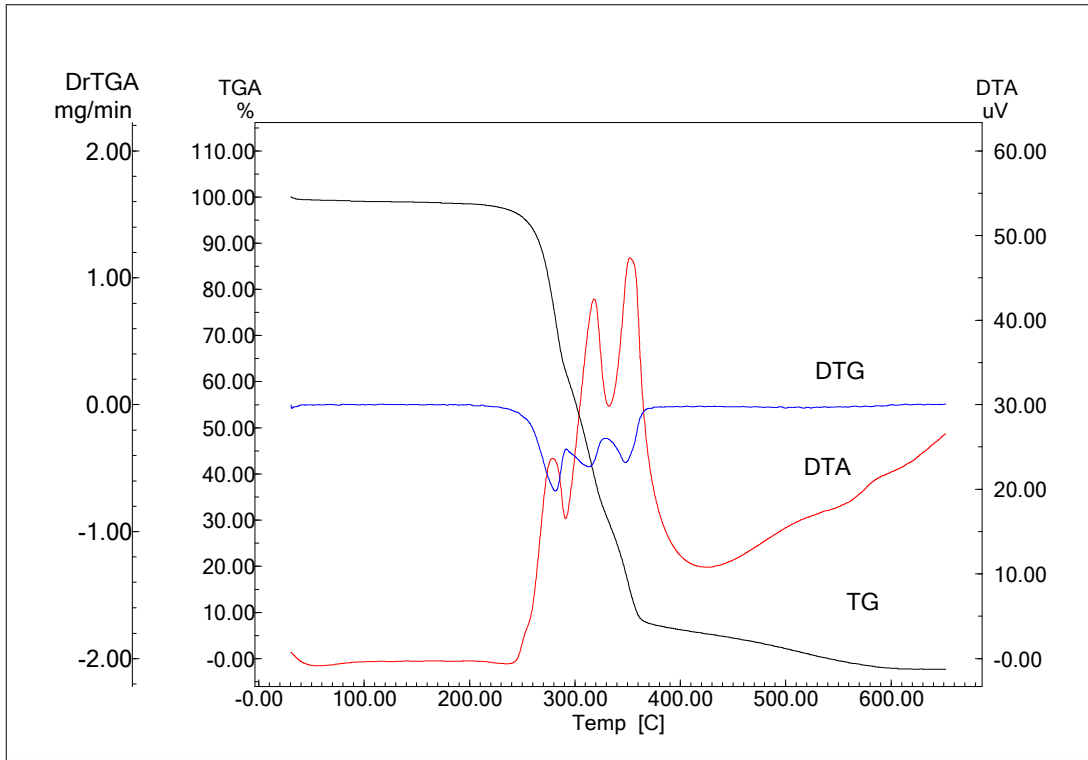
Espuma ensaio 6



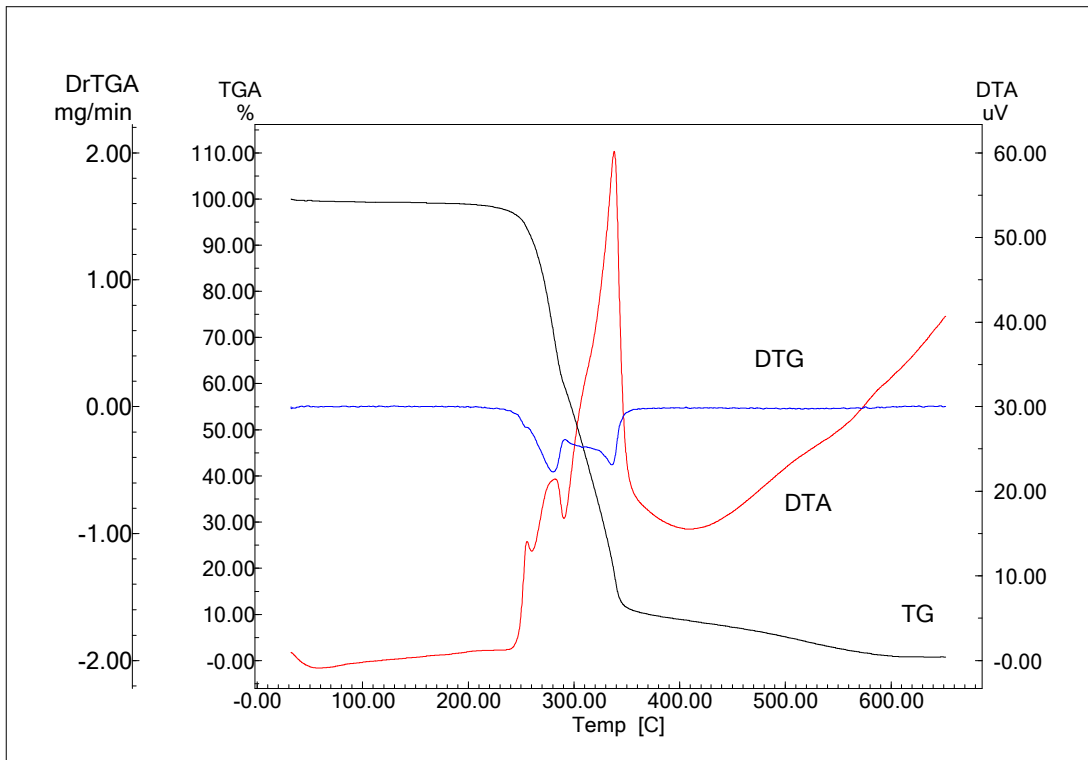
Espuma ensaio 7



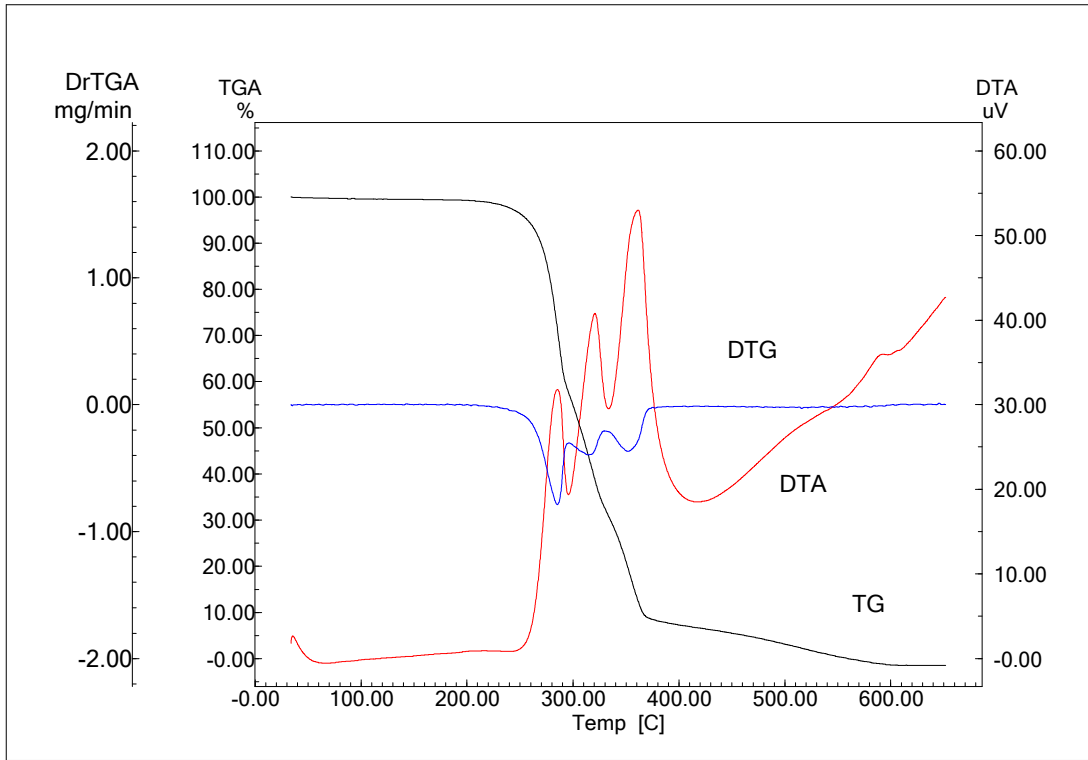
Espuma ensaio 8



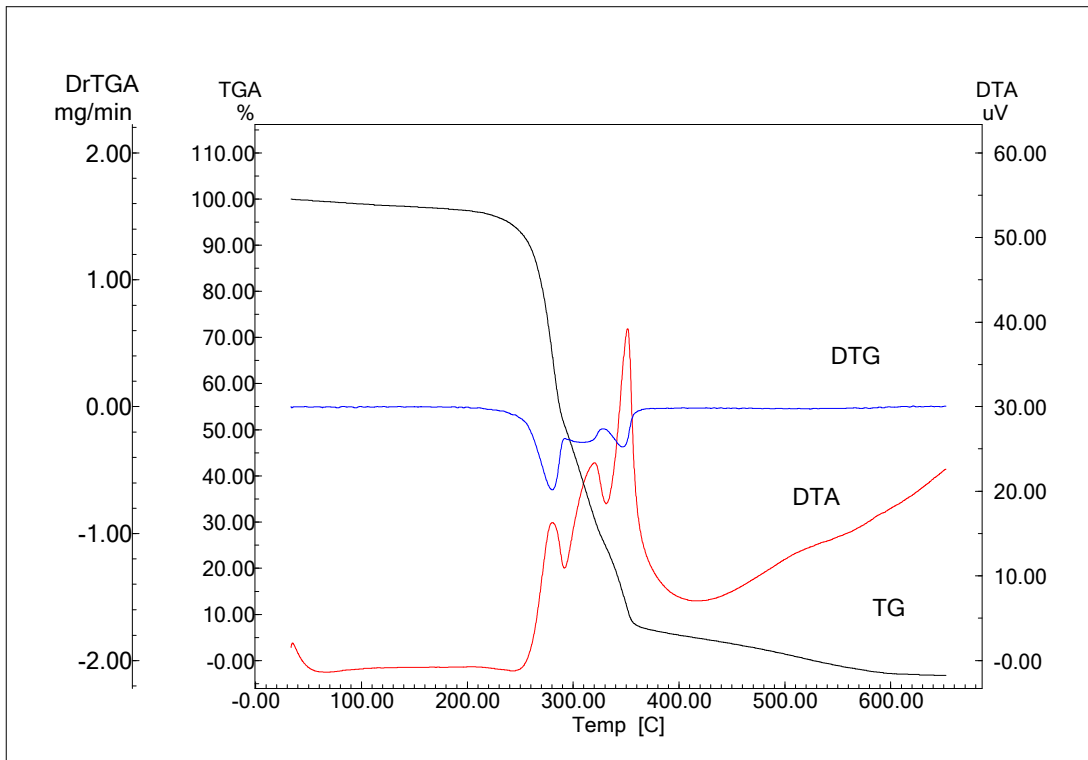
Espuma ensaio 9



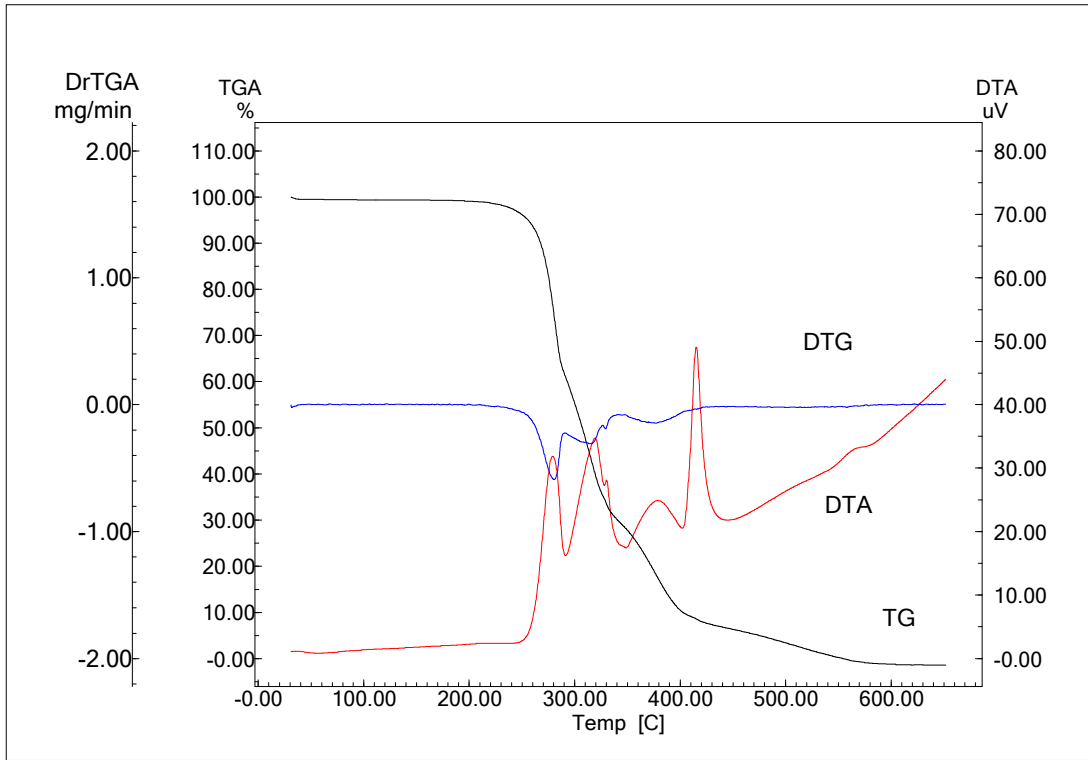
Espuma ensaio 10



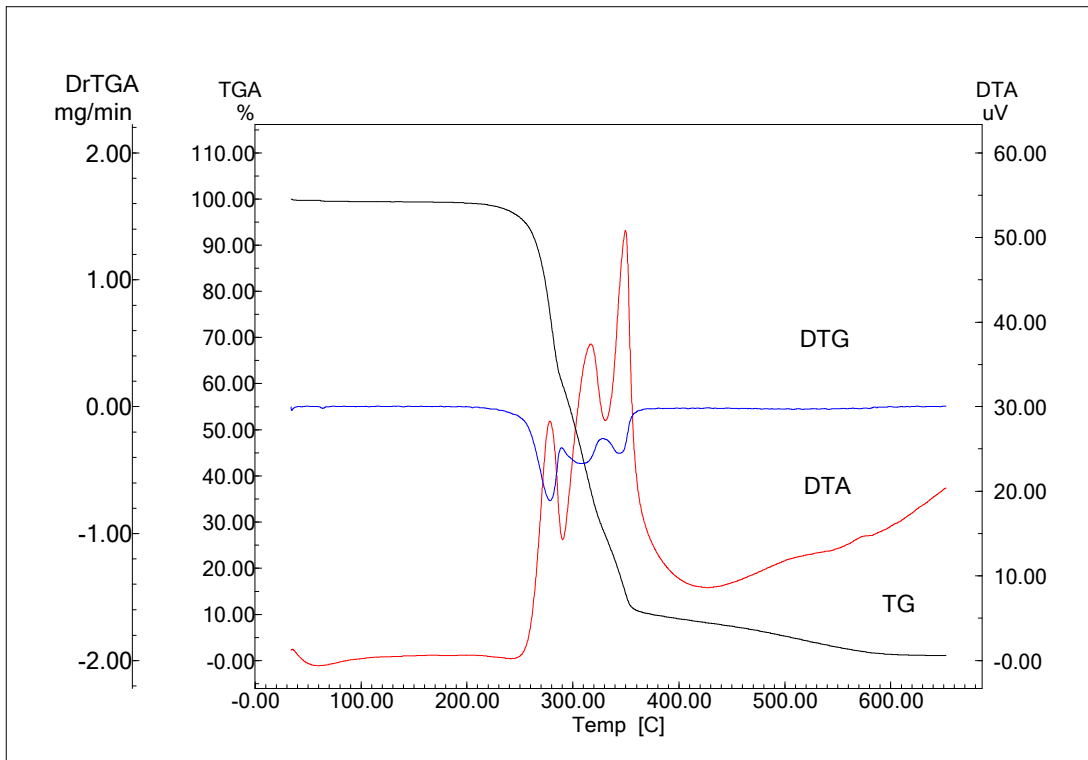
Espuma ensaio 11



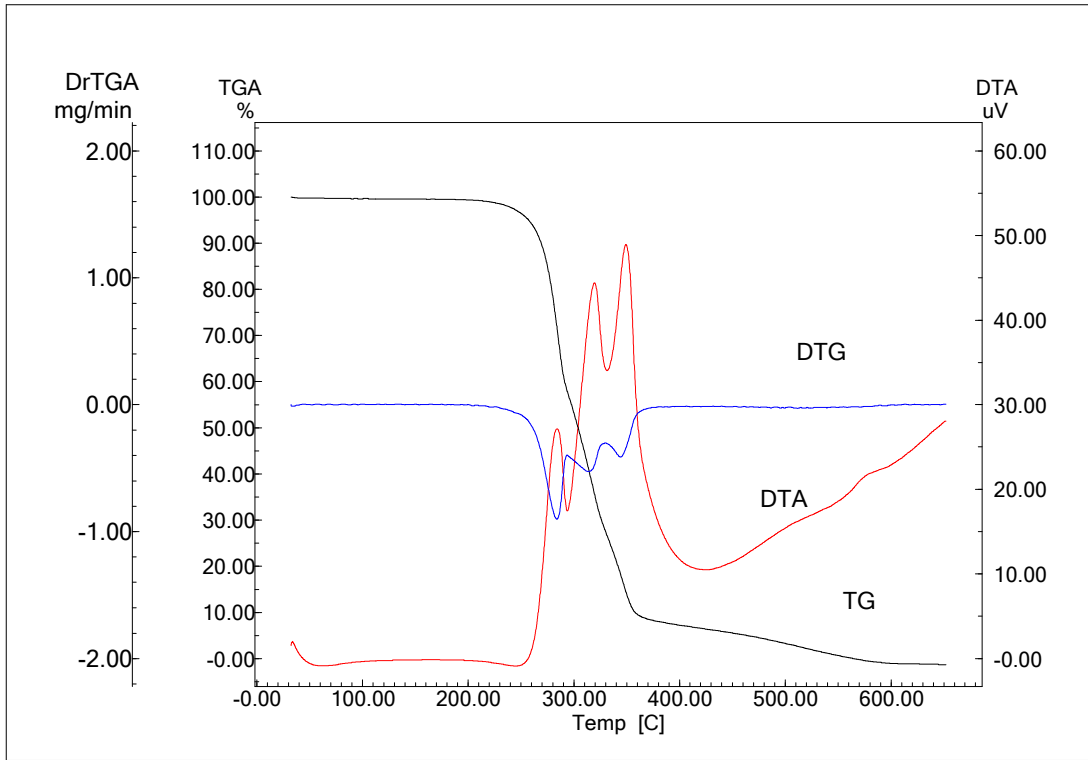
Espuma ensaio 12



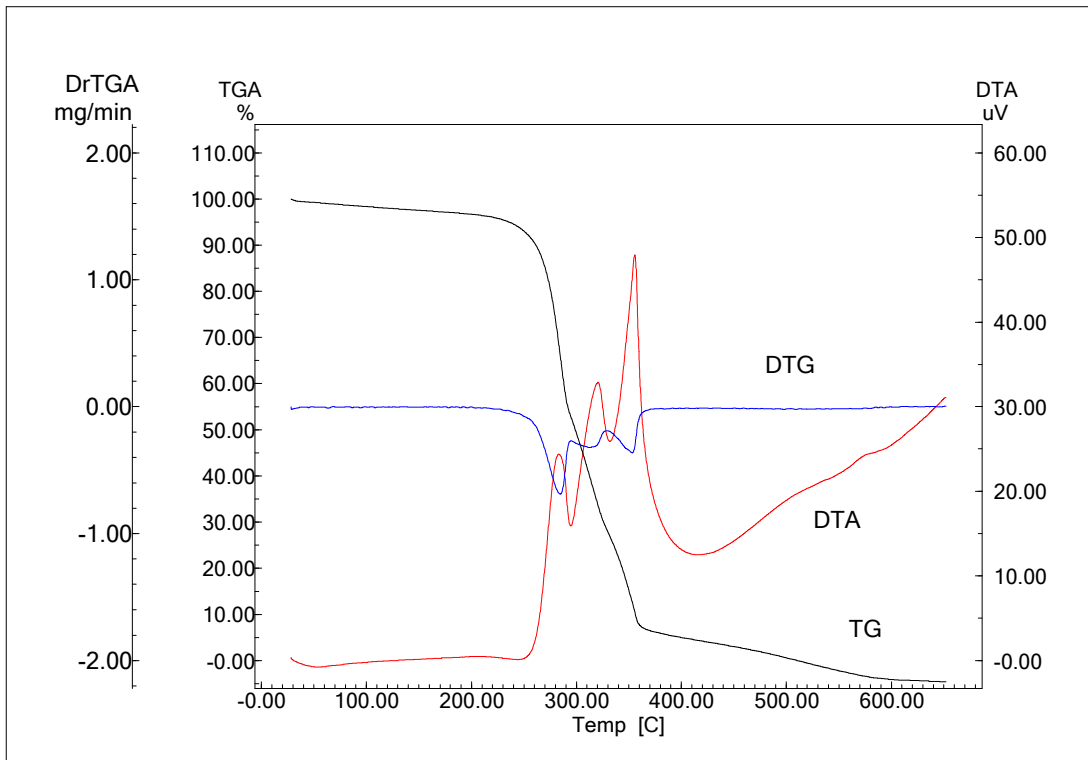
Espuma ensaio 13



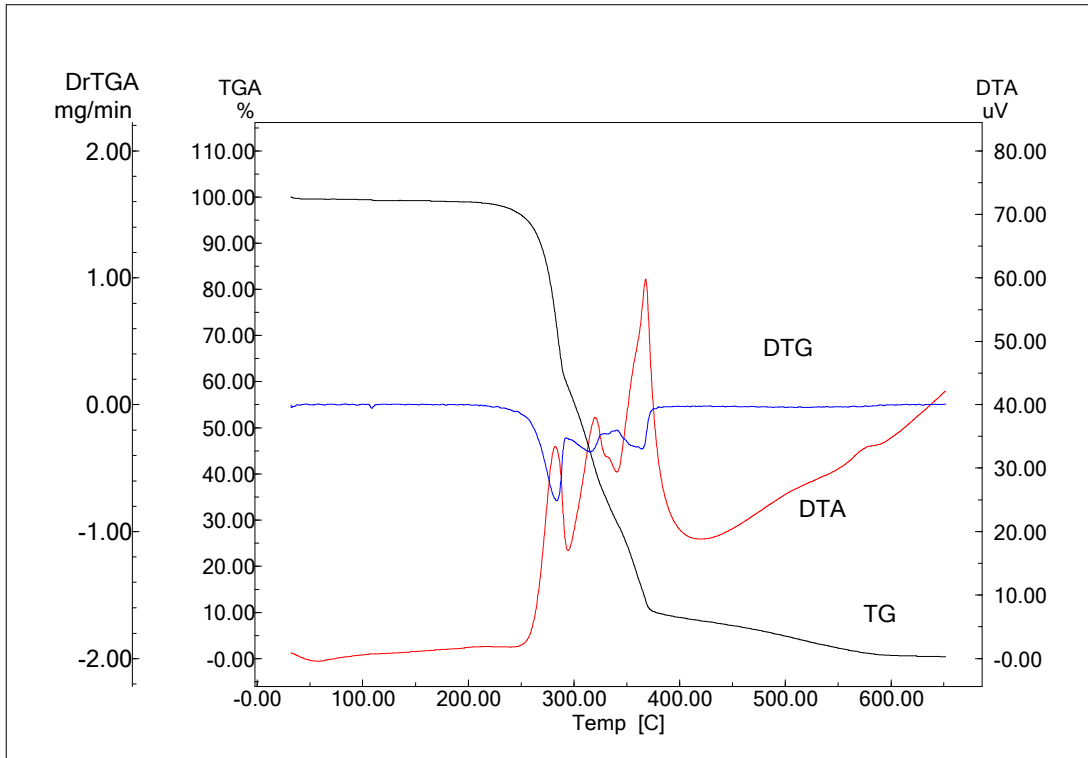
Espuma ensaio 14



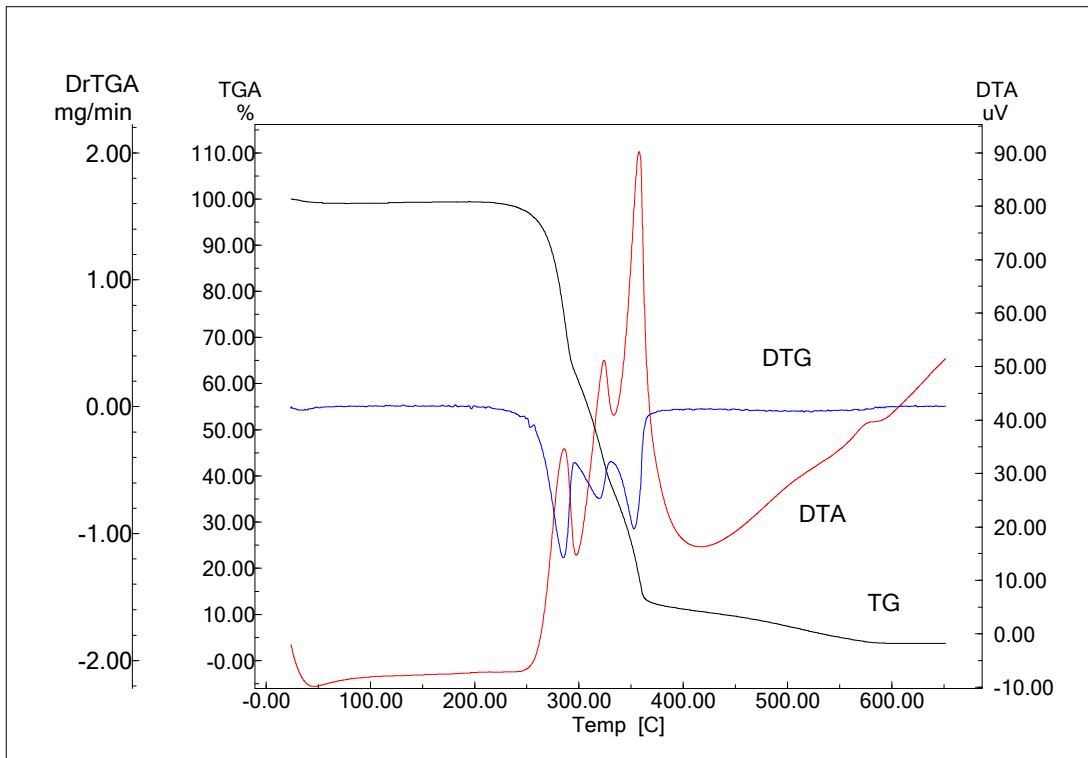
Espuma ensaio 15



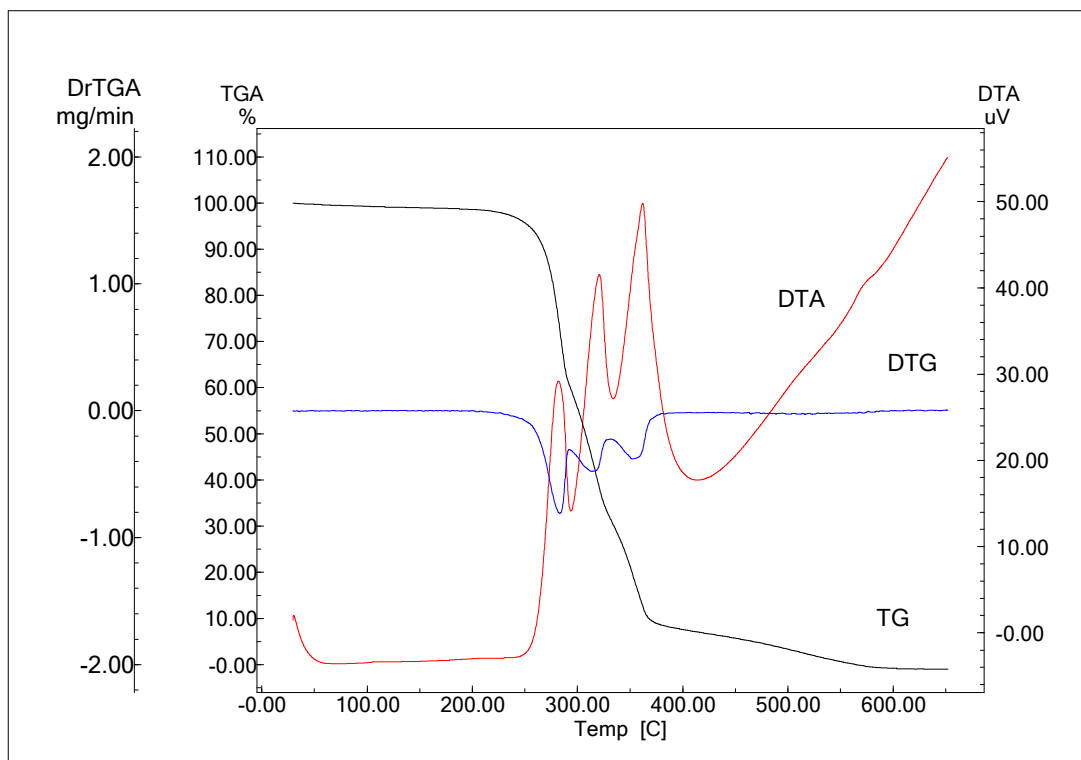
Espuma ensaio 16



Espuma ensaio 17 (1°)

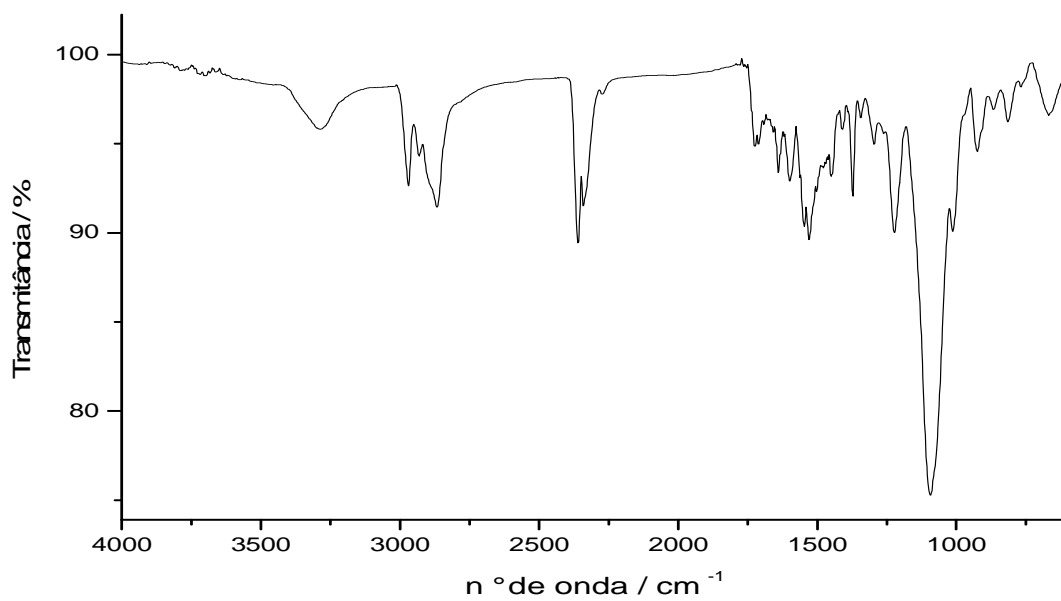


Espuma ensaio 17 (2°)

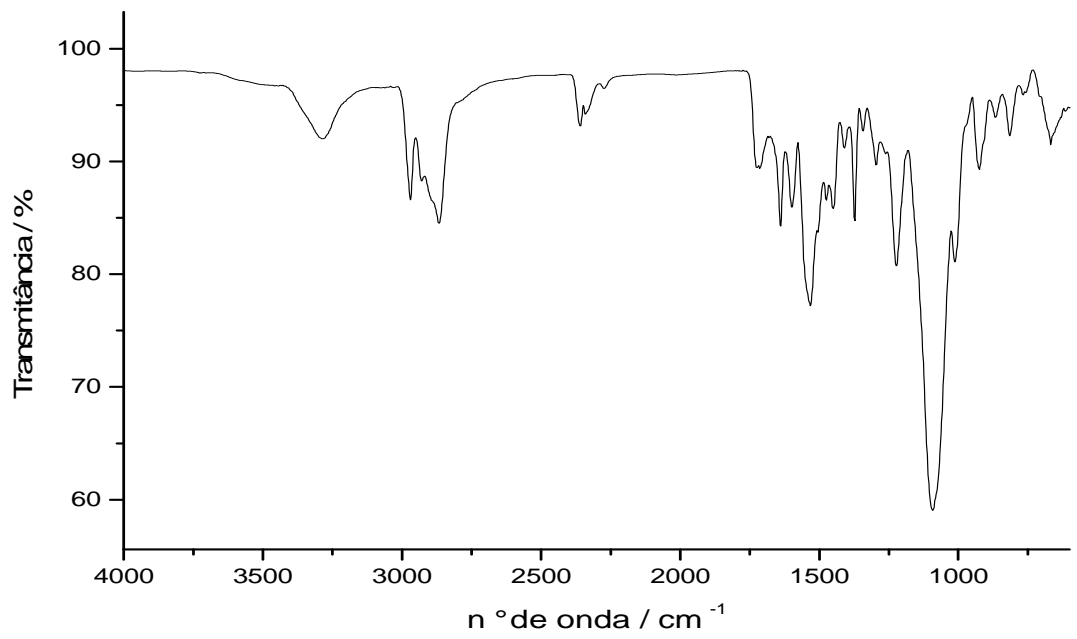


Espuma ensaio 17 (3°)

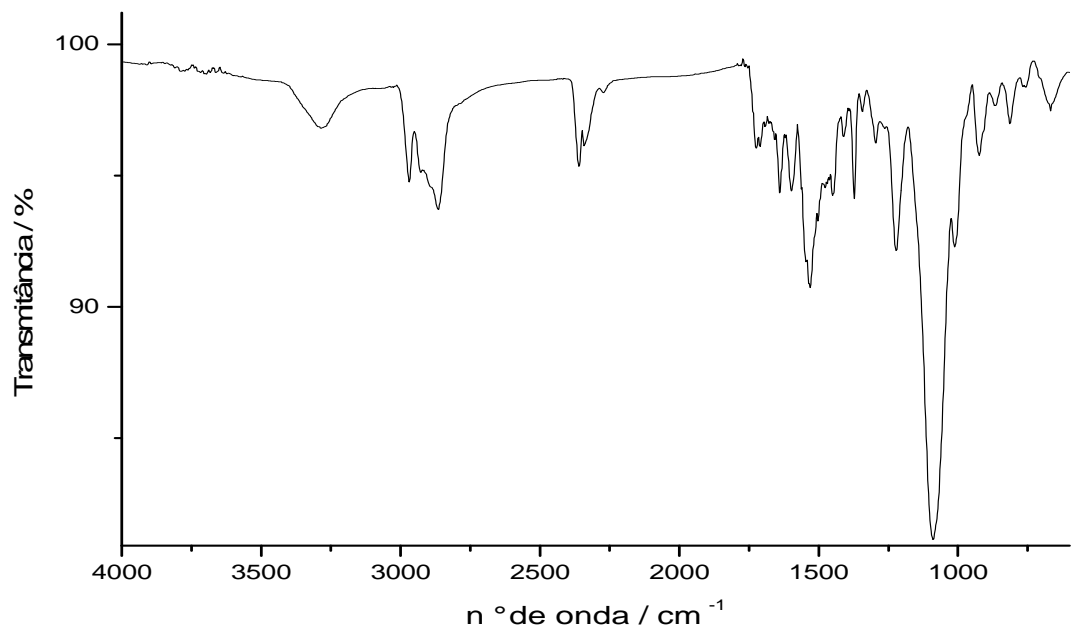
6. 3) ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DAS ESPUMAS DE POLIURETANO FLEXÍVEL



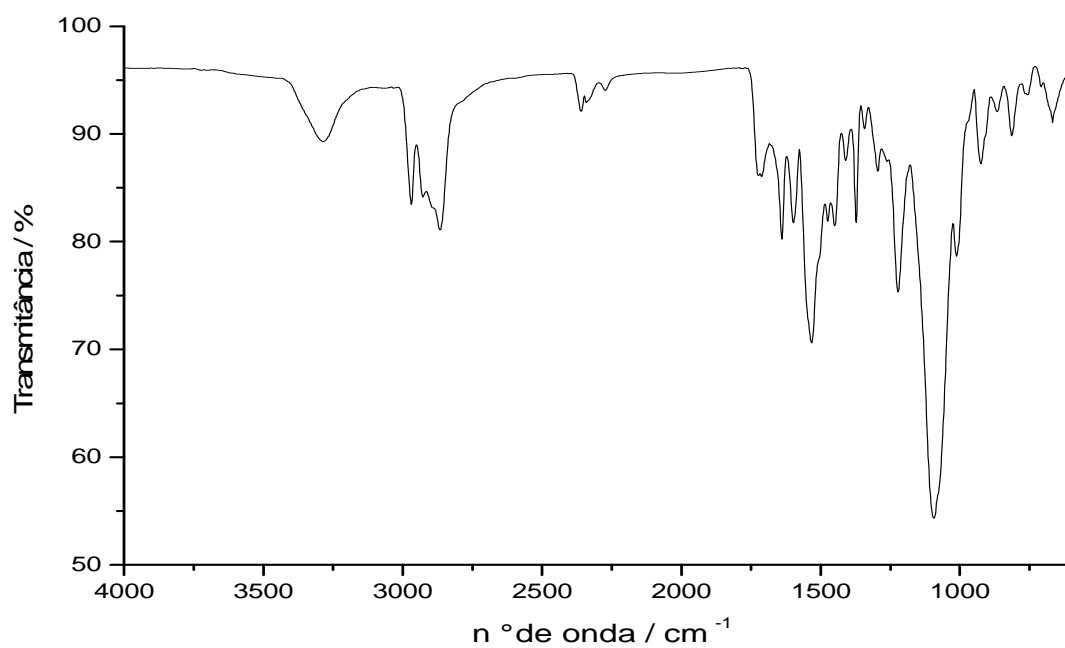
Espuma ensaio 1



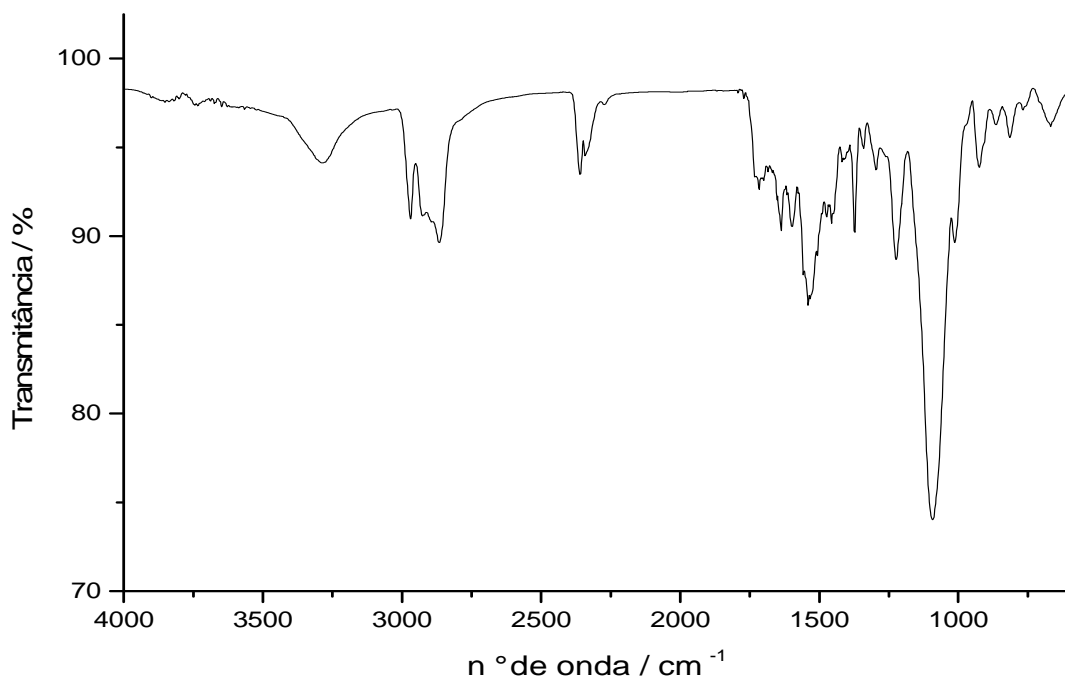
Espuma ensaio 2



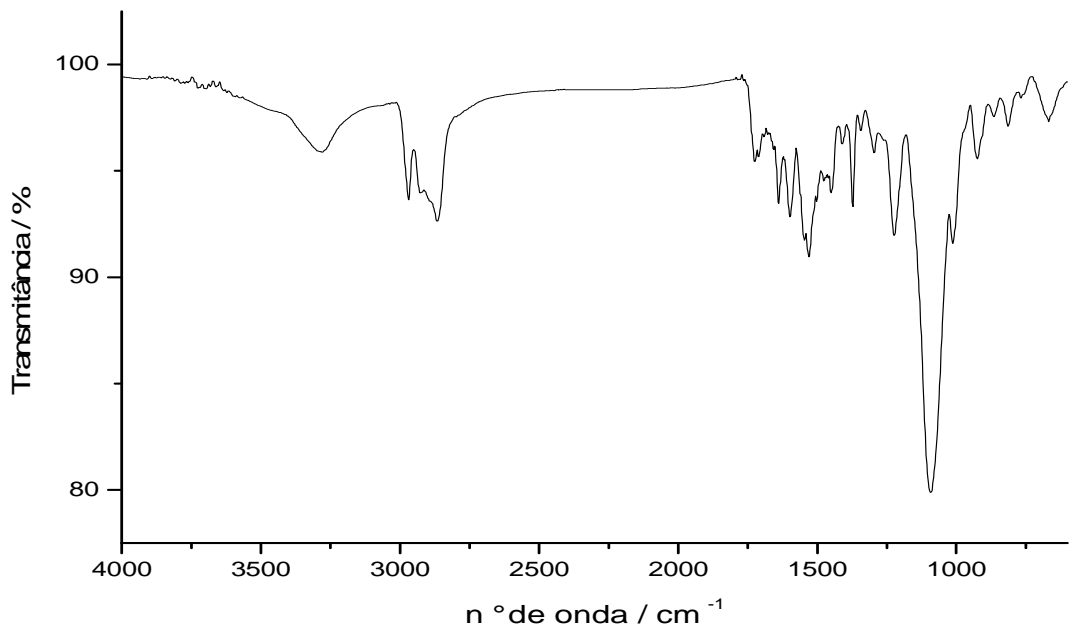
Espuma ensaio 3



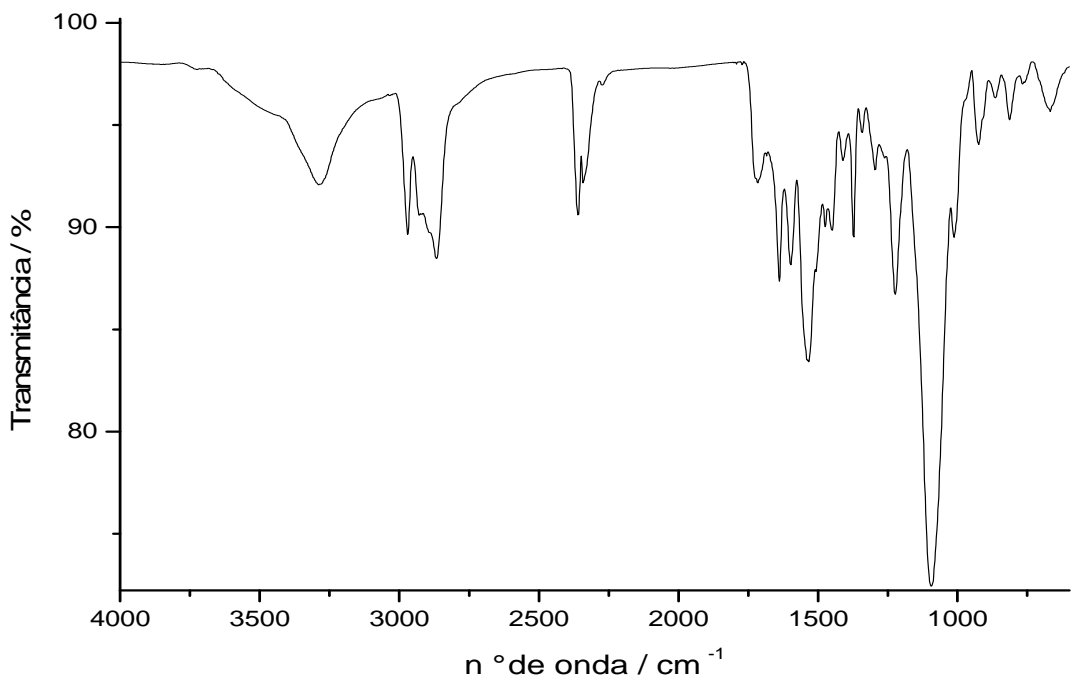
Espuma ensaio 4



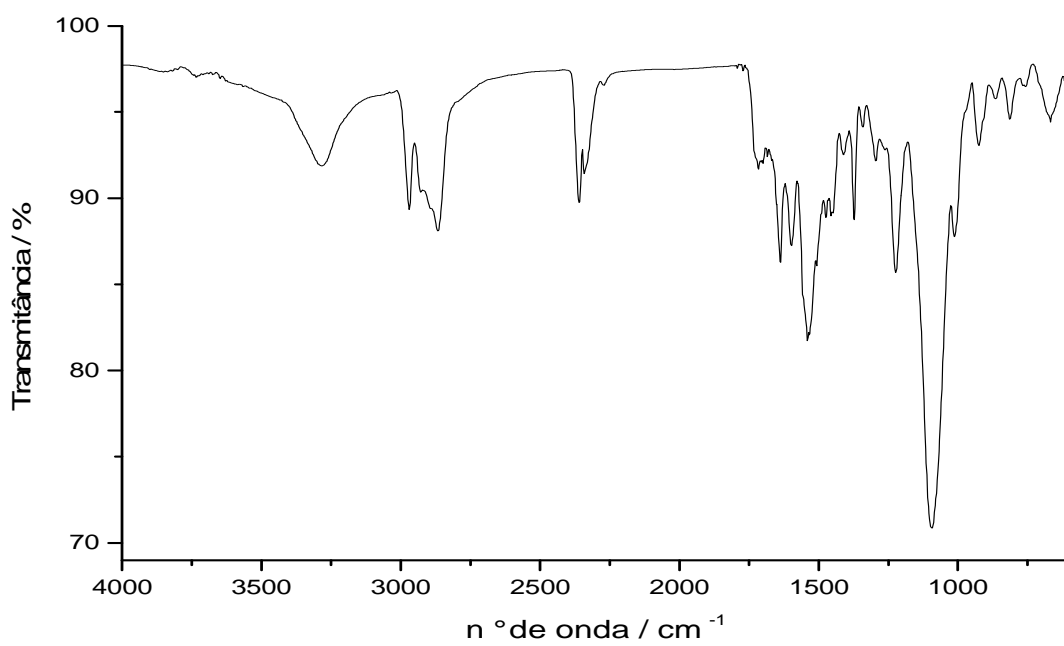
Espuma ensaio 5



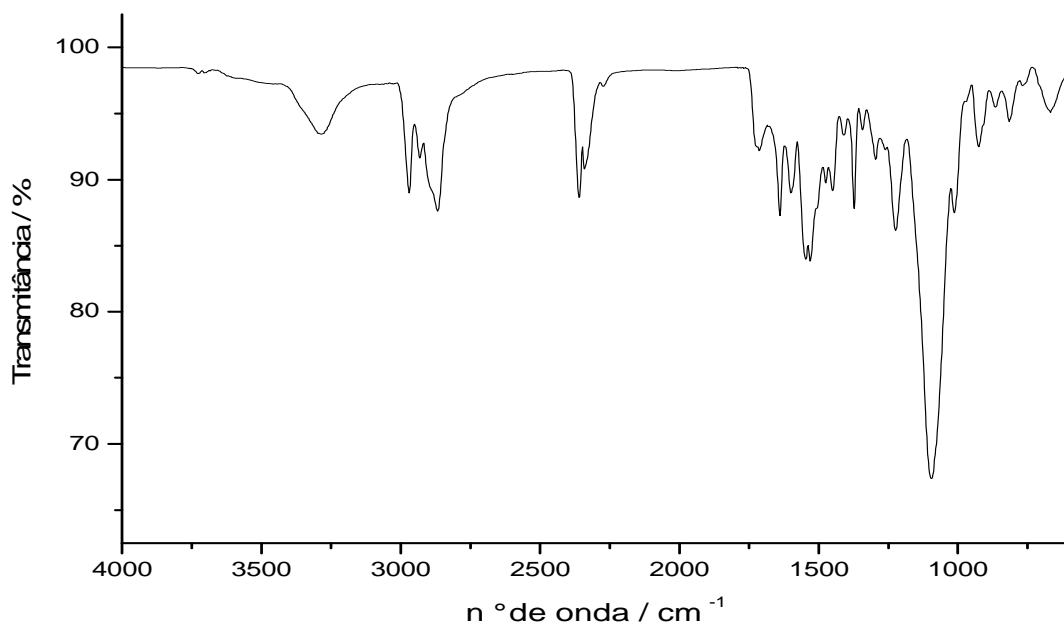
Espuma ensaio 6



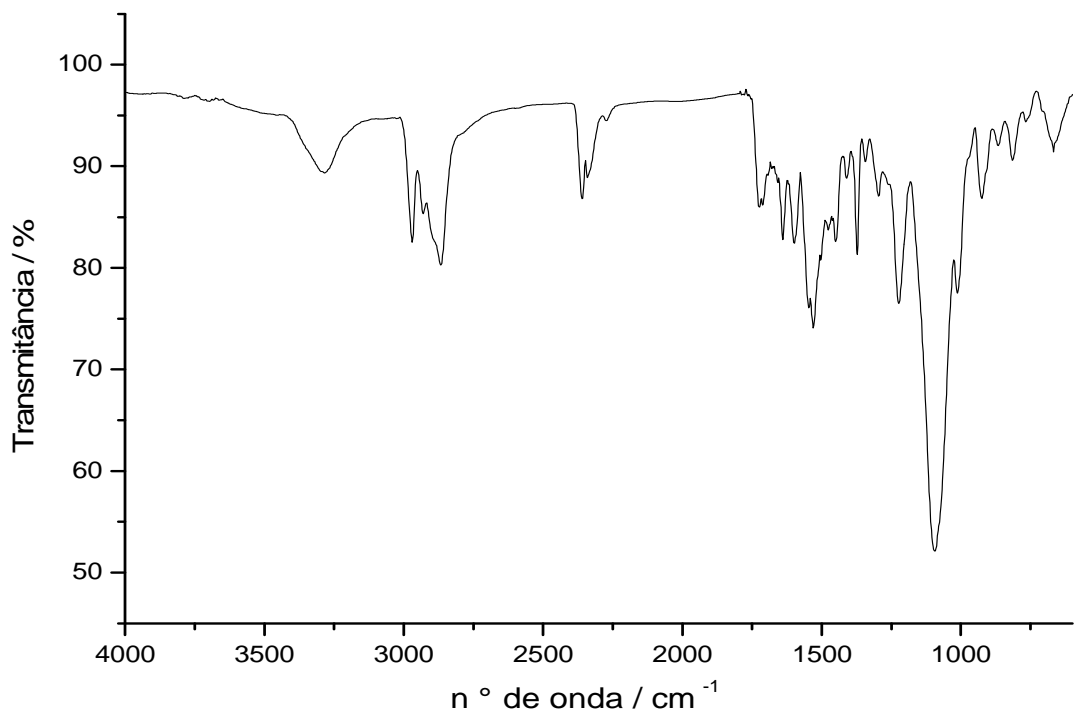
Espuma ensaio 7



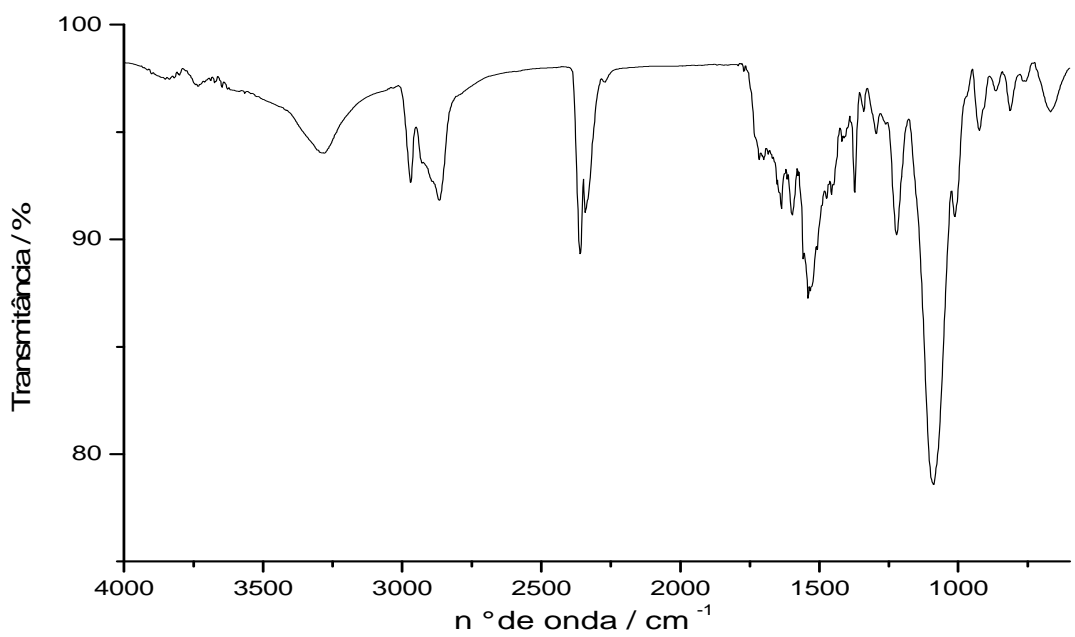
Espuma ensaio 8



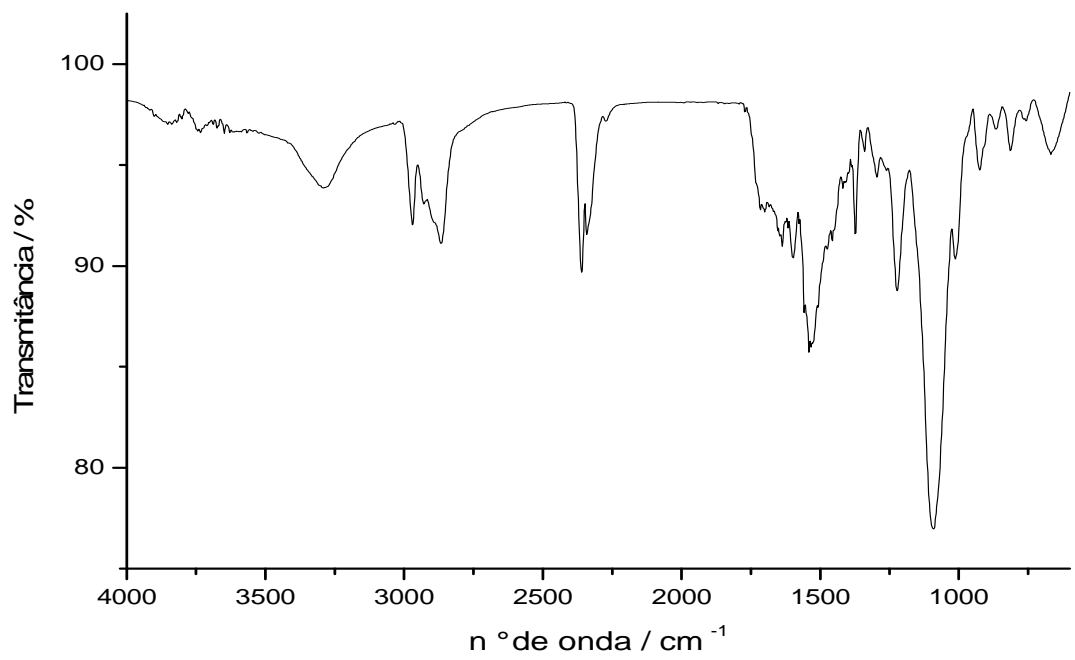
Espuma ensaio 9



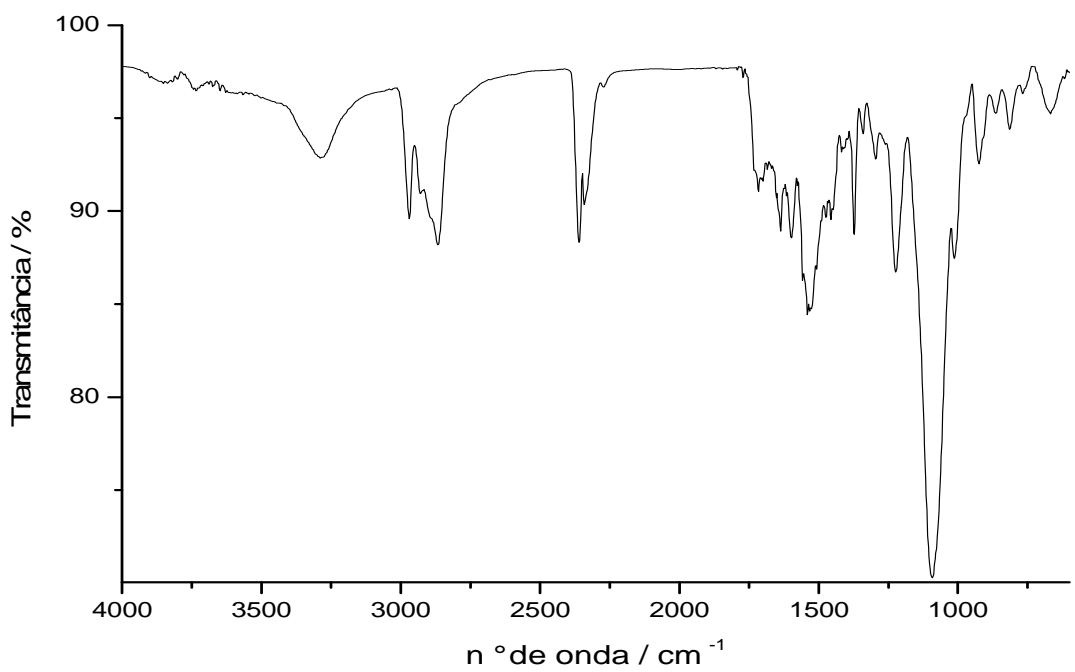
Espuma ensaio 10



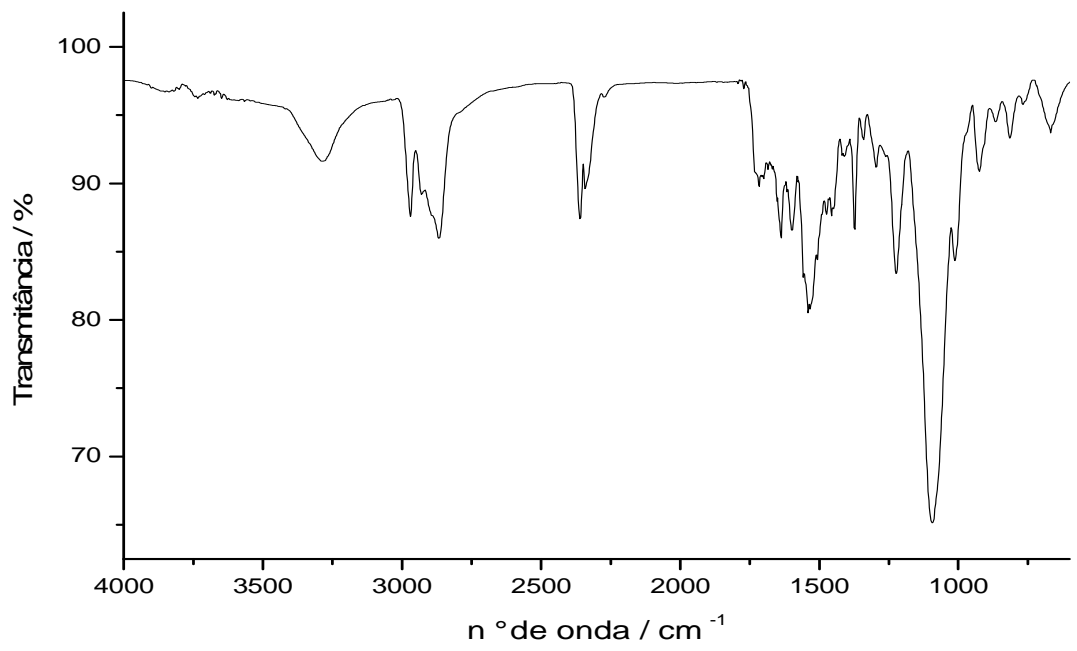
Espumas ensaio 11



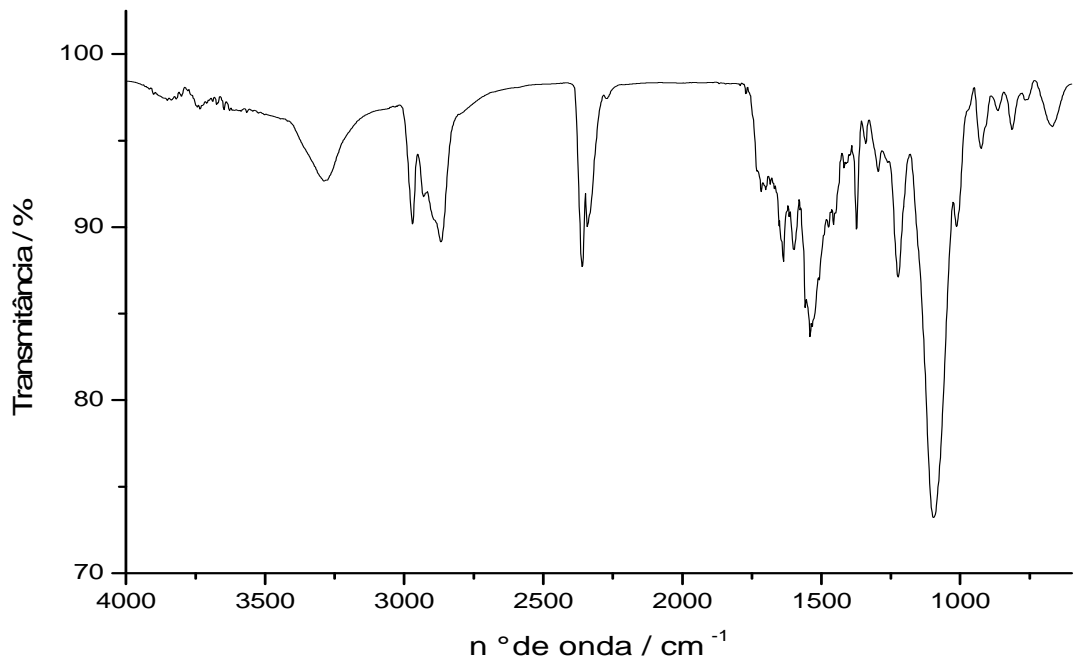
Espuma ensaio 12



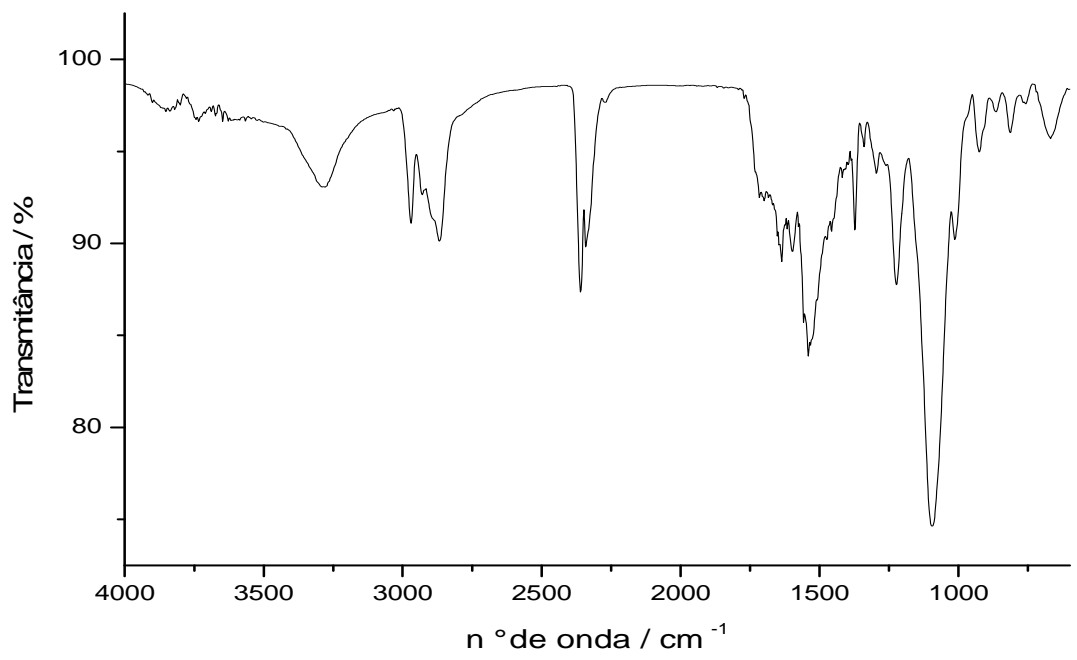
Espuma ensaio 13



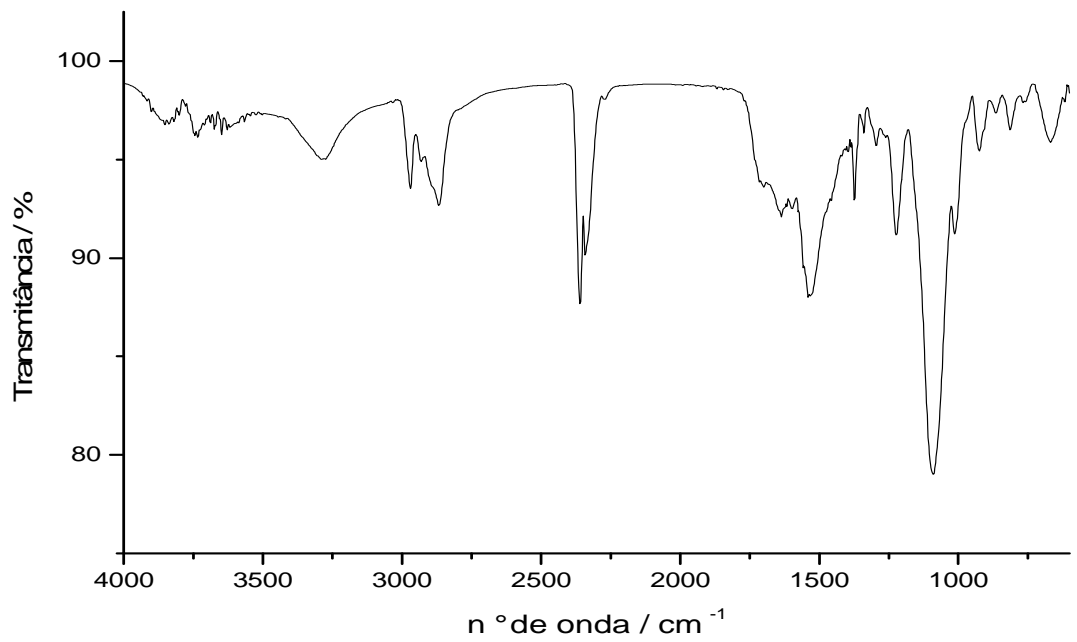
Espuma ensaio 14



Espuma ensaio 15

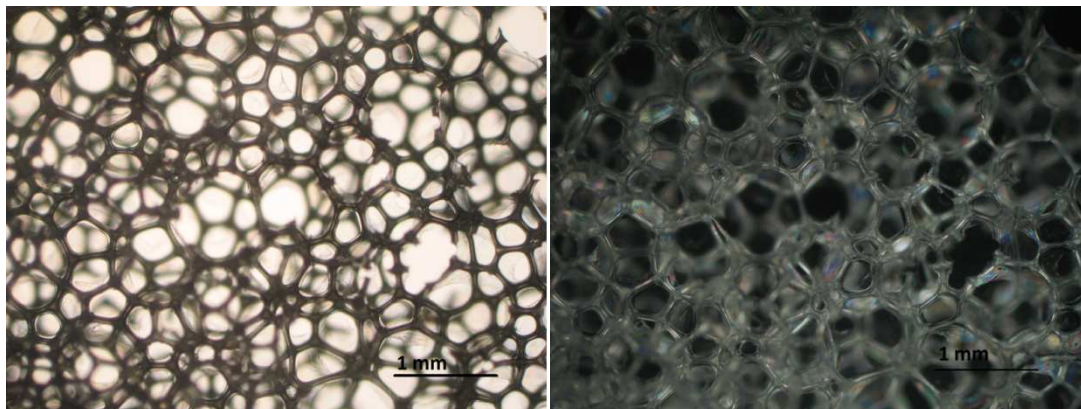


Espuma ensaio 16

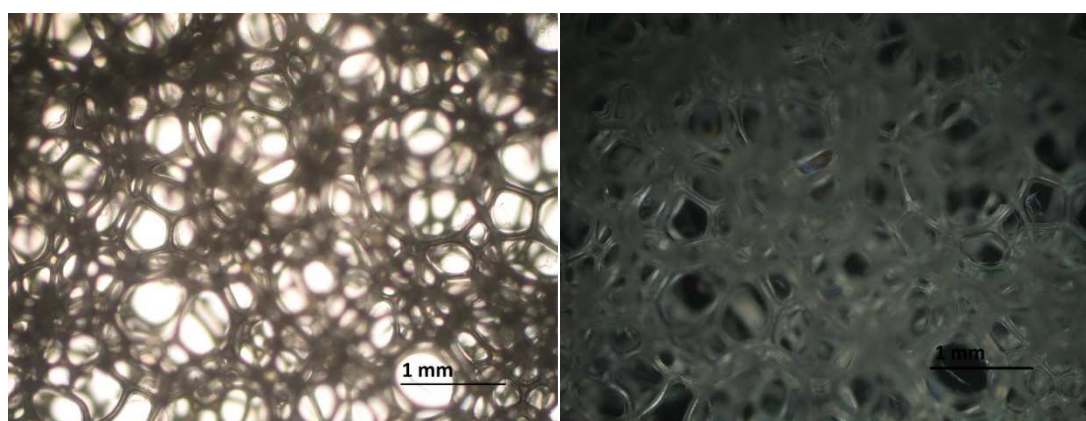


Espuma ensaio 17

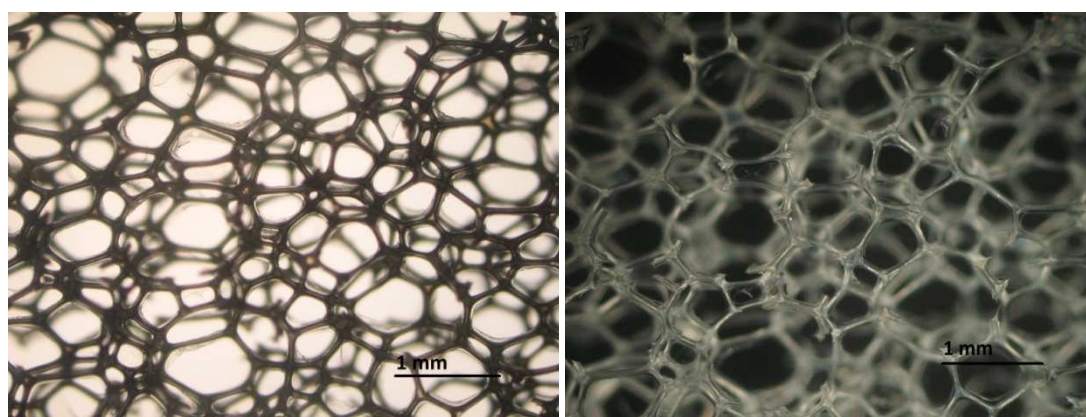
6. 4) IMAGENS DAS ESPUMAS OBTIDAS NO MICROSCÓPIO ÓTICO DE LUZ POLARIZADA



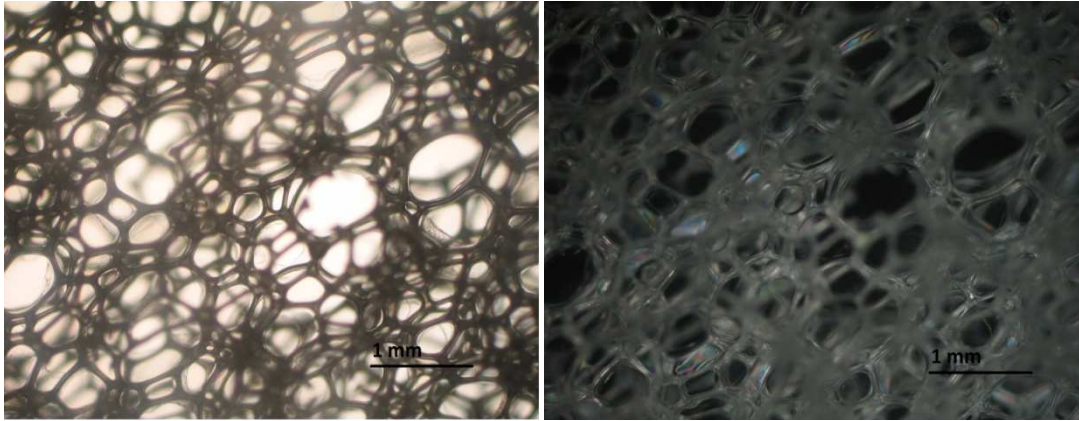
Espuma ensaio 1. Imagem à esquerda sem e à direita com nicóis cruzados.



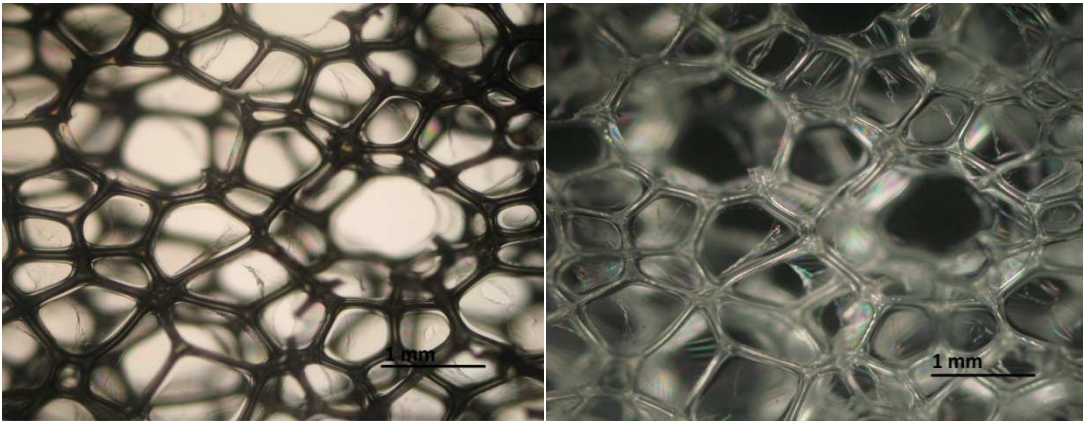
Espuma ensaio 2. Imagem à esquerda sem e à direita com nicóis cruzados.



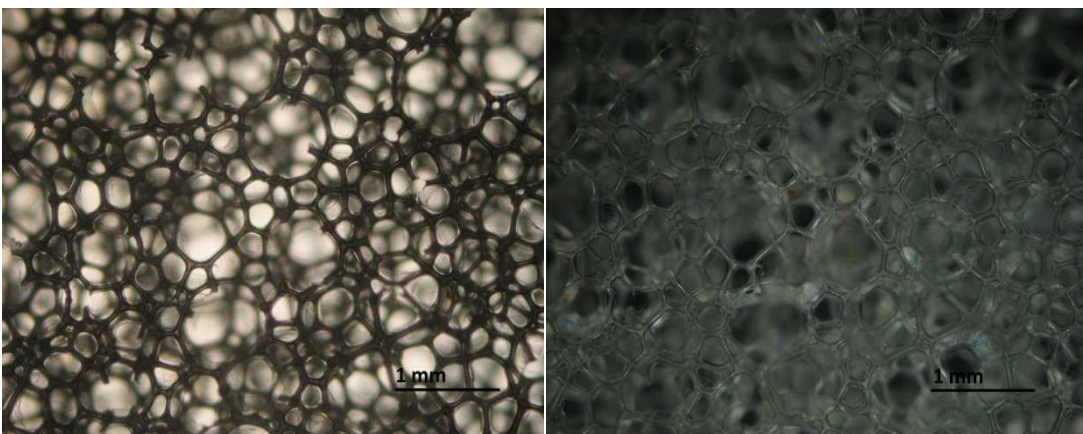
Espuma ensaio 3. Imagem à esquerda sem e à direita com nicóis cruzados.



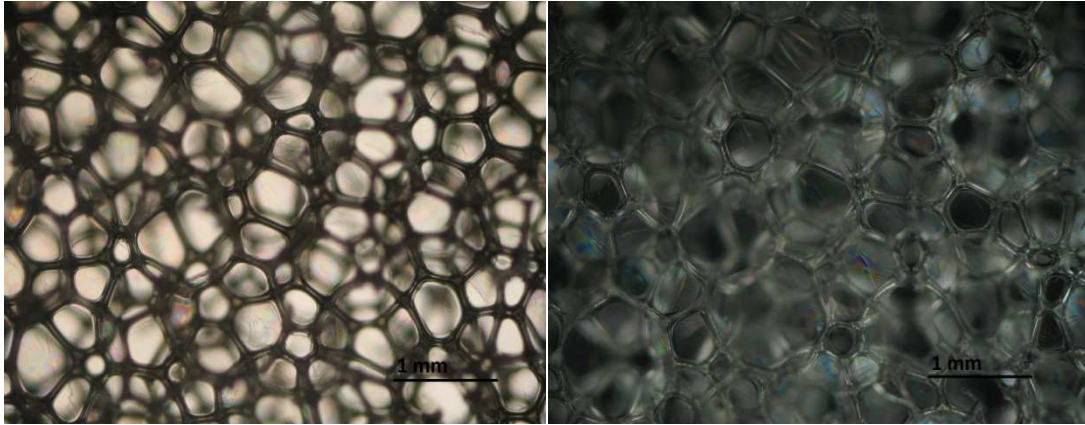
Espuma ensaio 4. Imagem à esquerda sem e à direita com nicóis cruzados.



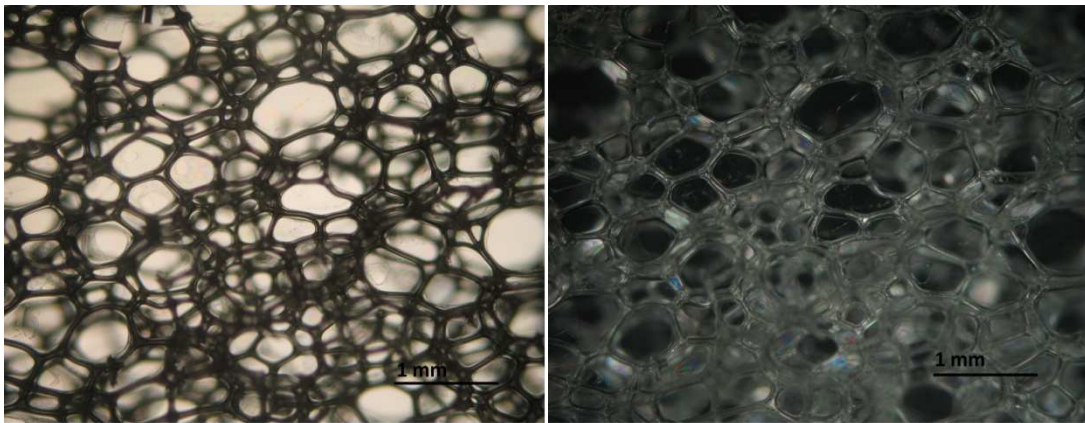
Espuma ensaio 5. Imagem à esquerda sem e à direita com nicóis cruzados.



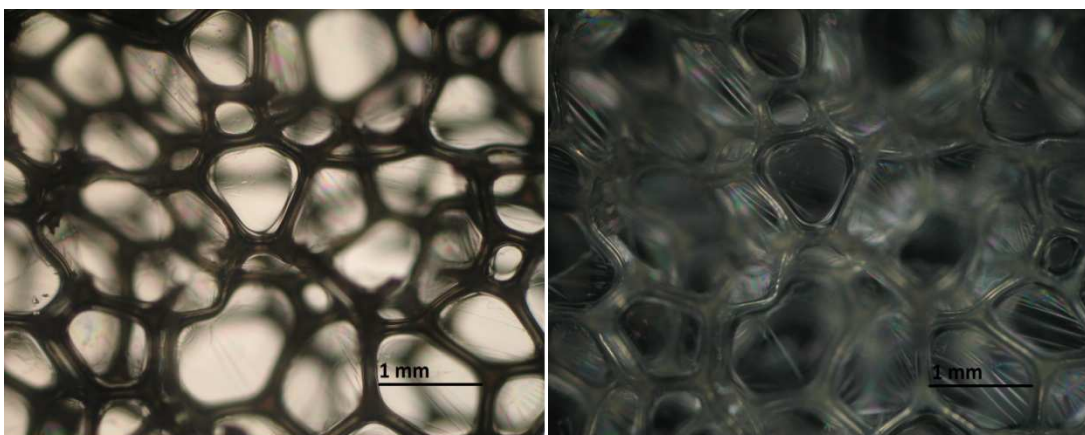
Espuma ensaio 6. Imagem à esquerda sem e à direita com nicóis cruzados.



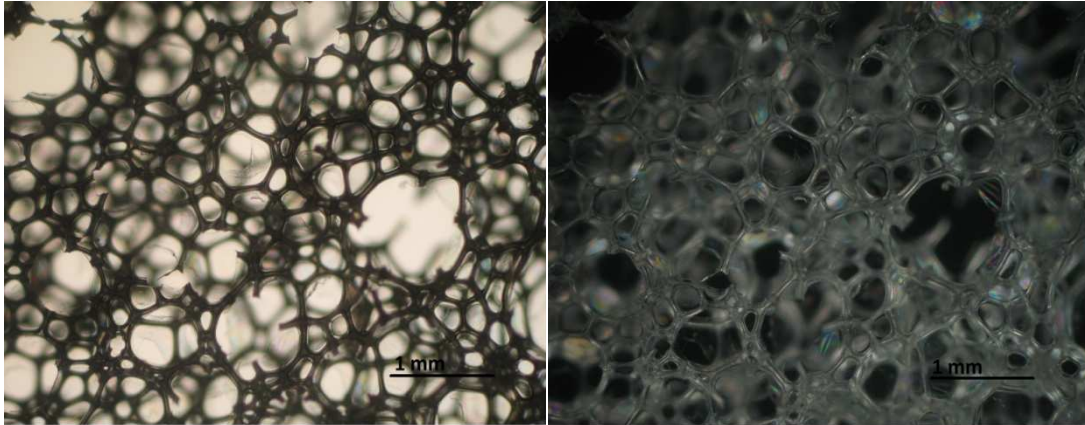
Espuma ensaio 7. Imagem à esquerda sem e à direita com nicóis cruzados.



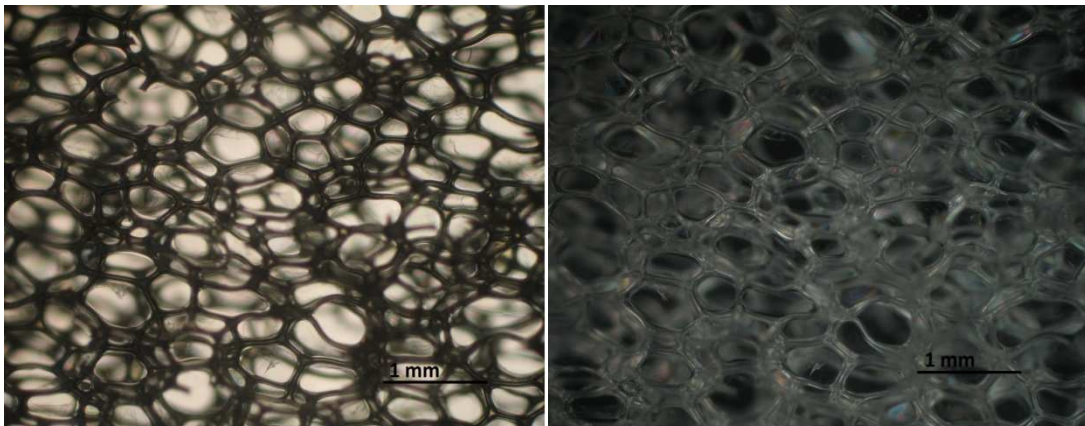
Espuma ensaio 8. Imagem à esquerda sem e à direita com nicóis cruzados.



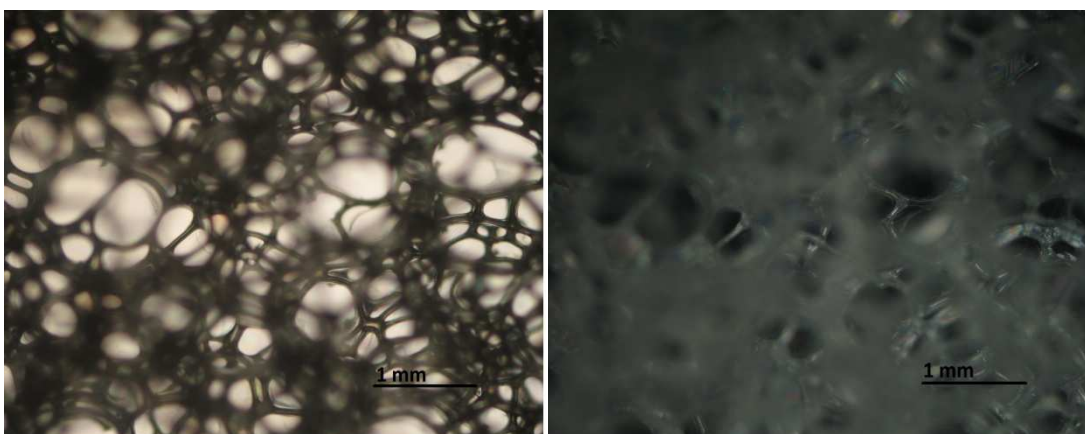
Espuma ensaio 9. Imagem à esquerda sem e à direita com nicóis cruzados.



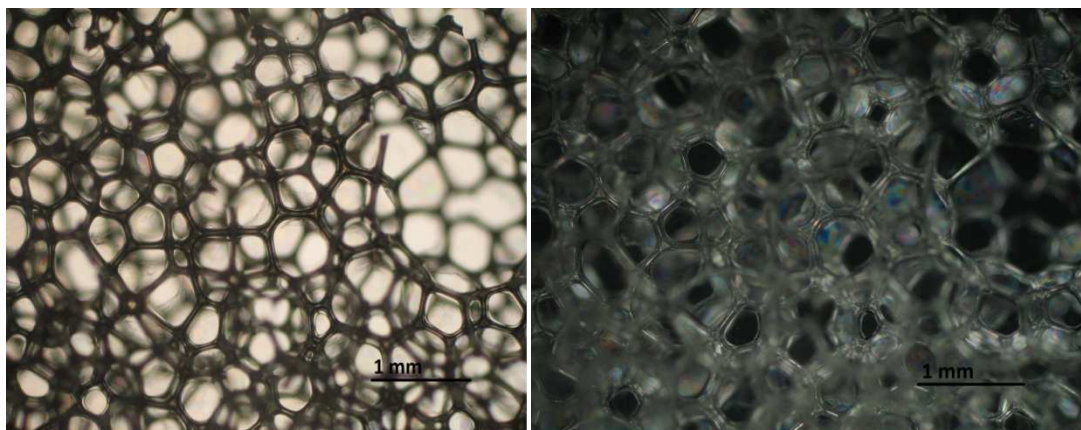
Espuma ensaio 10. Imagem à esquerda sem e à direita com nicóis cruzados.



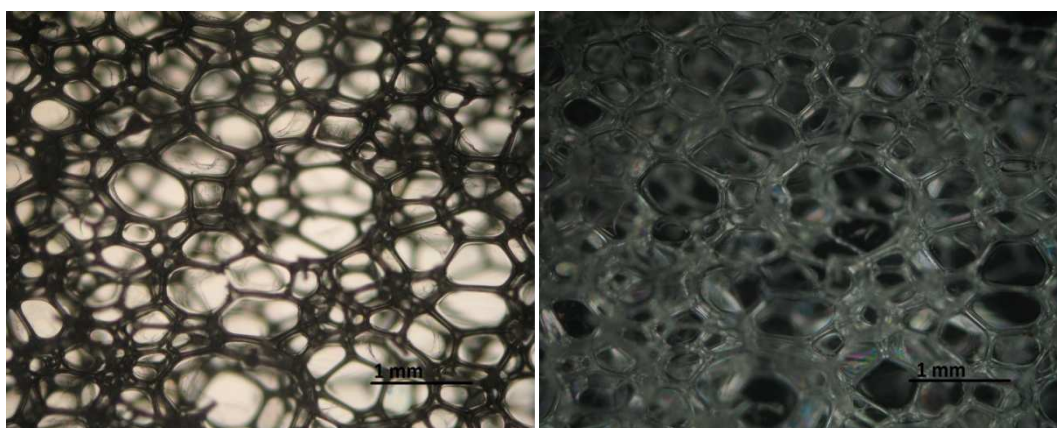
Espuma ensaio 11. Imagem à esquerda sem e à direita com nicóis cruzados.



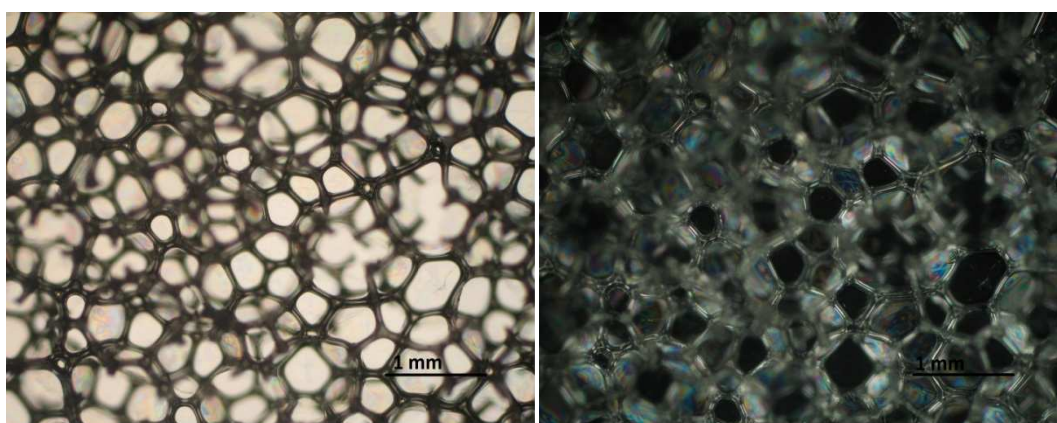
Espuma ensaio 12. Imagem à esquerda sem e à direita com nicóis cruzados.



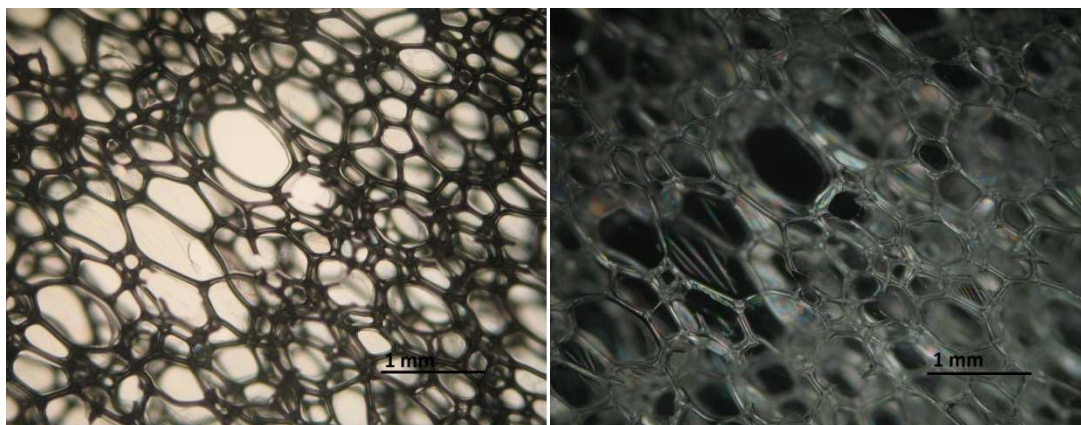
Espuma ensaio 13. Imagem à esquerda sem e à direita com nicóis cruzados.



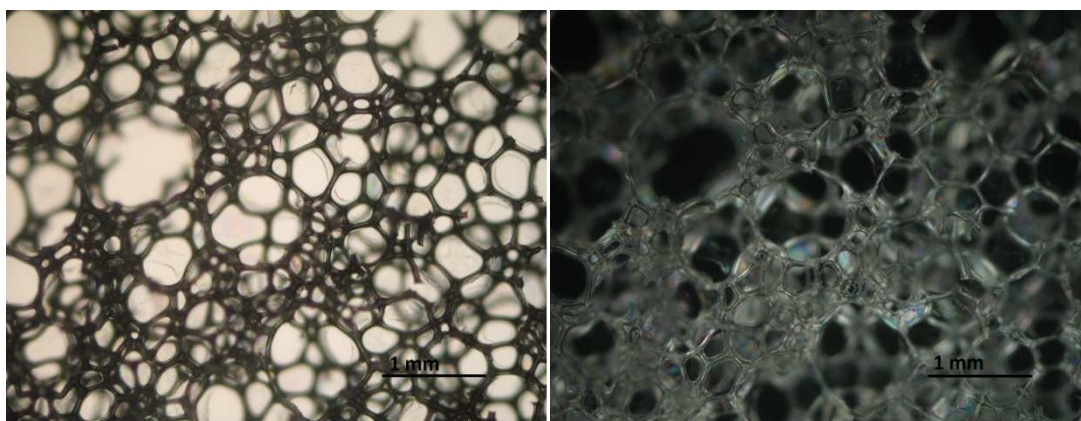
Espuma ensaio 14. Imagem à esquerda sem e à direita com nicóis cruzados.



Espuma ensaio 15. Imagem à esquerda sem e à direita com nicóis cruzados.



Espuma ensaio 16. Imagem à esquerda sem e à direita com nicóis cruzados.



Espuma ensaio 17. Imagem à esquerda sem e à direita com nicóis cruzados.

