VIVIANE MOREIRA PAULUS

POLIURETANO RECICLADO: SEU USO EM COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química, Curso de Pós-Graduação em Química - Área de Concentração Química Orgânica, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Sônia Faria Zawadzki

CURITIBA

2002

FICHA CATALOGRÁFICA

Paulus, Viviane Moreira

Poliuretano reciclado: seu uso em composições poliméricas / Viviane Moreira Paulus – Curitiba, 2002.

xix, 175 f. il.

Orientador: Sônia Faria Zawadzki

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Exatas.

1. Poliuretano. 2. Espuma. 3. Reciclagem. 4. Hidrólise. 5. Materiais compostos. 6. Compósitos poliméricos. I. Zawadzki, Sônia Faria. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

TERMOS LIVRES: Espuma rígida. Hidrólise alcalina. Composições poliméricas.

CDD 20. 668.4239

TERMO DE APROVAÇÃO

POLIURETANO RECICLADO: SEU USO EM COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS

por

VIVIANE MOREIRA PAULUS

Dissertação aprovada como requisito

parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador: _____

Profª. Drª. Sônia Faria Zawadzki
Deptº de Química – UFPR

_____

Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Deptº de Química - UFRGS

_____

Profª. Drª. Leni Campos Akcelrud
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 18 de abril de 2002.

AGRADECIMENTOS

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos que fizeram a diferença.

Aos loucos por poliuretanos e pela ciência.

Aos que desenvolveram a ciência e a tecnologia, os quais tornaram possível a realização deste trabalho.

Aos meus pais que mesmo não entendendo souberam compreender a diferença.

Aos colegas pelas diferentes contribuições e auxílios, que aprimoraram este trabalho.

Aos vários professores, que gentilmente cederam seus laboratórios e equipamentos para esta realização e, também, pelas valorosas sugestões e orientações.

Aqueles que souberem utilizar estes conhecimentos para o progresso da ciência, da tecnologia e da vida, promovendo o desenvolvimento sustentado.

Meu especial agradecimento a todas as pessoas que colaboraram como sujeitos desta pesquisa e a todos os anônimos que foram indispensáveis.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS ix
LISTA DE ESPECTROS xi
LISTA DE GRÁFICOS xii
LISTA DE TABELAS xiv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS xv
RESUMO xviii
ABSTRACT xix
1 INTRODUÇÃO 1
2 REVISÃO DA LITERATURA 4
2.1 POLIURETANOS 4
2.1.1 Isocianatos 6
2.1.2 Polióis 15
2.1.3 Extensores de Cadeia/Agentes de Ligação Cruzada 19
2.1.4 Aditivos 21
2.1.4.1 Surfactantes 21
2.1.4.2 Catalisadores 22
2.1.4.3 Agentes de Expansão 23
2.1.4.4 Retardantes de Chamas 23
2.1.4.5 Cargas 24
2.1.5 Espumas Rígidas 24
2.1.5.1 Histórico 24
2.1.5.2 Propriedades 25
2.2 RECICLAGEM 28
2.2.1 Reciclagem Física (Mecânica) 32
2.2.1.1 Prensagem adesiva 32
2.2.1.2 Colagem de partículas ou recolagem de espuma flexível 32
2.2.1.3 Moldagem por compressão 32

2.2.1.4 Pó de poliuretano ou micronização 33
2.2.1.5 Moldagem por injeção 33
2.2.2 Recuperação de Energia 33
2.2.3 Reciclagem Química Avançada/Reciclagem de Matérias-Primas 34
2.2.3.1 Hidrólise 35
2.2.3.2 Glicólise: 37
2.2.3.3 Aminólise 38
2.2.4 Desvantagens dos Processos Existentes 38
2.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS 40
3 JUSTIFICATIVA 44
4 OBJETIVOS 46
5 MATERIAIS E MÉTODOS 47
5.1 PURIFICAÇÃO DOS REAGENTES E SOLVENTES 47
5.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS 59
5.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 60
5.3.1 Tratamento Prévio e Caracterização Física da Espuma 60
5.3.1.1 Análise granulométrica 60
5.3.1.2 Determinação da densidade 63
5.3.1.3 Estudo da Solubilidade 63
5.3.1.4 Micronização 64
5.3.2 Reações de Hidrólise 64
5.3.2.1 Planejamento do experimento 64
5.3.2.2 Reação de hidrólise alcalina parcial 65
5.3.2.3 Comprimento de onda da radiação ultravioleta 65
5.3.2.4 Reação de hidrólise alcalina total 66
5.3.2.5 Separação dos produtos da hidrólise alcalina total 66
5.3.3 Caracterização Química 67
5.3.3.1 Espectroscopia no infravermelho 67

5.3.3.2 Microanálise qualitativa para diferenciação entre poliuretanos à base de poliéster ou poliéter 68
5.3.3.3 Microanálise qualitativa para diferenciação entre poliuretanos à base de MDI ou TDI 69
5.3.3.4 Determinação do índice de aminas totais – titulação direta 69
5.3.3.5 Determinação do índice de aminas totais – retrotitulação 70
5.3.3.6 Determinação do índice de isocianato (NCO) 71
5.3.3.7 Análise do teor de sólidos 72
5.3.3.8 Avaliação do tempo de gel, intervalo de reação e pico exotérmico 72
5.3.4 Preparação das Composições Poliméricas 73
5.3.4.1 Preparação dos corpos de prova 73
5.3.5 Estudo de Reologia 75
5.3.5.1 Classificação em função da taxa de cisalhamento 75
5.3.5.2 Classificação em função do tempo 75
5.3.5.3 Medida da viscosidade com Reômetro 76
5.3.5.4 Medida da viscosidade com copo FORD nº 4 76
5.3.6 Avaliação das Propriedades Mecânicas 77
5.3.6.1 Determinação da dureza 77
5.3.7 Determinação da resistência ao impacto 77
5.3.7.1 Determinação das propriedades sob tração 79
5.3.7.2 Determinação das propriedades sob flexão 80
5.3.8 Análise Térmica 81
5.3.8.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) 81
5.3.8.2 Termogravimetria (TGA) 81
5.3.9 Morfologia 82
5.3.9.1 Microscopia ótica 82
5.3.9.2 Difração de Raios-X 82
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO 83
6.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DA ESPUMA 83

6.1.1 Análise Granulométrica 83
6.1.2 Operação de Micronização 85
6.1.3 Densidade 85
6.1.4 Solubilidade 86
6.1.5 Estudo da Composição Química 87
6.1.6 Hidrólise Alcalina Total 94
6.2 HIDRÓLISE ALCALINA PARCIAL 102
6.2.1 Planejamento do Experimento 104
6.2.2 Definição das Melhores Condições da Reação 105
6.3 ESTUDO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DAS COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS 115
6.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS 125
6.5 ANÁLISE TÉRMICA 134
6.5.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 134
6.5.2 Termogravimetria (TGA) 141
6.6 MORFOLOGIA 143
6.6.1 Microscopia Ótica 143
6.6.2 Difração de Raios-X 148
6.7 INTERAÇÕES ENTRE O POLIURETANO REAGIDO E AS MATRIZES POLIMÉRICAS 152
6.7.1 Interações do Poliuretano 152
6.7.2 Interações da Resina Epóxi 156
6.7.3 Interações Poliuretano-Epóxi 157
6.7.4 Interações Poliuretano-Poliéster 159
7 OBSERVAÇÕES E CONCLUSÕES 161
8 REFERÊNCIAS 164

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2-1 - LIGAÇÃO URETANO 5
FIGURA 2-2 - REAÇÃO DE OBTENÇÃO DE UM POLIURETANO 5
FIGURA 2-3 - ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA DO GRUPO ISOCIANATO 7
FIGURA 2-4 - REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE UM DERIVADO DO ÁCIDO CARBÂMICO 8
FIGURA 2-5 - MECANISMO DA REAÇÃO DE OBTENÇÃO DE UM DÍMERO URETANO 9
FIGURA 2-6 - REAÇÃO DE OBTENÇÃO DE UMA POLIURÉIA 9
FIGURA 2-7 - REAÇÃO DE FORMAÇÃO DAS LIGAÇÕES ALOFANATO E BIURETO 10
FIGURA 2-8 - DIMERIZAÇÃO E TRIMERIZAÇÃO DOS ISOCIANATOS 11
FIGURA 2-9 - REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE UMA CARBODIIMIDA 11
FIGURA 2-10 - REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE UMA URETANOIMINA 12
FIGURA 2-11 - REAÇÃO DO GRUPO ISOCIANATO COM A ÁGUA 12
FIGURA 2-12 - REAÇÃO DO GRUPO ISOCIANATO COM ÁCIDO CARBOXÍLICO 13
FIGURA 2-13 - REAÇÃO DO GRUPO ISOCIANATO COM AMIDA 13
FIGURA 2-14 - ISÔMEROS DO MDI 15
FIGURA 2-15 - ESTRUTURA GENÉRICA DO PEG E/OU PPG 19
FIGURA 2-16 - INDÚSTRIA DO POLIURETANO - ESPUMAS RÍGIDAS 26
FIGURA 2-17 - MECANISMO PROPOSTO DA HIDRÓLISE DOS CARBAMATOS AROMÁTICOS 37
FIGURA 5-1 - FLUXOGRAMA PARA A SEPARAÇÃO DOS PRODUTOS DA HIDRÓLISE ALCALINA TOTAL 67
FIGURA 5-2 - REAÇÃO DE UM ÁCIDO HIDROXÂMICO COM O ÍON FÉRRICO[78] 68
FIGURA 5-3 - ESQUEMA DO ENSAIO DE IMPACTO ASTM D 256-93A 78

FIGURA 5-4 - ESQUEMA DO ENSAIO DE TRAÇÃO ASTM D 638-97 80
FIGURA 5-5 - ESQUEMA DO ENSAIO DE FLEXÃO ASTM D 790-96A 80
FIGURA 6-1 - FOTOGRAFIA DA ESPUMA COMO RECEBIDA..... 84
FIGURA 6-2 - COLORIMETRIA MDI X TDI 89
FIGURA 6-3 - REAÇÃO DE FORMAÇÃO E FÓRMULA ESTRUTURAL DA ESPUMA 94
FIGURA 6-4 - REAÇÃO DE HIDRÓLISE TOTAL DA ESPUMA 95
FIGURA 6-5 - FÓRMULA ESTRUTURAL DA MDA..... 96
FIGURA 6-6 - GLICÓLISE DE UM POLIURETANO 98
FIGURA 6-7 - AMINÓLISE DE UM POLIURETANO..... 99
FIGURA 6-8 - AMINÓLISE DA LIGAÇÃO URÉIA 99
FIGURA 6-9 - AMINÓLISE DA LIGAÇÃO BIURETO 99
FIGURA 6-10 - AMINÓLISE DA LIGAÇÃO ALOFANATO 100
FIGURA 6-11 - MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS POLIURETANOS..... 101
FIGURA 6-12 - MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA SECUNDÁRIA DOS POLIURETANOS 103
FIGURA 6-13 - COMPORTAMENTO DOS FLUIDOS NEWTONIANOS 115
FIGURA 6-14 - CARACTERÍSTICAS DO ESCOAMENTO DE UM FLUIDO PSEUDOPLÁSTICO 116
FIGURA 6-15 - CARACTERÍSTICAS DO ESCOAMENTO DE UM FLUIDO DILATANTE..... 117
FIGURA 6-16 - CARACTERÍSTICAS DO ESCOAMENTO DE UM FLUIDO PLÁSTICO 117
FIGURA 6-17 - CARACTERÍSTICAS DO ESCOAMENTO DE UM FLUIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO 118
FIGURA 6-18 - LIGAÇÃO HIDROGÊNIO EM POLIURETANOS E EM POLIURETANOURÉIAS..... 137
FIGURA 6-19 - MICROGRAFIA ÓTICA DA ESPUMA SEM TRATAMENTO... 144

FIGURA 6-20 - MICROGRAFIA ÓTICA DA COMPOSIÇÃO EPÓXI/ 1% PU REAGIDO - 2 PLANOS DE OBSERVAÇÃO 145
FIGURA 6-21 - MICROGRAFIA COMPOSIÇÃO EPÓXI 1% PU REAGIDO 145
FIGURA 6-22 - MICROGRAFIA COMPOSIÇÃO POLIÉSTER 1% PU REAGIDO 146
FIGURA 6-23 - MICROGRAFIAS DA RESINA EPÓXI PURA E DE SUAS COMPOSIÇÕES COM PU REAGIDO 146
FIGURA 6-24 - MICROGRAFIAS DA RESINA POLIÉSTER PURA E DE SUAS COMPOSIÇÕES COM PU REAGIDO 147
FIGURA 6-25 - REAÇÕES MAIS PROVÁVEIS DURANTE A FORMAÇÃO DA ESPUMA 153
FIGURA 6-26 - ESTRUTURA SECUNDÁRIA DO SEGMENTO RÍGIDO 154
FIGURA 6-27 - GLICERINA PROPOXILADA 154
FIGURA 6-28 - MODELO TEÓRICO DA ESTRUTURA SECUNDÁRIA DO SEGMENTO RÍGIDO DA ESPUMA 155
FIGURA 6-29 - MODELO DE RESINA EPÓXI LÍQUIDA 156
FIGURA 6-30 - MODELO DA REAÇÃO DE UM DIEPÓXI COM UMA DIAMINA 156
FIGURA 6-31 - MODELO DE RESINA EPÓXI SÓLIDA 157
FIGURA 6-32 - REAÇÃO URETANO E URÉIA COM EPÓXI 158
FIGURA 6-33 - LIGAÇÕES HIDROGÊNIO POLIURETANO/RESINA EPÓXI 159
FIGURA 6-34 - LIGAÇÕES HIDROGÊNIO RESINA POLIÉSTER COM POLIURETANO 160

LISTA DE ESPECTROS

ESPECTRO 6-1 - FTIR DA EPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO ORIGINAL 89
ESPECTRO 6-2 - FTIR DO MDI POLIMÉRICO 91
ESPECTRO 6-3 - FTIR DO VORATEC SD 179 (POLIOL) 93
ESPECTRO 6-4 - FTIR DA MDA 96

ESPECTRO 6-5 - FTIR DO PU ORIGINAL E DO REAGIDO 143

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 6-1 - DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE AMINA TOTAL POR TITULAÇÃO DIRETA 107
GRÁFICO 6-2 - DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE AMINA TOTAL POR RETROTITULAÇÃO 108
GRÁFICO 6-3 - BRANCO DA DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE AMINA TOTAL POR RETROTITULAÇÃO 108
GRÁFICO 6-4 - PERFIS DO MODELO DE CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS PARA PREVISÃO DO ÍNDICE DE AMINA 109
GRÁFICO 6-5 - INTERAÇÕES ENTRE AS VARIÁVEIS DO MODELO 110
GRÁFICO 6-6 - QUARTIL NORMAL DO MODELO ORTOGONALIZADO 111
GRÁFICO 6-7 - ESTIMATIVAS DO MODELO POR PARETO 111
GRÁFICO 6-8 - ESTIMATIVA DO MODELO POR BAYES 112
GRÁFICO 6-9 - REPRESENTAÇÃO DO MODELO OBTIDO DO TIPO CUBO . 112
GRÁFICO 6-10 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DAS RESINAS EM FUNÇÃO DO TEOR DE PU REAGIDO ADICIONADO 120
GRÁFICO 6-11 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DA RESINA POLIÉSTER E DE SUAS COMPOSIÇÕES COM PU REAGIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO 120
GRÁFICO 6-12 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DA RESINA EPÓXI E DE SUAS COMPOSIÇÕES COM PU REAGIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO 121
GRÁFICO 6-13 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DA RESINA EPÓXI E DE SUA COMPOSIÇÃO COM 5% DE PU REAGIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO 122

GRÁFICO 6-14 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DA RESINA POLIÉSTER E DE SUA COMPOSIÇÃO COM 5% DE PU REAGIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO 123
GRÁFICO 6-15 - VISCOSIDADE *VERSUS* VELOCIDADE DE ROTAÇÃO DO FUSO PARA A RESINA POLIÉSTER PURA E DE SUAS COMPOSIÇÕES 124
GRÁFICO 6-16 - VISCOSIDADE *VERSUS* VELOCIDADE DE ROTAÇÃO DO FUSO PARA A RESINA EPÓXI PURA E DE SUAS COMPOSIÇÕES 125
GRÁFICO 6-17 - DUREZA DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES 127
GRÁFICO 6-18 - RESISTÊNCIA AO IMPACTO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES 127
GRÁFICO 6-19 - TENSÃO *VERSUS* DEFORMAÇÃO (GRÁFICO TÍPICO) 128
GRÁFICO 6-20 - ALONGAMENTO MÁXIMO SOB TRAÇÃO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES 129
GRÁFICO 6-21 - MÓDULO DE ELASTICIDADE SOB TRAÇÃO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES 129
GRÁFICO 6-22 - RESISTÊNCIA MÁXIMA À TRAÇÃO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES 130
GRÁFICO 6-23 - FORÇA MÁXIMA NA TRAÇÃO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES 130
GRÁFICO 6-24 - ALONGAMENTO MÁXIMO NA FLEXÃO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES 131
GRÁFICO 6-25 - MÓDULO DE FLEXÃO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES 132
GRÁFICO 6-26 - RESISTÊNCIA MÁXIMA À FLEXÃO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES 132
GRÁFICO 6-27 - FORÇA MÁXIMA NA FLEXÃO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES 133

GRÁFICO 6-28 - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA DO PU ORIGINAL E DO REAGIDO 136
GRÁFICO 6-29 - TG DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES 140
GRÁFICO 6-30 - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA DA POLIÉSTER PURA E DE SUA COMPOSIÇÃO COM PU REAGIDO (TERMOGRAMA TÍPICO) 140
GRÁFICO 6-31 - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA DA EPÓXI PURA E DE SUA COMPOSIÇÃO COM PU REAGIDO (TERMOGRAMA TÍPICO) 141
GRÁFICO 6-32 - TERMOGRAMA DO PU ORIGINAL E REAGIDO 142
GRÁFICO 6-33 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X RESINAS PURAS E DO POLIURETANO REAGIDO 149
GRÁFICO 6-34 - DIFRATOGRAMA DA POLIÉSTER E DE SUA COMPOSIÇÃO COM 5% DE PU REAGIDO 150
GRÁFICO 6-35 - DIFRATOGRAMA DA EPÓXI E DE SUA COMPOSIÇÃO COM 5% DE PU REAGIDO 151

LISTA DE TABELAS

TABELA 2-1 - DIISOCIANATOS MAIS UTILIZADOS 14
TABELA 2-2 - TIPO DE PU X FUNCIONALIDADE X MASSA MOLECULAR DO POLIOL 16
TABELA 2-3 - POLIÓIS MAIS UTILIZADOS 17
TABELA 2-4 - RELAÇÃO ENTRE OS EXTENSORES DE CADEIA E O TIPO DE POLÍMERO OBTIDO 20
TABELA 2-5 - EXTENSORES DE CADEIA MAIS COMUNS 20
TABELA 5-1 - PENEIRAS DA SÉRIE *TYLER* PADRÃO 62
TABELA 5-2 - PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO 2^3 FATORIAL COMPLETO 64

TABELA 5-3 - QUANTIDADE DE CATALISADOR 74
TABELA 6-1 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DIFERENCIAL 84
TABELA 6-2 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA ACUMULADA 84
TABELA 6-3 - PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE 86
TABELA 6-4 - PRINCIPAIS ASSINALAMENTOS DO FTIR DA ESPUMA DE POLIURETANO ORIGINAL 90
TABELA 6-5 - PRINCIPAIS ASSINALAMENTOS DO FTIR DO MDI POLIMÉRICO 92
TABELA 6-6 - ASSINALAMENTOS PRINCIPAIS DO FTIR DO VORATEC SD 179 (POLIOL) 93
TABELA 6-7 - ASSINALAMENTOS PRINCIPAIS DO FTIR DA MDA 96
TABELA 6-8 - ÍNDICE DE AMINAS TOTAL DAS REAÇÕES DE HIDRÓLISE PARCIAL 109
TABELA 6-9 - TEOR DE SÓLIDOS DAS COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS DE POLIÉSTER 119
TABELA 6-10 - TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA (TG) OBTIDAS 139

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

γ - taxa de cisalhamento

δ - parâmetro de solubilidade do polímero ou do solvente, $J^{1/2}/cm^{3/2}$

$\Delta\varphi_i$ - fração retida na peneira i

λ - comprimento de onda, m

η - a viscosidade, mPa.s;

τ - resistência ao cisalhamento

AGAR - Análise Granulométrica de Grossos ou Retidos

AGAF - Análise Granulométrica de Finos

API - *Alliance for the Polyurethanes Industry*

ASAP – *As Soon as Possible* (assim que possível)

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

B, volume de titulante gasto na titulação do branco, ml;

Big Bag - embalagem de 1 ton.

c - velocidade da luz, 3×10^8 m/s

CAS - *Chemical Abstract Service*

CP - corpo de prova

D - densidade, kg/m^3

$\bar{D}_i$ - diâmetro médio das partículas, μm

DABCO - 2.2.2 diazo biciclo octano - catalisador

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

E - energia, kJ

eq. - número de equivalentes

f'- força inicial

FTIR - Infravermelho com transformada de *Fourier*

h - constante de Planck, 6, 63 J/s

i - iésima peneira da série *Tyler*

ISOPA - *European Isocyanate Producer Association*

LACTEC - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento

LAMIR - Laboratório de Análises de Mirerais e Rochas

M - massa total da amostra, g

MDI - 4,4'-difenilmetano diisocianato

m_i - massa retida sobre a peneira i, g

m/m - massa/massa

m/v - massa/volume

NCO - isocianato

n° NH - mol de amina total/ g de amostra

NIST - *The National Institute of Standards and Technology*

PDMS - poli(dimetilsiloxano)

PEG - poli(óxido de etileno) glicol ou poli(etileno) glicol

PPG - poli(óxido de propileno) glicol ou poli(propileno) glicol

PU - poliuretano, ou espuma rígida de poliuretano

PURRC - *Polyurethane Recovery and Recycling Council*

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

t - o tempo de escoamento, s

TDI - 2,4-diisocianato de tolueno ou 2,4-tolueno diisocianato como é comumente referenciado

Tg - temperatura de transição vítrea

TGA - termogravimetria ou análise termogravimétrica

V - volume dos corpos de prova, m^3

V1 - volume de titulante gasto na titulação da amostra, ml

Vi - volume molar do grupo constituinte, cm^3/mol

VT - volume molar da molécula de solvente ou da unidade estrutural do polímero

W - massa dos corpos de prova, kg

W1 - peso da amostra, g

RESUMO

As espumas rígidas de poliuretano microcelular são um grupo versátil de polímero segmentado, com alto teor de ligações cruzadas, excelentes propriedades mecânicas e isolantes. São os materiais utilizados para o isolamento térmico, por exemplo, em freezeres e refrigeradores. Embora haja um consumo crescente, atualmente não há processo satisfatório disponível para reciclagem destes materiais em países como o Brasil. A hidrólise alcalina parcial destes materiais apresentou-se como alternativa promissora para sua reciclagem, por ser viável em condições brandas e por tornar o poliuretano compatível com outras resinas, pois o recobrimento de PDMS, presente nas espumas, foi solúvel nas condições alcalinas empregadas. A abordagem utilizada foi, primeiramente, caracterizar a composição química básica da espuma, através de técnicas espectroscópicas e da hidrólise total, com a caracterização química de seus produtos. A hidrólise total da espuma mostrou-se mais lenta e seus produtos mais complexos do que o propostos para os poliuretanos solúveis apresentados até o momento na literatura. Em seguida, foram estudados o efeito do tempo, da temperatura e da presença de radiação ultravioleta na reação de hidrólise parcial, pelo acompanhamento da reação através do índice de amina, foi seguido um planejamento experimental de 2^3, o qual revelou que a temperatura foi o único efeito estatisticamente significativo e que não há efeito sinérgico entre as variáveis. A reação foi controlada pelo equilíbrio termodinâmico, alcançado quando o índice de amina igualou a zero, condição que foi atingida com a menor temperatura, o menor tempo e sem a utilização da radiação ultravioleta. Tais fatores favorecem o processo economicamente, além de evitar efeitos catalíticos adversos em resinas, tais como a epóxi. Foram preparadas composições do PU reagido com resina epóxi e poliéster cuja concentração variou de 1 a 5% (m/m). No estudo de reologia das composições, foi observado que a viscosidade das composições aumentou linearmente com a adição do poliuretano e a resina epóxi ficou tixotrópica, não havendo efeito sobre a classificação reológica da resina poliéster. A viscosidade foi o fator limitante para a adição de PU nas resinas e não houve efeito adverso no processo de cura das mesmas. Finalmente, a caracterização mecânica das composições mostrou que a adição do poliuretano tem efeito de agente de reforço na epóxi e de plastificante na poliéster. A análise térmica apresentou abaixamento da Tg para ambas as resinas e a morfológica revelou que a adição de poliuretano aumentou a cristalinidade da epóxi, provavelmente, através da formação de copolímero em bloco. A distribuição do poliuretano foi homogênea para ambas as composições. Os efeitos da adição do poliuretano nas matrizes poliméricas aliados à sua baixa densidade e alta polaridade, tornam as composições muito interessantes do ponto de vista da sua aplicação e existe mercado local para este tipo de material. O processo de reciclagem desenvolvido é de fácil execução, baixo custo e baixo risco, sendo portanto, uma alternativa viável para a reciclagem dessas espumas. Embora, existam processos similares, este processo é inédito considerando-se os materiais estudados e as condições de reação utilizadas.

Palavras-chave: poliuretano; espuma; reciclagem; hidrólise; compósitos poliméricos.

ABSTRACT

The rigid polyurethane foams are a versatile group of segmented polymers, highly crosslinked with excellent mechanical and thermal insulation properties. They're the thermal insulation materials used for instance in freezers and refrigerators. Although, their consumption is increasing, nowadays, there isn't a satisfactory process available for the recycling of these materials in countries like Brazil. The partial alkaline hydrolysis of these foams seems to be a promising alternative for their recycling, because it is feasible in low conditions and turns the polyurethane compatible with the other resins, because the PDMS coverage of the foams was soluble in the alkaline conditions of reaction. The approach used was firstly to characterize the basic chemical composition of the foam, through spectroscopic techniques and total hydrolysis with its products characterization. The total hydrolysis of the foam was slower and its products more complex than those proposed for the soluble polyurethanes be the literature. Next, the effect of time, temperature and presence of ultraviolet light irradiation were studied by accompanying the reaction by the amine index, through a experimental design 2^3 complete, which showed that the temperature was the only statistically significant effect and that there isn't a significant synergistic effect between the variables studied. The reaction was controlled by the thermodynamic equilibrium, which was reached when the amine index approached to zero. This condition was achieved with the lower temperature, lower time and without ultraviolet irradiation. These conditions are good for the economics of the process and to avoid catalytic effects in other resins like the epoxy. The compositions of the polyester and epoxy resins with the reacted polyurethane were prepared with the polyurethane concentration varying from 1 to 5% (w/w). The rheological study of the compositions prepared with the reacted polyurethane showed that the viscosity of the composition increased linearly with the concentration of polyurethane added and that it turned the epoxy resin more tixotropic without effect in rheological classification of the polyester. There was no effect in the process of cure of the resins. Finally, the mechanical analysis of the compositions showed that the adding of polyurethane had a reinforcing effect in the epoxy because of copolimerization and a plasticizing one in the polyester. The thermal analysis showed a reduction in the Tg values of all compositions and the morphological one showed an increase in crystallinity of the epoxy. The distribution of the polyurethane in the samples was homogeneous for both resins. The effect of the addition of polyurethane allied to its low density and high polarity turns the utilization of theses compositions very interesting from the application's point of view and also there's a local market for this kind of material. The recycling process developed is easy to use, not expensive and of its handling is not risky, that's why it's a promising option for the recycling of the rigid polyurethane foams. Although there are similar processes, this process is inedited considering the materials studied and the conditions utilized.

Key words: polyurethane; foam; recycling; polymeric composites; hydrolysis.

1 INTRODUÇÃO

Espumas rígidas de poliuretano microcelular são um grupo versátil de polímero segmentado, com alto teor de ligações cruzadas, excelentes propriedades mecânicas e isolantes. Por isso, são os materiais utilizados como isolamento térmico, por exemplo, em freezeres e refrigeradores. São, portanto, de grande utilização e, mesmo tendo apresentado consumo crescente, atualmente não há processo satisfatório disponível para reciclagem destes materiais em países como o Brasil.

A hidrólise alcalina parcial destes materiais apresentou-se como alternativa promissora, do ponto de vista técnico e econômico, para a reciclagem deste material. Este tipo de abordagem foi utilizado anteriormente tendo sido aplicada, porém, a hidrólise total que leva à degradação total da cadeia polimérica e a obtenção de produtos que, na maioria das vezes, não têm mercado para sua aplicação.

Este estudo foi direcionado para o desenvolvimento de composições poliméricas, com as resinas poliéster e epóxi, utilizando o poliuretano parcialmente hidrolisado e que possuam potencial de aplicação local.

Existe um recobrimento de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) sobre a superfície da espuma, que torna o poliuretano incompatível com as resinas epóxi e poliéster e, provavelmente, com a maioria dos outros polímeros. Este recobrimento é insolúvel, de difícil hidrolise e estável até altas temperaturas (200 °C). Por esta razão, é inviável a utilização do poliuretano original, sem algum tipo de tratamento prévio. Além disso, este recobrimento, inviabilizaria a hidrólise ácida.

Por outro lado, a hidrólise alcalina mostrou-se viável, pois o recobrimento de PDMS é facilmente solubilizado em meio alcalino. Sem o recobrimento de PDMS o poliuretano fica disponível para a reação de hidrólise e para interação com as resinas. Por esta razão, o poliuretano reagido é compatível com as resinas, viabilizando a sua utilização em composições poliméricas, com a maioria dos polímeros.

A abordagem utilizada foi, primeiramente, caracterizar a composição química básica da espuma, através de técnicas espectroscópicas e da hidrólise total com

caracterização de seus produtos. A hidrólise total da espuma mostrou-se mais lenta e seus produtos mais complexos do que o propostos para os poliuretanos solúveis.

Em seguida, foram estudados o efeito do tempo, da temperatura e da presença de irradiação com luz ultravioleta na reação de hidrólise parcial, a qual foi acompanhada através do índice de amina, utilizando um planejamento experimental 2^3 completo. Este planejamento, mostrou que a temperatura foi o único efeito estatisticamente significativo e que se trata de uma reação controlada pelo equilíbrio termodinâmico, o qual foi alcançado quando o índice de amina igualou a zero. Isto ocorreu com a menor temperatura, o menor tempo e sem a utilização da radiação ultravioleta. Estes fatores favorecem o processo, do ponto de vista econômico, além de evitar efeitos catalíticos adversos em resinas, tais como, a epóxi.

Além, da maior possibilidade de reação na superfície onde são formados grupos funcionais como a hidroxila, estes grupos tendem à se posicionar na superfície, tornando o poliuretano reagido antiestático.

Foram preparadas composições do PU reagido com resina epóxi e poliéster cuja concentração variou de 1 a 5%. O estudo de reologia das composições preparadas com o poliuretano parcialmente hidrolisado foi feito para verificar os feitos da adição do poliuretano e garantir a processabilidade das composições. Observou-se que a viscosidade das composições aumenta linearmente com a adição do poliuretano reagido e que o poliuretano tornou a resina epóxi tixotrópica, não tendo efeito sobre a classificação reológica da resina poliéster. Não houve efeito adverso sobre o processo de cura das resinas.

Finalmente, a caracterização mecânica das composições mostrou que a adição do poliuretano reagido tem efeito de reforço na resina epóxi, provavelmente, através da formação de copolímero, e efeito plastificante na resina poliéster. A análise térmica apresentou abaixamento na temperatura de transição vítrea para todas as composições e a morfológica mostrou que a adição de poliuretano aumentou a cristalinidade da epóxi. A análise macro e microscópica revelou uma distribuição homogênea do poliuretano nas matrizes, para ambos os tipos de composições.

O poliuretano reagido apresenta as seguintes características: pó fino, amarelo claro, estável, antiestático e compatível com as resinas estudadas, enquanto que o original não é antiestático e é incompatível com as resinas não podendo ser utilizado em composições poliméricas.

Os efeitos da adição do poliuretano nas matrizes poliméricas, aliados à sua baixa densidade e à sua alta polaridade tornam as composições muito interessantes do ponto de vista da sua aplicação, sendo que existe mercado local, para aplicação imediata do material desenvolvido neste trabalho.

O processo de reciclagem desenvolvido é de fácil execução, baixo custo e baixo risco, sendo portanto, uma alternativa viável para a reciclagem dessas espumas. Apesar de existirem processos similares, este processo é inédito levando-se em conta os materiais estudados e as condições empregadas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLIURETANOS

O desenvolvimento dos poliuretanos foi feito por Otto Bayer e seus colaboradores em 1937. A ligação característica destes polímeros é a uretano (ver Figura 2-1). O termo poliuretano (ou PU) refere-se a uma variedade de polímeros com composições diferentes e propriedades correspondentemente diferentes. São preparados a partir de um di ou poliisocianato e um composto di ou polihidroxilado, cuja reação está representada, esquematicamente, na Figura 2-2. São polímeros industrialmente importantes e comercialmente usuais, devido à variedade dos grupos constitutivos e a possibilidade de polimerização controlada pela formação de intermediários estáveis (pré-polímeros), que permite a adaptação do processamento e da composição para a obtenção de materiais que podem cumprir as mais variadas exigências, quando da sua aplicação. Sendo assim, um poliuretano, tipicamente, pode conter grupamentos aromáticos, alifáticos, cíclicos, amidas, uréia, éster e éter. A intensidade, a freqüência e o tipo de grupamentos presentes na estrutura do poliuretano, são fatores que dependem dos monômeros utilizados e do método de síntese empregado, que acabam por definir a estrutura do polímero final[1,2,3].

Os poliuretanos, são os materiais mais utilizados para fazer espumas, mas com eles também podem ser feitos elastômeros, tintas, fibras, peças de automóveis, têxteis, eletrodomésticos e adesivos[4,5].

Além da composição básica mencionada, vários outros ingredientes são necessários para obter as propriedades desejadas, podendo ser incluídos extensores de

[1] OERTEL, G. **Polyurethane Handbook**. 2. ed. Cincinnati: Hanser Gardner, 1993.

[2] SEYMOUR, R. B.; KAUFFMAN, G. B. Polyurethanes: a class of Modern Versatile Materials. **Journal of Chemical Education,** v. 69, n. 11, p. 909-910, 1992.

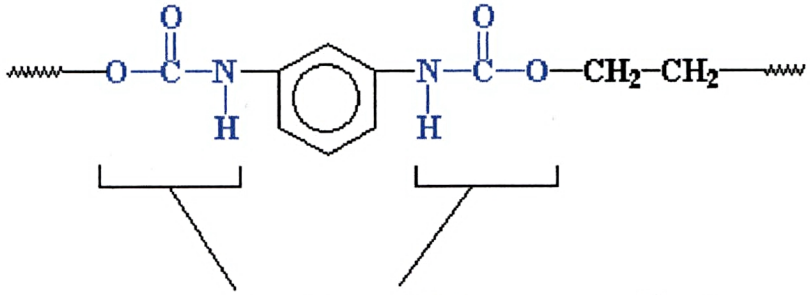
[3] BACKUS, J. K.; et al Polyurethane block copolymers In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2. ed. New York: J. Willey, 1988, v. 13, p. 243-287.

[4] DOMBROW, B. A. **Polyurethanes** 2. ed. New York :Reinhold, 1965.

[5] PIGOTT, K. A. Polyurethanes Plastics. Resins. Rubbers and Fillers. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, New York: J. Willey, 1969, v. 11, p. 506-563.

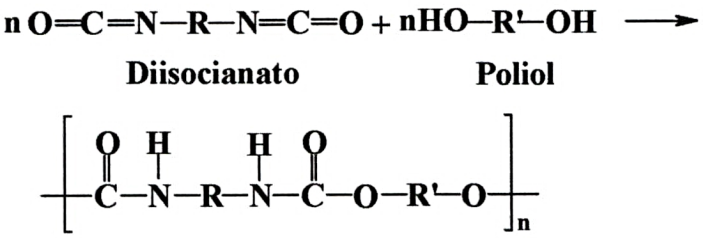
cadeia, catalisadores, surfactantes, pigmentos, agentes de expansão e retardantes de chama, entre outros[1, 6]. Estes materiais serão detalhados oportunamente.

FIGURA 2-1 - LIGAÇÃO URETANO



Ligações uretânicas em um poliuretano

FIGURA 2-2 - REAÇÃO DE OBTENÇÃO DE UM POLIURETANO



Diisocianato **Poliol**

Poliuretano genérico

A forma mais simples de um poliuretano é a linear, na qual o composto hidroxilado e o isocianato possuem funcionalidade igual a 2,0 (dois). Porém, ao incorporar materiais com funcionalidade maior do que 2, são produzidos poliuretanos reticulados, ou entrecruzados, ou com ligações cruzadas, os quais são mais resistentes mecanica e termicamente, além de exibirem maior resistência aos solventes, visto que são insolúveis[1,4].

Por estas razões, os poliuretanos podem ser sintetizados com propriedades físicas que permitem variar o seu comportamento, desde elastômeros até plásticos rígidos. Variando o número de ramificações, é, teoricamente, possível produzir polímeros com características físicas iguais às de qualquer outro polímero conhecido.

[6] ALLIANCE FOR THE POLYURETHANES INDUSTRY. **Technical bulletin Polyol Resin Blends Safety and Handling Guidelines.** Arlington: 2000.

Além disso, é possível variar ainda mais as propriedades através da adição de vários tipos de compostos, entre os grupamentos uretânicos da cadeia polimérica, o que leva a uma gradação ainda mais fina nas propriedades físicas e químicas dos poliuretanos[4].

Tendo em vista a grande aplicação dos PU's na área de espumas, a seguir serão destacados alguns aspectos dos componentes principais, que podem ser utilizados nas formulações das espumas rígidas, de forma ampla e generalizada, são eles[1,4,6]:

- isocianatos
- polióis
- extensores de cadeia e agentes de ligação cruzada
- aditivos

2.1.1 Isocianatos

A química envolvida na síntese de um poliuretano está baseada nas reações do grupo isocianato. Este grupo reage com uma grande variedade de compostos, assim como, com ele mesmo, para a formação de dímeros, trímeros, carbodiimidas, entre outros. Essas reações serão abordadas nesta seção, para que se tenha uma noção das principais reações envolvidas na formação de um poliuretano, considerada mais como arte, do que como ciência, porque várias reações podem ocorrer em paralelo, podendo tornar a estrutura do poliuretano muito complexa. Ao contrário da maioria dos polímeros, tais como o polietileno, o poliestireno e o poli(cloreto de vinila), cujas unidades monoméricas são bem definidas, o poliuretano não é um polímero com unidades repetitivas, uretano, de forma regular, e não possui uma fórmula empírica representativa do todo. Isto porque, cada lote produzido tem características próprias. Porém, usualmente, representa-se o poliuretano por suas unidades monoméricas principais, o diisocianato e o poliol, não sendo indicados todos os tipos de ligações que efetivamente fazem parte da estrutura do polímero formado[1,4,5,7].

[7] SACHER, E. A. Re-examination of the polyurethane reaction. **Journal of Macromolecular Science – Physics,** v. B16, n. 4, p. 525-538, 1979.

Os isocianatos podem ser representados pela fórmula geral[1]:

$$R(—N=C=O)_n$$

Em que,

R = pode ser um grupamento aromático, alifático ou cíclico;

n = é a funcionalidade (varia entre 2 para diisocianatos e 4 poliisocianatos).

A alta reatividade do grupo isocianato -N=C=O, em relação aos agentes nucleofílicos, deve-se, principalmente, à carga positiva do átomo de carbono, na seqüência de duplas ligações acumuladas que consiste do nitrogênio, do carbono e do oxigênio. A estrutura eletrônica do grupo isocianato, pode ser representada pelas várias estruturas de ressonância ou formas canônicas mostradas na Figura 2-3[8].

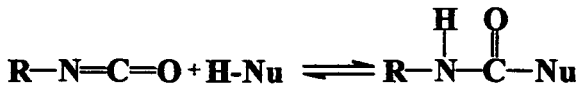
FIGURA 2-3 - ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA DO GRUPO ISOCIANATO

Observando as estruturas de ressonância, a carga positiva no carbono é bastante evidente. Por outro lado, a carga negativa pode ser deslocalizada, no oxigênio, no nitrogênio e no grupamento R, quando R é aromático. Por isso, os isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos. Os substituintes no anel aromático, também podem influenciar o caráter positivo do grupo NCO, sendo que: grupos elétron-retiradores na posição orto ou para aumentam a reatividade, pois estabilizam o intermediário, por efeito indutivo; o efeito contrário ocorre para os grupos elétron-doadores[8].

A reação mais importante do isocianato é a de formação dos derivados do ácido carbâmico, através da adição de componentes com H ativo na dupla ligação C=N, conforme apresentado na Figura 2-4. Com o aumento do caráter nucleofílico de H-Nu, a reação ocorre, mais facilmente, em temperaturas menores. Para altas temperaturas, a reação pode ser revertida, indicando que esta é uma reação de equilíbrio[1,8].

[8] WANG, F. **Polydimethylsiloxane Modification of Segmented Thermoplastic Polyurethanes and Polyureas**, Blacksburg, 1998. 215 f. Tese (Doutorado de Filosofia em Química) - Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University.

FIGURA 2-4 - REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE UM DERIVADO DO ÁCIDO CARBÂMICO



Esta reação é muito influenciada pelo catalisador. Por exemplo, compostos ácidos, (ácidos minerais, haletos de ácido), deixam a reação mais lenta, enquanto compostos básicos (aminas terciárias) e compostos metálicos, a aceleram (Sn, Zn, Sais de Fe)[1,5-8].

Quando o nucleófilo for o RO^- (ou ROH), é formado um éster do ácido carbâmico, ou seja, um uretano. A reatividade dos álcoois, decresce na seguinte ordem: primário, secundário e fenólico[1,8,9,10]. Esta reação, usualmente é catalisada, sendo um dos catalisadores mais utilizados o 2.2.2 diazo biciclo octano (DABCO). O mecanismo aceito atualmente, para esta reação, está mostrado na Figura 2-5[7,11].

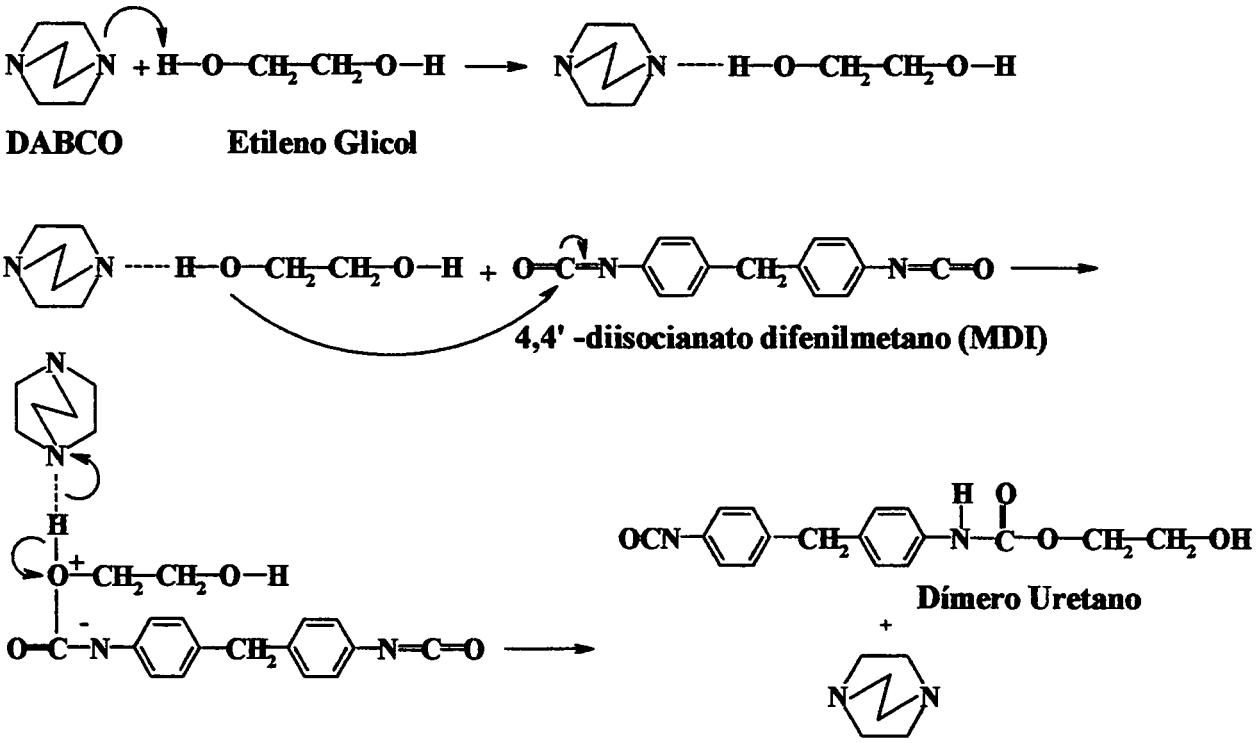
O dímero uretano obtido, tem um grupo álcool em uma ponta e um grupo isocianato na outra. Assim, ele pode reagir com um diol ou com um diisocianato para fomar um trímero, ou com outro dímero ou com trímero ou com oligômeros maiores. Dessa forma, os monômeros e os oligômeros se combinam até formar um poliuretano de alta massa molecular[11].

Se o reagente nucleofílico, for um composto que contém um grupamento amina, a reação será mais rápida, e como resultado será formada uma ligação uréia, conforme mostrado na Figura 2-6, seguindo mecanismo análogo ao da reação com álcoois[1,5,8].

[9] SIVAKAMASUNDARI, S.; GANESAN, R. Kinetics and Mechanism of the reaction between Phenyl Isocyanate and Alcohols in Benzene Medium. **Journal of Organic Chemistry**, v. 49, p. 720-722, 1984.

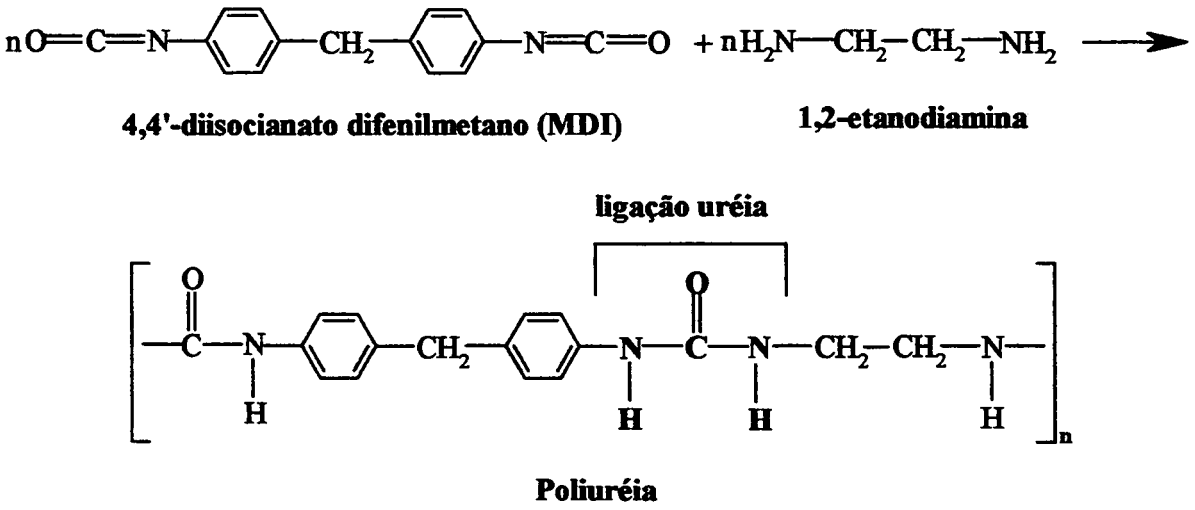
[10] ROBERTSON, W. G. P.; STUTCHBURY, J. E. Kinetics of Some Alcohol-Isocyanate Reactions **Journal of Chemical Society C**, p. 4000-4003, 1964.

FIGURA 2-5 - MECANISMO DA REAÇÃO DE OBTENÇÃO DE UM DÍMERO URETANO



FONTE: UNIVERSITY OF SOUTHERN MISSISSIPPI. Department of Polymer Science CD-ROM **Macrogallery**, 1993.

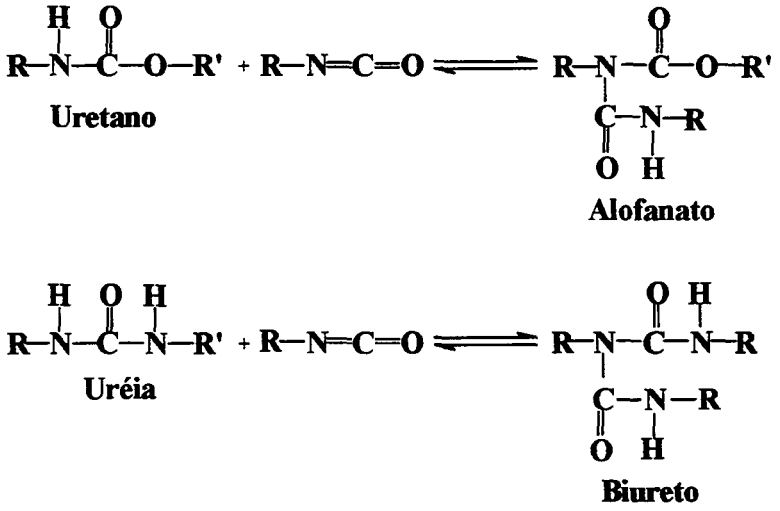
FIGURA 2-6 - REAÇÃO DE OBTENÇÃO DE UMA POLIURÉIA



[11] UNIVERSITY OF SOUTHERN MISSISSIPPI. Department of Polymer Science CD-ROM **Macrogallery**, 1993.

O uretano e a uréia, formados nas reações, ainda contem hidrogênio reativo (N-H da ligação uretano ou uréia). Apesar da reatividade destes compostos ser menor do que a dos reagentes iniciais, álcool e/ou amina, eles ainda são capazes de um ataque nucleofílico, no isocianato, sob condições de reação mais rigorosas, o que resulta em uma ligação alofanato e/ou uma biureto, respectivamente, conforme esquema mostrado na Figura 2-7. Estas ligações são mais instáveis do que as uretânicas, e por isso, formam-se somente em temperaturas mais altas. Os alofanatos geralmente são formados entre 120 °C e 150 °C e os biuretos, entre 100 °C e 150 °C. Devido à instabilidade térmica, os alofanatos e os biuretos se dissociam nos compostos iniciais, acima de 150 °C. A formação dos alofanatos e biuretos, pode resultar em ramificação e/ou reticulação do poliuretano. Como estas ligações se formam em altas temperaturas, um pequeno excesso de isocianato é, normalmente, utilizado para garantir a reticulação, através dessas ligações, enquanto o polímero ainda pode ser processado[12,13,14,15,16].

FIGURA 2-7 - REAÇÃO DE FORMAÇÃO DAS LIGAÇÕES ALOFANATO E BIURETO



[12] ARSHADY, R.; GEORGE, M. H. The allophanate link in polyurethane synthesis. **Polymer Communications,** v. 31, n. 12, p. 448-450, 1990.

[13] KAJI, A.; et al. ^{13}C-NMR Study of Anomalous Linkages in Polyurethane. **Journal of polymer Science Part A: Polymer Chemistry,** v. 30, p. 287-297, 1992.

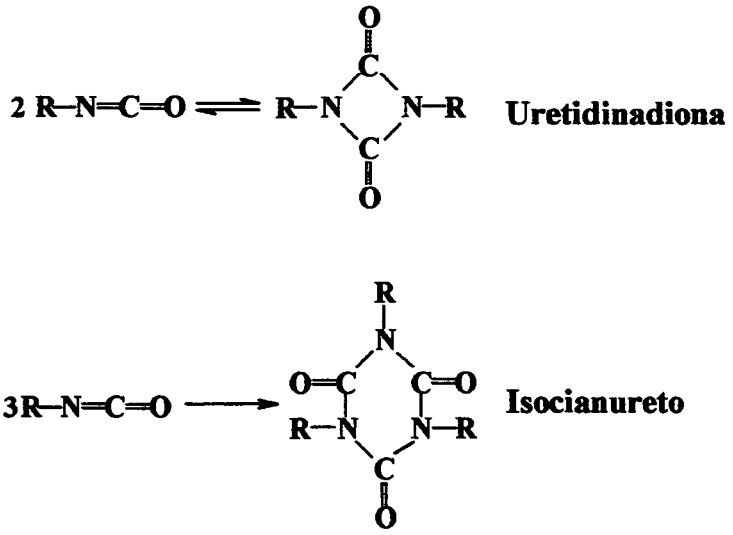
[14] KOTHANDARAMAN, H.; et al Crosslinking Studies of Polyether-ester-based Polyurethane Systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 39, p. 943-954, 1990.

[15] LUDWIG, B. W.; URBAN, M. W. Quantitative Determination of Isocyanate Concentration in Crosslinked Polyurethane Coatings. **Journal of Coatings Technology**, v. 68, n. 857, p. 93-97, 1996.

[16] FANGXING, L. et al The design, synthesis and characterization of polyurethane with super macromolecular size. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 193-199, 2001.

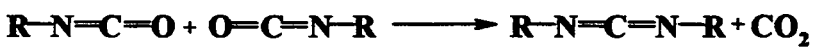
Além das reações acima, os isocianatos também podem reagir com eles mesmos, especialmente na presença de catalisadores básicos. Eles podem dimerizar ou trimerizar, para formar uretidinadionas ou isocianuretos, respectivamente, como ilustrado na Figura 2-8. A dimerização é limitada para os isocianatos aromáticos e é inibida, por substituintes, na posição orto, em vários casos, devido ao impedimento estérico imposto por estes grupamentos. Por exemplo, 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) dificilmente dimeriza, enquanto o 4,4'-diisocianato difenilmetano (MDI) dimeriza lentamente, na temperatura ambiente. A dimerização é reversível acima de 150 °C. Por outro lado, os isocianuretos, que podem ser formados pelo aquecimento de ambos os isocianatos aromáticos e alifáticos, são muito estáveis e a reação não pode ser revertida, facilmente[13].

FIGURA 2-8 - DIMERIZAÇÃO E TRIMERIZAÇÃO DOS ISOCIANATOS



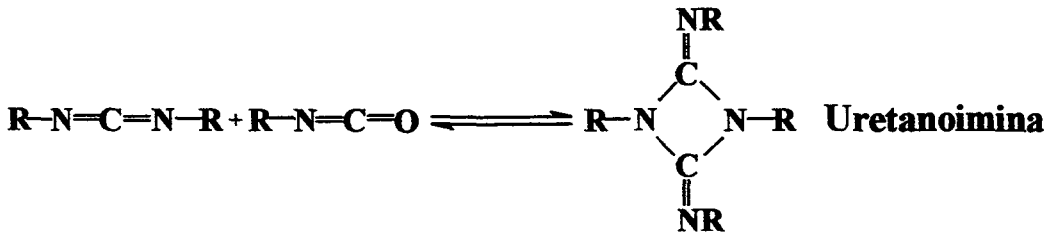
Outra importante reação dos isocianatos entre si é a formação das carbodiimidas, a qual é uma reação de condensação, que ocorre somente em altas temperaturas, na ausência de catalisador. Porém, com a utilização de catalisadores, tais como o óxido de 1-etil-3-metil-3-fosfolina, esta reação pode ocorrer na temperatura ambiente, conforme a Figura 2-9[1,8].

FIGURA 2-9 - REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE UMA CARBODIIMIDA



As carbodiimidas formadas na reação de condensação podem reagir de forma reversível, com um grupo isocianato, para formar uma uretanoimina, conforme Figura 2-10[1,8].

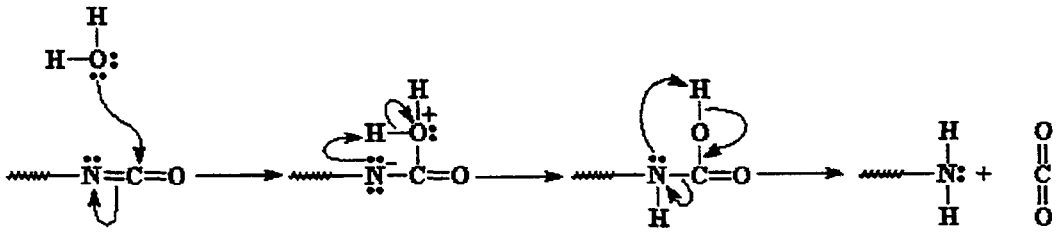
FIGURA 2-10 - REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE UMA URETANOIMINA



A reatividade do grupo isocianato pode variar, mesmo dentro da mesma classe de isocianato. A estrutura, os substituintes e o efeito estérico, podem influenciar na reatividade. Por exemplo, no 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), o grupo isocianato na posição para em relação ao metil é 25 vezes mais reativo, do que o NCO, na posição orto. A reatividade do segundo grupo NCO, também muda durante a reação.

A reação do grupo isocianato com o grupo hidroxila, está exemplificada na Figura 2-5, e com o grupo amina na Figura 2-6. A reação com a água, pode ser considerada como um caso especial de reação com hidroxila (ver Figura 2-11). A mesma está presente na maioria das formulações de espumas, porque nesta reação, ocorre a formação de uma amina, com liberação de dióxido de carbono (CO_2), o qual funciona como agente de expansão para a formação das células na espuma. A amina formada, por sua vez, pode reagir com outro isocianato, formando uma ligação uréia[1,8].

FIGURA 2-11 - REAÇÃO DO GRUPO ISOCIANATO COM A ÁGUA



A seguir, estão ilustradas as reações do grupo isocianato com outros grupos funcionais importantes, carboxila e amida, que podem estar presentes na síntese dos poliuretanos (Figura 2-12 e Figura 2-13)[1,8].

FIGURA 2-12 - REAÇÃO DO GRUPO ISOCIANATO COM ÁCIDO CARBOXÍLICO

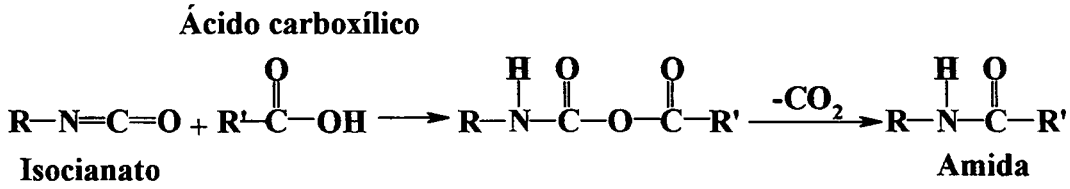
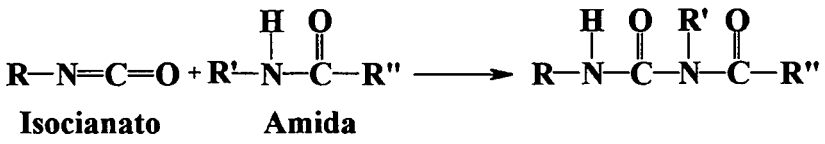


FIGURA 2-13 - REAÇÃO DO GRUPO ISOCIANATO COM AMIDA

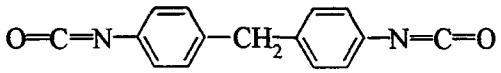
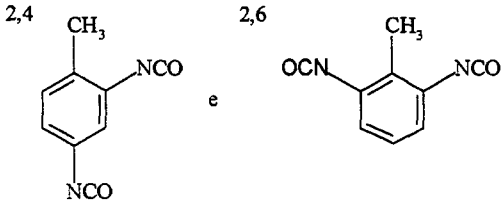
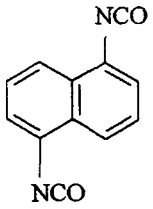
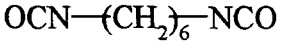
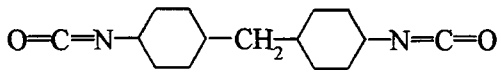
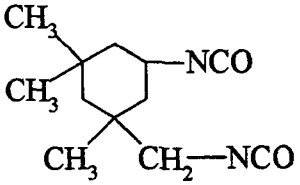
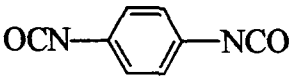
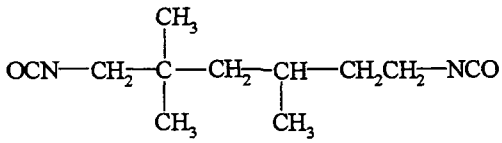
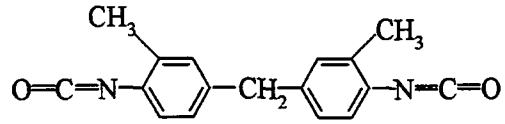


Dentre as reações abordadas, as mais comuns são as com os compostos polihidroxilados, a água e as aminas[1].

A seleção do isocianato, de um modo geral, baseia-se nos seguintes fatores: funcionalidade, estrutura química, massa molecular, reatividade e disponibilidade do composto no mercado. Os isocianatos mais freqüentemente utilizados na síntese de poliuretanos, são mostrados na Tabela 2-1, sendo que os isocianatos aromáticos mais utilizados, são o TDI e o MDI. O TDI consiste de uma mistura dos isômeros 2,4- e 2,6-diisocianato de tolueno, e encontra-se comercialmente disponível como uma mistura 80/20 dos isômeros citados[1,4,5,8,17].

[17] LICHTENBERG F. W., **Polyurethanes Market Statistics**, Society of Plastics Industry, Polyurethane Division, Washington DC, 1997.

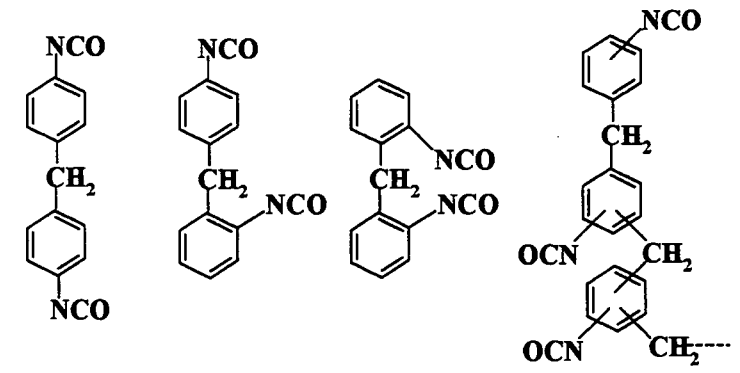
TABELA 2-1 - DIISOCIANATOS MAIS UTILIZADOS

DIISOCIANATO	ABREVIAÇÃO	FÓRMULA ESTRUTURAL
4,4'-diisocianato de difenilmetano	MDI	
2,4- e 2,6-diisocianato de tolueno	TDI	
1,5-diisocianato de naftaleno	NDI	
1,6-diisocianato de hexametileno	HDI	
4,4'-diisocianato diciclohexilmetano	HMDI	
3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil isocianato (diisocianato de isoforono)	IPDI	
Diisocianato de p-fenileno	--	
1,6-diisocianato de Ciclohexil	--	
1,6-diisocianato de 2,2,4-trimetil hexametileno	THMDI	
4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-difenilmetano	--	

FONTE: WANG, F. **Polydimethylsiloxane Modification of Segmented Thermoplastic Polyurethanes and Polyureas,** Blacksburg, 1998. p. 11 Tese (Doutorado de Filosofia em Química) - Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University

O MDI é, atualmente, o diisocianato mais utilizado no mundo. É produzido em larga escala, pela condensação da anilina com o formaldeído e subseqüente reação com o fosgeno. A reação da anilina com o formaldeído não leva à obtenção de um único produto o 4,4'-diamino difenil metano (MDA), mas a uma mistura que contém os isômeros 2,4 e 2,6 e também aos produtos de condensação que contêm mais de dois anéis aromáticos na molécula. Por isso, o MDI é uma mistura contendo várias espécies químicas, sendo aquelas contendo moléculas com três ou mais anéis aromáticos, chamadas de MDI polimérico. Apesar deste composto não ser um polímero, mas sim, uma mistura de homólogos de massa molecular relativamente baixa, neste trabalho será utilizada esta nomenclatura por ser de uso corrente. Os tipos de MDI mencionados são mostrados na Figura 2-14[1,4,5,8,17].

FIGURA 2-14 - ISÔMEROS DO MDI



4, 4'-MDI **2, 4'-MDI** **2, 2'-MDI** **MDI polimérico**

2.1.2 Polióis

O termo "poliol", é a abreviação para álcoois polifuncionais. São compostos oligoméricos, di ou polihidroxilados, os quais, ao lado dos isocianatos, são os componentes essenciais para a formação dos poliuretanos. Os compostos de baixa massa molecular, tais como etileno glicol, glicerina, butanodiol e trimetilolpropano, atuam como extensores de cadeia ou agentes de ligação cruzada, os quais serão abordados oportunamente[1].

As características mais importantes desta classe de compostos são a funcionalidade e a massa molecular. A funcionalidade pode variar de 1,8 a 4,0; sendo

os valores mais freqüentemente encontrados 2 (para os díóis) e 3 (para os tríóis). A massa molecular dos polióis pode variar entre 200 e 10000, dependendo da aplicação. A Tabela 2-2 mostra a relação entre a funcionalidade, a massa molecular e o tipo de PU obtido em função destes parâmetros[1,4,5,8].

As principais classes de polióis utilizadas como referência para um dos métodos de classificação dos PUs, são as seguintes: polióis poliéteres e polióis poliésteres[1].

Os polióis poliéteres, também chamados de poli (alquileno glicóis) ou poli (óxidos de alquileno), são preparados pela reação de epóxies (oxiranos), com compostos contendo hidrogênio ativo como iniciadores. São à base, principalmente, do poli(óxido de etileno) glicol (POE), ou do poli(óxido de propileno) glicol (PPG). Os poliuretanos baseados em polióis poliéteres são, de um modo geral, mais macios e flexíveis, e mais resistentes à hidrólise. Esta é a classe mais importante, correspondendo a, praticamente, 90 % do mercado de polióis grau poliuretano[1].

TABELA 2-2 - TIPO DE PU X FUNCIONALIDADE X MASSA MOLECULAR DO POLIOL

TIPO DE PU	FUNCIONALIDADE	MASSA MOLECULAR
Espuma flexível	3,0	3.000 - 6.000
Espuma semi-rígida	3,0 - 3,5	4.000 - 6.000
Espuma rígida	4,0 - 8,0	200 - 800
Elastômeros e revestimentos	2,0	200 - 2000

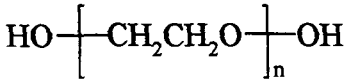
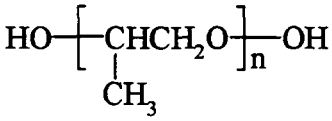
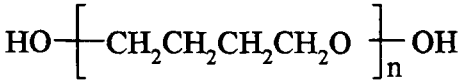
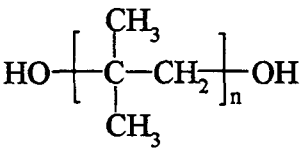
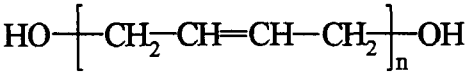
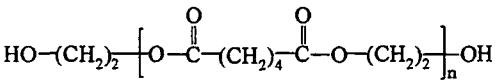
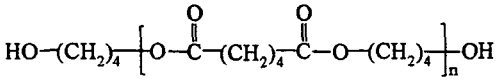
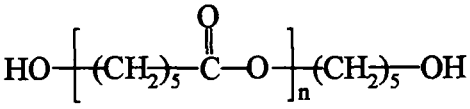
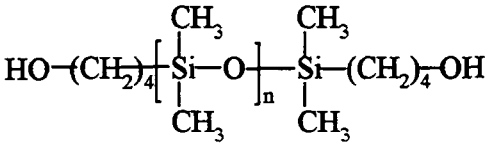
FONTE: DOW, **Espumas Flexíveis**, 1996.

Os polióis poliésteres são poliésteres com terminação hidroxila. Um exemplo típico é o poli(adipato de etileno) glicol (PEA). Os produtos oriundos destes polióis são mais rígidos e mais resistentes à luz solar e à oxidação. Correspondem a, aproximadamente, 10% do mercado de polióis grau poliuretano[1,8].

Outros tipos de polióis podem ser utilizados e correspondem a menos de 1% do mercado, tendo importância em situações específicas: por isso não serão abordados, neste texto. Exemplos dos polióis mais utilizados são mostrados na Tabela 2-3[1,8].

Durante a fabricação dos polióis existem muitas possibilidades para variar o tipo e a razão entre as matérias primas, as condições de manufatura e o grau de polimerização. Por isso, os componentes polihidroxilados podem ser desenvolvidos para uma aplicação específica[1].

TABELA 2-3 - POLIÓIS MAIS UTILIZADOS

POLIOL	ABREVIAÇÃO	FÓRMULA ESTRUTURAL
Poli(óxido de etileno) glicol ou Poli(etileno) glicol	PEO ou PEG	
Poli(óxido de propileno) glicol ou Poli(propileno) glicol	PPG	
Poli(óxido de tetrametileno) glicol	PTMO	
Poli(isobutileno) glicol	PIB	
1,4-Polibutadieno glicol	PBLH	
Poli(adipato de etileno) glicol	PEA	
Poli(adipato de tetrametileno) glicol	PTMA	
Poli(ε-caprolactona) glicol	PCL	
Poli(dimetilsiloxano) glicol	PDMS	

FONTE: WANG, F. **Polydimethylsiloxane Modification of Segmented Thermoplastic Polyurethanes and Polyureas,** Blacksburg, 1998. p. 14 Tese (Doutorado de Filosofia em Química) - Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University

Propriedades especiais podem ser obtidas com polióis poliéteres, através da seleção das matérias-primas (iniciadores e/ou epóxies), mas também, através de seqüências diferenciadas na estrutura molecular dos poliéteres. Na fabricação das espumas rígidas, têm sido muito utilizados os polióis poliéteres, preparados a partir do óxido de etileno e óxido de propileno com etileno e propileno glicóis, como iniciadores. A estrutura geral destes polióis é mostrada na Figura 2-15. Estes poliéteres, são formados pela subseqüente copolimerização do óxido de etileno no polipropileno glicol ou do óxido de propileno no polietileno glicol. Através da adição alternada do óxido de etileno ou de propileno na mistura reacional, poliéteres com blocos alternantes na cadeia, são formados. Também podem ser formados poliéteres graftizados dependendo do iniciador utilizado. Isto é feito, porque os poliuretanos exclusivamente à base de poli(óxido de etileno) glicol (PEG) têm pouca resistência à hidrólise, devido à natureza hidrofílica do óxido de etileno. Por outro lado, os à base de poli(óxido de propileno) glicol (PPG) têm baixo custo e mais alta resistência à hidrólise. Porém, apresentam desvantagens como menor compatibilidade com os aditivos e suas hidroxilas são secundárias e de baixa reatividade, quando comparadas às do PEG. Para contornar essas desvantagens, têm sido utilizados copolímeros em bloco de PPG com PEG nas extremidades, utilizando cerca 20% de PEG[1,5,8,18,19,20].

Como iniciadores, além da água, existe uma grande variedade de compostos hidroxilados de baixa massa molecular e polióis que podem ser utilizados. A seleção do iniciador estabelece o grau de ramificação e a funcionalidade do poliol, os quais são parâmetros importantes para a preparação do PU[1,4,5].

Na preparação de um poliuretano, vários outros ingredientes são necessários para obter as propriedades desejadas numa espuma de poliuretano. Estes ingredientes

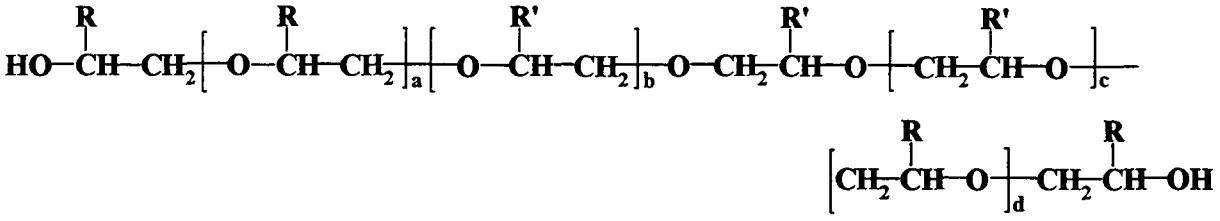
[18] THE DOW CHEMICAL COMPANY, Kuhn; E.; Boer; J.; Thoen; J. **Polyurethane and urethane-modified isocyanurate foams and a polyol composition useful in their preparation.** Int. C08G 018/14; C08G 018/32. U. S. n. 4,661,529. 16 Dec. 1985, 28 Abr. 1987.

[19] THE DOW CHEMICAL COMPANY, Nelson F. Molina. **Polyols useful for preparing water blown rigid polyurethane foam.** Int. C07C 043/11. U.S. n. 6,281,393, 3 Sep. 1999, 28 Aug. 2001.

[20] THE DOW CHEMICAL COMPANY, Bhattacharjee; et al. **Use of bo polyols to improve compatibility of pentane and cyclopentane in rigid polyurethane foams.** Int. C09K 003/00. U.S. n. 6,322,722, 4 May 1999, 27 Nov. 2001.

são, geralmente, misturados ao poliol para formar o chamado "poliol formulado" e podem incluir extensores de cadeia, catalisadores, surfactantes, agentes de expansão, retardantes de chama, entre outros de menor importância. Estes tópicos serão abordados a seguir[6].

FIGURA 2-15 - ESTRUTURA GENÉRICA DO PEG E/OU PPG



FONTE: OERTEL, G. **Polyurethane Handbook**. 2. ed. p 58, Cincinnati: Hanser Gardner, 1993.
NOTA:

poli (etileno glicol) R = R' = H,

poli (propileno glicol) R = R'= CH_3

poli (propileno glicol) etoxilado R = H, R'= CH_3

poli (etileno glicol) propoxilado R = CH_3, R'= H

2.1.3 Extensores de Cadeia/Agentes de Ligação Cruzada

Para obter um poliuretano de alta massa molecular, utilizam-se compostos di- ou tri- funcionais, de baixa massa molecular, com hidrogênio ativo em suas estruturas. Estes materiais são denominados extensores de cadeia quando a funcionalidade é igual a 2, e agentes de ligação cruzada, quando a funcionalidade é maior ou igual a 3. Os mais utilizados são a água, os glicóis, as diaminas, os tri6is, e os amino-álcoois. Na Tabela 2-4, são citados alguns dos extensores de cadeia mais utilizados, correlacionados ao tipo de poliuretano obtido[1,5,6,8,21,22,23,24].

[21] BRASTEMP, S. O. Souto; et al. **Rigid polyurethane preparation process.** Int. C08G 018/14 U.S. n. 4,927,861. 8 Feb. 1989, 22 May 1990.

[22] IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES Andréa Cappella; et al. **Process for rigid polyurethane foams.** Int. C08G 018/48; C08G 018/50. U.S. n. 6,339,110. 15 Jan. 2002.

[23] HUNTSMAN INTERNATIONAL Thomas Heinrich Sieker; et al **Rigid polyurethane foams** Int. C09K 003/00 U.S. n. 6,346,205, 10 June 1997, 12 Feb. 2002.

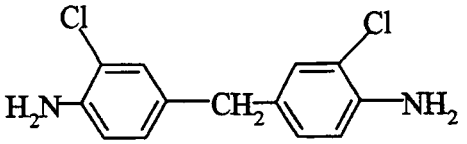
TABELA 2-4 - RELAÇÃO ENTRE OS EXTENSORES DE CADEIA E O TIPO DE POLÍMERO OBTIDO

EXTENSOR DE CADEIA	POLÍMERO OBTIDO
Etileno glicol	Poliuretano linear
1,3-propileno glicol	Poliuretano linear
Etileno diamina	Poliuretano-uréia linear
1,2-etanol amina	Poliuretano-uréia linear
Trimetilolpropano	Poliuretano com ligações cruzadas

FONTE: DOW, **Espumas Flexíveis**, 1996.

A estrutura de alguns extensores de cadeia comuns na síntese de poliuretanos estão listadas na Tabela 2-5[8].

TABELA 2-5 - EXTENSORES DE CADEIA MAIS COMUNS

EXTENSOR DE CADEIA	FÓRMULA ESTRUTURAL
1,4-butanodiol	$HO—CH_2CH_2CH_2CH_2—OH$
1,6-hexanodiol	$HO—CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2—OH$
Etileno glicol	$HO—CH_2CH_2—OH$
Etileno diamina	$H_2N—CH_2CH_2—NH_2$
4,4'-metileno bis(2-cloroanilina) (MOCA)	

FONTE: WANG, F. **Polydimethylsiloxane Modification of Segmented Thermoplastic Polyurethanes and Polyureas,** Blacksburg, 1998. p. 16 Tese (Doutorado de Filosofia em Química) - Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University

Variando o tipo de extensor, varia a estrutura química e o comprimento da cadeia do produto final. Isto determina as alterações nas propriedades físicas e

[24] THE DOW CHEMICAL COMPANY, Harris; R. F.; DePorter; C. D. **Amino-functional polyethers containing urea, biuret, thiourea, dithiobiuret, thioamide, and/or amide moieties in their backbone and urethane/urea prepolymers and polymers made therefrom,** Int. C08G 018/32 U.S. n. 4,916,201. 10 April 1990.

mecânicas do polímero resultante. Sem um extensor de cadeia, o poliuretano formado diretamente da reação do poliol com o diisocianato, geralmente tem propriedades mecânicas baixas e não exibe microseparação de fases[1,4,5,8].

As ligações alofanato e biureto, já mencionadas no item 2.1.1, são exemplos de ligações cruzadas, quando grupos uretano ou uréia, respectivamente, reagem com excesso de isocianato[1,4,5,8,12-14].

2.1.4 Aditivos

Os aditivos ou agentes auxiliares atuam no controle da velocidade de reação e das características do produto final. Em se tratando do controle da velocidade, reações competitivas devem ser influenciadas ou controladas através da adição de catalisadores específicos. Na manufatura das espumas, os processos da química coloidal são muito importantes, por isso, agentes de superfície são necessários[1].

Ainda podem ser necessários agentes antienvelhecimento, retardantes de chamas, pigmentos, cargas, reforços, desmoldantes, corantes, biocidas e agentes de bloqueio, entre outros. A seguir, serão abordados alguns aspectos dos aditivos mais usuais[1,6].

2.1.4.1 Surfactantes

O surfactante, ou estabilizador de célula, é um agente umectante, responsável pela uniformização do tamanho das células formadas na espuma. Uma concentração, abaixo do necessário, produz células grandes e não uniformes, enquanto a quantidade apropriada produz células pequenas e uniformes. O seu efeito nas propriedades mecânicas é pequeno, em comparação com os outros componentes da formulação mas, microscopicamente, este efeito pode ser observado e medido, sendo que o tamanho das células varia de 2 a 200 micra. Este componente pode, ou não, ser utilizado nos sistemas para produção de poliuretanos celulares (espumas rígidas e flexíveis). Geralmente, constituem até 2%, em peso da composição. Os mais utilizados, são os

poli(dimetilsiloxanos), cuja estrutura e composição variam de acordo com as propriedades desejadas para a espuma[6,8,25].

2.1.4.2 Catalisadores

A velocidade de reação não é influenciada somente pela temperatura de reação entre as matérias-primas e pelas suas estruturas, mas, também, pela presença de catalisadores, os quais também podem influenciar parâmetros de processo, tais como, fluidez, formação de pele, formação de cavidades e conseqüentemente, as propriedades físicas do produto[1,6,9,10].

Devido às muitas possibilidades de reação dos isocianatos, catalisadores específicos são utilizados. Na prática, os catalisadores nucleofílicos são representados por aminas terciárias e sais de ácidos fracos, enquanto os catalisadores eletrofílicos, por compostos organometálicos, sendo estes os tipos mais freqüentes. Catalisadores que geram radicais livres, também podem ser utilizados, porém não são tão freqüentes. Geralmente misturas de catalisadores são utilizadas para sincronizar reações[6,26].

Os catalisadores à base de aminas e compostos organometálicos, servem para promover a aceleração na reação, entre o poliisocianato e os compostos hidroxilados, além de prevenir o colapso das células, de forma que o polímero cure como pré-estabelecido. Eles são, normalmente, incorporados ao poliol e sua proporção é, em geral, menor do que 5%, em peso do sistema[1,6].

A seguir, são apresentados alguns exemplos dos catalisadores mais utilizados[1]:

- Aminas terciárias, tais como, a trietanolamina, n-etil-dietanolamina, dimetil-etanolamina;
- compostos orgânicos de estanho: octoato estanho II, valerato estanho II, acetato estanho II, di-laurato de di-butil estanho, acetato de di-butil

[25] BASF CORPORATION, Fishback; T. L. **Polyurethane foams containing high levels of silicone-containing surfactant polymer to improve flame retardance and aged K-factors.** Int. C08G 018/34; C08J 009/14. U.S. n. 5,686,499. 27 Oct. 1995, 11 Nov. 1997.

[26] SOJECKI, R.; TRZCINSKI, S. The synergetic effect of catalytic systems in 2,4-tolylene diisocyanate reactions with macrodiols. II. A reaction model with vatying catalysts molar ratios and general approach. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 1511-1517, 2000.

estanho, maleato de di-butil estanho ou di-acetato de di-octil estanho.

- compostos que geram radicais livres: peróxidos, hidroperóxidos e azo compostos.

Estão citados apenas alguns exemplos, entre os muitos catalisadores que podem ser utilizados. Eles devem ser selecionados, dependendo da velocidade, das matérias-primas, do tipo do processo, da conformação e das propriedades do produto final desejadas.

2.1.4.3 Agentes de Expansão

O agente de expansão é o responsável pela formação das células nas espumas. Os mais usados atualmente são hidroclorofluorocarbonos (HCFCs), os hidrofluorocarbonos (HFCs), hidrocarbonetos (pentanos), dióxido de carbono líquido (CO_2), acetona e água (a qual reage com o diisocianato para formar CO_2)[1,4].

À medida que a reação de polimerização exotérmica acontece, a temperatura aumenta rapidamente e a mistura vai ficando cada vez mais viscosa e rígida, devido à formação do polímero. Os agentes de expansão, no início da reação, escapam da mistura, devido ao aumento de temperatura. Porém, a partir de uma certa viscosidade, os gases misturados ou formados na reação, não conseguem mais escapar da mistura reagente, formando, então, as cavidades, ou seja, as microcélulas da espuma[4].

O tipo de agente de expansão utilizado influencia, no tamanho e na quantidade das células, na espuma. Estes são fatores determinantes para a condutividade térmica e acústica do material, além das propriedades mecânicas. Em geral, constituem de 0 até 50%, em peso do sistema[1,6].

A suspeita de que os fluorcloroalcanos contribuem para a diminuição da camada de ozônio na estratosfera, provocou o desenvolvimento de materiais substitutos, como os alcanos[1].

2.1.4.4 Retardantes de Chamas

Retardantes de chamas ou anti-chamas são utilizados nos produtos destinados à construção civil, para evitar a propagação de chamas[1].

Os mais utilizados são os ésteres de fosfatos, os compostos brominados e a alumina hidratada[6].

2.1.4.5 Cargas

A função das cargas é aumentar ou melhorar as propriedades mecânicas do polímero. Sendo as mais utilizados a fibra de vidro (picada, manta ou tecido), o talco, o pó de mármore, entre muitos outros[1,6].

Até aqui, foram apresentados os aspectos mais importantes sobre os poliuretanos de maneira geral. Nos itens a seguir, serão enfocados os aspectos mais relevantes em relação às espumas rígidas, foco principal deste trabalho.

2.1.5 Espumas Rígidas

2.1.5.1 Histórico

Espumas rígidas de poliuretano começaram a ser utilizadas em pequena escala, em estruturas tipo sanduíche, na construção de aeronaves, no começo dos anos 40. O 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) foi produzido em escala industrial e utilizado em combinação com os polióis poliésteres, como matéria-prima básica na produção de espumas rígidas, e o processamento era feito em uma etapa. Entretanto, era difícil controlar a exoterma do processo de formação da espuma, e isto levou ao desenvolvimento dos pré-polímeros de TDI (processo em duas etapas)[1].

No final dos anos 50, o uso dos fluorcloroalcanos como agentes de expansão, em combinação com a água, resultou nas espumas de PU, com células fechadas de baixa densidade. Estas espumas apresentavam, além de melhores propriedades mecânicas, condutividade térmica extremamente baixa, que não pode ser alcançada por nenhum outro polímero[1].

Porém, o grande impulso para a utilização de espumas rígidas de poliuretano, em larga escala, ocorreu nos anos 60, após três descobertas importantes[1]:

1. monofluortriclorometano como agente de expansão;
2. polióis poliéteres de baixo custo e baixa viscosidade;

3. 4,4'-diisocianato difenilmetano (MDI) polimérico como componente isocianato.

Nos anos 60, o MDI começou a ser fabricado em larga escala, sendo de mais fácil manuseio do que o TDI, por causa de sua baixa pressão de vapor. Estes desenvolvimentos satisfizeram os critérios técnicos e econômicos para a espumação rápida de PU, em larga escala[1].

Em pouco tempo, muitas aplicações foram desenvolvidas, tais como isolamento de freezeres e refrigeradores, plantas industriais (tanques, tubulações) e construção civil. Na maioria dos casos, a decisão pelo uso do PU, baseou-se, além da baixa condutividade térmica, nas boas propriedades de adesão e de resistência mecânica[1].

O progresso, nos anos 60, da utilização dos retardantes de chama, permitiu ampla aplicação das espumas rígidas de PU na construção civil. Paralelamente, o desenvolvimento de espumas contendo poliuréias e isocianuretos, foi particularmente importante. Estas espumas são capazes de atender aos critérios mais restringentes para os materiais combustíveis utilizados nesta área[1].

O consumo de espumas rígidas corresponde a, aproximadamente, 28% do consumo total de poliuretanos nos Estados Unidos (dado de 1996). As áreas nas quais elas são mais utilizadas estão listadas na Figura 2-16. Apesar do consumo de espumas rígidas de poliuretano ter aumentado em quantidades consideráveis, a necessidade mundial pela conservação de energia também é uma realidade, o que deve aumentar ainda mais a necessidade de utilização das mesmas com o propósito de isolamento térmico[17].

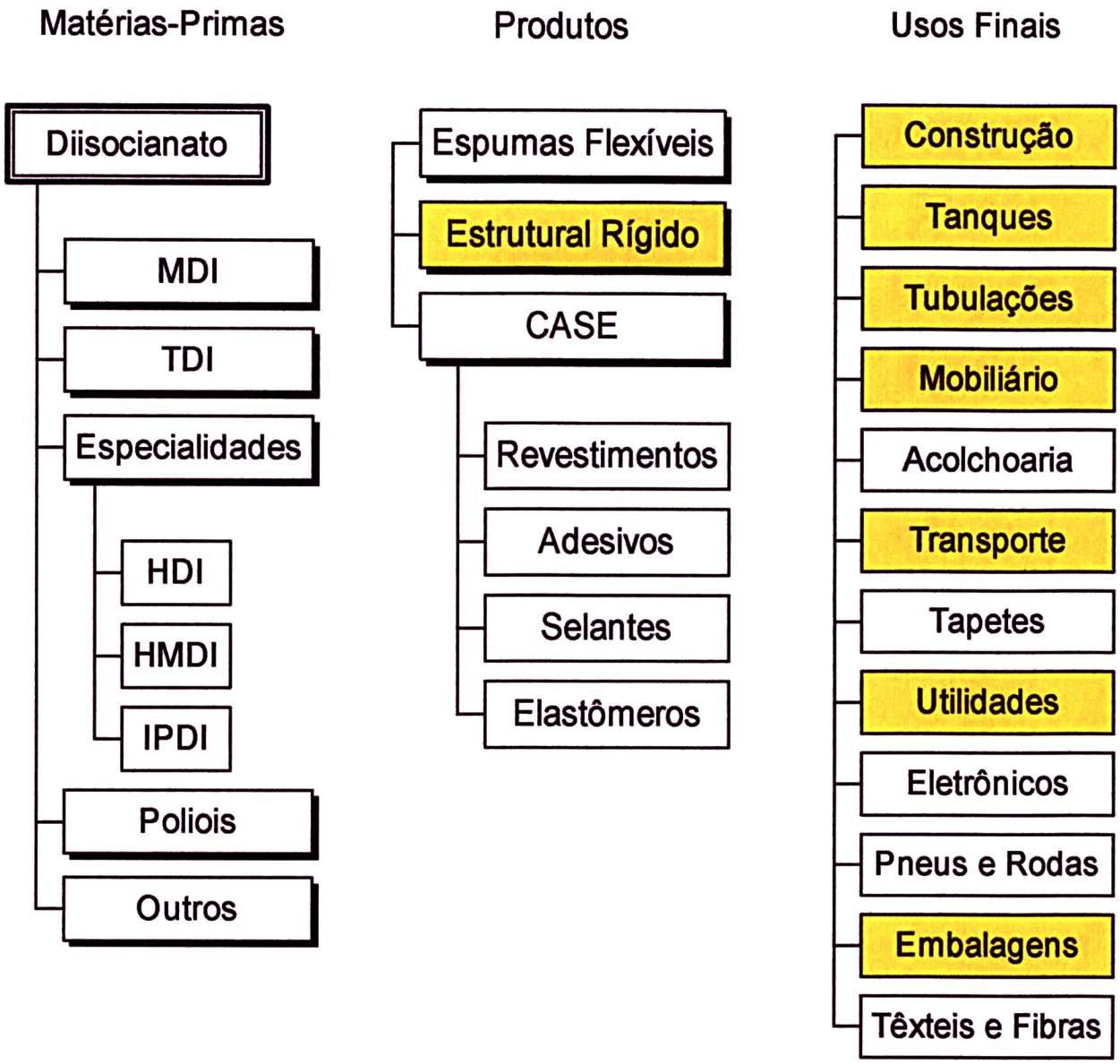
2.1.5.2 Propriedades

As espumas rígidas de poliuretano são materiais termorrígidos, com alto teor de ligações cruzadas, células fechadas e baixa densidade. Têm alta temperatura de amolecimento e apresentam boa resistência aos produtos químicos e solventes. Podem ser utilizadas em temperaturas entre –200 °C e +150 °C[1].

As propriedades das espumas podem ser muito modificadas, dependendo dos materiais utilizados. A densidade, a fluidez, a resistência, a estabilidade térmica, a combustibilidade, dentre outras propriedades, podem ser ajustadas para satisfazer os requerimentos de uma determinada aplicação. Os polióis, os isocianatos e a estrutura celular têm o maior impacto nas propriedades[1].

A estrutura celular pode ser considerada como o esqueleto que suporta a espuma e tem importância significativa nas propriedades, as quais dependem do tamanho das células e, especialmente, da sua forma[1,4].

FIGURA 2-16 - INDÚSTRIA DO POLIURETANO - ESPUMAS RÍGIDAS



Dependendo do processo de expansão empregado, as células podem ser abertas ou fechadas, ou intermediárias (mistura de células). Células finas tem diâmetro menor do que 0,25 mm e células grandes um diâmetro superior a 0,5 mm. Espumas de poliuretano rígido de células fechadas, com gases de expansão especiais, têm condutividade térmica muito baixa, por isso, são ótimos isolantes[1,6].

Dentre os vários isocianatos que podem ser empregados na preparação de PUs, o 4,4'-diisocianato difenilmetano (MDI) é o preferido para a fabricação de espumas rígidas, por causa da sua baixa volatilidade. Entretanto, o 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) também é utilizado, muitas vezes, em mistura com o MDI, nas formulações mais modernas, para a obtenção de propriedades específicas[1,18].

Os polióis podem ser tanto à base de poliésteres quanto poliéteres. Entretanto, poliésteres são hidroliticamente mais suscetíveis, embora tenham propriedades físicas melhores. Por outro lado, os poliéteres têm boa resistência à hidrólise e são mais compatíveis com a maioria dos aditivos[1].

As poleolefinas são recomendadas, quando a aplicação requer boa estabilidade em relação às intempéries. Porém, é recomendável sua utilização em mistura com outro tipo de poliol, devido às propriedades físicas inferiores, apesar do seu baixo custo. Por outro lado, os poliésteres são mais recomendados para maior resistência à combustão e maior estabilidade térmica[1,27,28].

Um alto grau de ligações cruzadas é obtido, utilizando-se polióis de relativamente baixa massa molecular e funcionalidade maior do que dois, para as reações de entrecruzamento com o isocianato. Neste caso, atualmente polióis poliéteres de alta funcionalidade podem ser produzidos com viscosidades aceitáveis e custos reduzidos. Os polióis poliéteres comumente utilizados em espumas rígidas têm

[27] THE DOW CHEMICAL COMPANY, Williams; D. J. **Stabilization of reactivity of polyester polyol based polyurethane foam components.** Int. C08G 018/30. U.S. n. 4,758,605. 12 Mar. 1987, 19 Jul. 1988.

[28] THE DOW CHEMICAL COMPANY, Harris; R. F.; et al. **Amino-functional polyesters containing urea, biuret, thiourea, dithiobiuret, thioamide, and/or amide moieties in their backbone and urethane/urea prepolymers and polymers made therefrom.** Int. C08G 018/00. U.S. n. 5,055,544. 27 Feb. 1990, 8 Out. 1991.

índice de hidroxila (OH) entre 350 e 650 e viscosidade a 25°C entre 300 mPa.s e 35000 mPa.s[1,29].

As vantagens das espumas de poliuretanos são muitas. Estes materiais de alto desempenho podem contribuir com economias substanciais em energia, em emissões de poluentes, em materiais e em custos através de seu uso, por exemplo, no transporte, na construção, na distribuição de alimentos e no armazenamento. Durante o seu tempo de vida útil, as espumas de isolamento térmico terão poupado aproximadamente 100 vezes mais energia do que o combustível fóssil utilizado para produzi-las.

Por outro lado, uma parte da energia "armazenada" na espuma velha, devido à presença das milhões de ligações já prontas na molécula do polímero, pode ser recuperada após a sua vida útil, quando as espumas são recicladas[30]. No próximo item, serão abordados os aspectos mais relevantes em relação à reciclagem dos materiais, principalmente, os poliuretanos.

2.2 RECICLAGEM

Na terminologia industrial, as opções tecnológicas disponíveis para a disposição de polímeros, além da disposição em aterro são[31]: reciclagem, recuperação (ou reutilização) e incineração (para geração de energia).

A reciclagem dos resíduos envolve algum tipo de tratamento prévio, podendo ser, de maneira geral, classificada de acordo com as categorias a seguir[31]:

- *reciclagem primária:* refere-se à reciclagem dos materiais que retornam à sua aplicação original;
- *reciclagem secundária:* refere-se à utilização do material reciclado em aplicações de menor demanda e que não requerem as propriedades físicas do material original;

[29] THE DOW CHEMICAL COMPANY, Tucker, B. W.; et al. **Rigid polyurethane foams with low thermal conductivities.** Int. C08G 018/14. U.S. n. 5,169,877. 8 Jan. 1991, 8 Dec. 1992.

[30] WEIGAND, E. **Recycling and Recovery of Polyuretanes.** Bayer AG, Leverkusen, Apr. 2000.

[31] FRISCH, K. C.; KLEMPNER, D.; PRENTICE, G. **Advances in Plastics Recycling.** Lancaster: Technomic Publishing, 1999. v. 1: Recycling of Polyurethanes.

- *reciclagem terciária:* envolve a degradação do resíduo para a obtenção dos monômeros ou oligômeros originais, empregando processos térmicos ou químicos, incluindo a decomposição do resíduo para geração de combustíveis (líquidos e gasosos);
- *reciclagem quaternária:* refere-se à conversão em energia, pela incineração. Esta é, geralmente, utilizada quando nenhum outro processo é viável.

Atualmente, a disposição e o reuso dos resíduos sólidos urbanos e industriais, gerados aos milhões de toneladas diariamente, são um sério desafio em termos de meio ambiente e saúde pública. Existe uma pressão crescente dos governos ao redor do mundo para que seja feita a disposição correta dos resíduos industriais e pós-consumo, assim como, para o desenvolvimento de alternativas à disposição em aterros. Sem levar em consideração que as comunidades impõem resistência a este tipo de disposição[30,31].

Da perspectiva ambiental, a eliminação do resíduo, representa a solução ideal para os problemas de poluição local e global. O uso completo das matérias-primas, em conjunto com a utilização de fontes renováveis, pode levar aos níveis sustentáveis de desenvolvimento. Para a indústria, a não geração de resíduos representa um aumento de competitividade, e a continuidade do processo em busca da maior eficiência[31].

De acordo com essas premissas, tem sido uma prática comum, na manufatura dos materiais termoplásticos adicionar certa quantidade de material reciclado à matéria-prima virgem, geralmente do mesmo tipo, sem qualquer redução perceptível na qualidade do produto, em comparação com o feito exclusivamente de matéria-prima virgem. Enquanto os materiais termoplásticos são adequados a este tipo de processamento, os termorrígidos, em geral, não o são. Isto ocorre devido à sua estrutura química com ligações cruzadas, que não permite, atualmente, reciclar a

maioria destes produtos e assim retorná-los ao ciclo produtivo, como é feito para os termoplásticos[32].

No que diz respeito aos poliuretanos, um dos argumentos mais fortes a favor da utilização destes polímeros é a sua durabilidade, considerando que os seus produtos têm longa vida em serviço – freqüentemente maior do que 30 anos. Este fato beneficia muito o consumidor, pois demora bastante tempo para que o produto seja descartado. Esta longa duração significa que o retorno dos produtos, como rejeito pós-consumo, ocorre em extensão muito baixa, quando comparado com outros tipos de plástico. Conseqüentemente, a maioria dos poliuretanos reciclados ainda são provenientes dos rejeitos industriais.[30] Ao contrário dos outros segmentos de mercado, a reciclagem dos poliuretanos aplicados em refrigeradores e freezeres, é feita a partir de produtos pós-consumo, porque a quantidade de rejeitos industriais gerados é negligenciável[30].

Atualmente, rejeitos como eletrodomésticos usados ou carros inutilizados têm como destino, em sua maioria, os ferros-velhos. Porém, num futuro próximo, com a legislação cada vez mais restritiva e aterros mais afastados do ponto de geração, será cada vez mais difícil, e muito mais caro, dispor os resíduos.[31] Em algumas regiões do mundo, já não há espaço disponível para despejar todo o resíduo gerado e, particularmente, na região Sul e Sudeste do Brasil, este problema está se agravando.

As aparas de PU podem ser dispostas por técnicas, como a incineração e a disposição em aterro. Entretanto, tais técnicas de disposição, além de não levarem em consideração todos os aspectos ambientais, essencialmente, levam à perda permanente de materiais com valor agregado relativamente alto, como os usados na fabricação dos poliuretanos. Sendo, então, de grande interesse considerar um processo viável para a reciclagem e/ou para a eventual reutilização destes materiais, que seja economica e ecologicamente satisfatório[30,31,33,34].

[32] STANKIEWICZ GMBH, **Recycling of thermosetting polyurethane soft foam.** Int. C08J 011/04; C08J 011/06. U. S. n. 5,185,380. 21 June 1991, 9 Feb. 1993.

[33] POLYURETHANE RECYCLE AND RECOVERY COUNCIL Recycling polyurethanes, **Automotive Engineering,** v. 103, n. 8, p. 36-38, 1995.

[34] FARRISSEY, W. J.; et al. Plastics recycling: status. **Automotive Engineering,** v. 99, n. 5, p. 21-25, 1991.

As espumas rígidas de poliuretano microcelular são termorrígidas e portanto, existe uma grande dificuldade para a sua reutilização e/ou reciclagem. No entanto, devido às questões ambientais, a expansão da demanda, destes materiais, hoje, parece estar relacionada ao fato deles serem recicláveis ou não. Por esta razão, a recuperação e a reciclagem, desses materiais, são de vital importância e deverão tornar-se urgentes no futuro, não somente sob uma perspectiva ética e moral, mas também por razões puramente pragmáticas/econômicas[30-34].

As propriedades dos poliuretanos podem ser quimicamente adaptadas para a aplicação pretendida. A tendência atual é que, para cada tipo de poliuretano específico deve ser desenvolvido um processo de reciclagem, também específico. Dada a vida longa destes produtos, o desenvolvimento dessas soluções será um problema para o futuro. Por outro lado, a reciclagem do resíduo industrial é uma forma de testar a viabilidade das técnicas de reciclagem, no presente[30,31].

Existem muitos processos tecnologicamente potenciais para a reciclagem ou para a recuperação desses materiais, mas, no final, são os custos que determinam a viabilidade, em longo prazo, dos mesmos. Como ocorre com todos os outros materiais, o primeiro desafio é estabelecer um mercado suficientemente grande para os produtos reciclados e, também, a sua aceitação[30].

A escolha do método mais adequado para a reciclagem é governada por fatores que variam, caso a caso, tais como: as propriedades do poliuretano, a aplicação pretendida, o tamanho do mercado para o produto reciclado e a logística necessária. As opções individualizadas, ao invés das generalizadas, são a chave deste processo. Aplicações específicas e aspectos regionais norteiam os desenvolvimentos no futuro. Donde as soluções sobre como maximizar o retorno econômico e ambiental dos resíduos de poliuretano, dependem dos seguintes elementos principais[30]:

- do contínuo desenvolvimento de novas tecnologias;
- dos investimentos na infra-estrutura necessária;
- do estabelecimento de mercados viáveis para os reciclados obtidos.

Os processos, a seguir, estão disponíveis para reciclar especificamente, rejeitos de poliuretano[33,34,32,35,36,37].

2.2.1 Reciclagem Física (Mecânica)

A reciclagem mecânica ou física é uma das possibilidades para a reciclagem de partículas. Esta denominação engloba uma série de tecnologias diferentes, as quais serão descritas a seguir.

2.2.1.1 Prensagem adesiva

É a mais antiga forma de reciclagem de poliuretanos e envolve a colagem de, aproximadamente, 90 % de pedaços com 10-15 %, em peso, de cola à base de poliuretano sob calor e pressão. Este tipo de processamento produz uma grande variedade de produtos, a partir de pedaços de espuma de poliuretano flexível, tais como: estofados, reforço de tapetes e capachos, e acolchoaria. Atualmente, este mercado encontra-se saturado.

2.2.1.2 Colagem de partículas ou recolagem de espuma flexível

Similar ao processo citado acima, utiliza 30 a 70 % de poliuretano como matriz, processando qualquer tipo de partículas, porém não utiliza pressão nem calor. Por este método são produzidos, por exemplo: lascas de borracha, para piso de prática de esporte.

2.2.1.3 Moldagem por compressão

Neste caso, 100 % de um poliuretano específico é recombinado pela aplicação de calor (>180 °C) e pressão (>350 bar), para a produção de partes rígidas, como capas

[35] SUSOROV, I. A.; et al. Recycling of moulded polyurethane waste in the production of saturated polyester resins. **International Polymer Science and Technology,** v. 23, n. 1, p. 74-76, 1996.

[36] SIMS, G. L. A.; ANGUS, M. W. Manufacture and Use of Pulverized Flexible Polyester Polyurethane Foam Particles. **Polymer Engineering and Science,** v. 37, n. 6, p. 1065-1072, 1997.

[37] RASSOFER, W.; LIMAN, U.; WAGNER, J. Material recycling of RIM-polyurethanes. **Rubber World**, v. 206, n. 6, p. 20-23, sep. 1992.

de bombas e motores, aplicável para poliuretanos de baixa densidade de ligações cruzadas. Processo descontinuado.

2.2.1.4 Pó de poliuretano ou micronização

Pode ser incorporado a novos produtos de poliuretano até 20%, como carga. Poliuretano flexível industrial e pós-consumo, são levados a pó, o que permite a sua utilização na produção de nova espuma, sendo, geralmente, misturado com o poliol. Alternativamente, pode ser usado em moldagem por compressão, em uma dada pressão, para substituir componentes de borracha[36].

2.2.1.5 Moldagem por injeção

Os poliuretanos termoplásticos, e também os moderadamente reticulados, como os utilizados em solas de sapato, têm sido reprocessados por injeção, sendo utilizado em conjunto com outro termoplástico, como auxiliar para o processamento. Esta técnica é utilizada onde há escassez de matéria-prima. Este processo não é utilizado em escala industrial.

2.2.2 Recuperação de Energia

A combustão ou incineração com recuperação de energia é, hoje, o método mais eficiente para reduzir o volume de material orgânico que seria depositado em aterro. É viável nos casos em que a reciclagem é descartada por razões ecológicas, ou econômicas, ou simplesmente por dificuldades de logística[31].

Existem tecnologias comprovadas que podem converter poliuretanos em energia com valor agregado. O valor energético dos poliuretanos varia de 24 a 30 MJ/kg, sendo comparável ao do carvão mineral e podendo ser totalmente recuperado. Em experimentos feitos pela *Polyurethane Recovery and Recycling Council* (PURRC) nos Estados Unidos, espuma flexível foi adicionada ao resíduo sólido municipal comum até 20% em peso. Os resultados mostraram que a operação do forno e a geração de fumaça permaneceram os mesmos e, as emissões, dentro dos limites de

operação. Além disso, a adição do poliuretano gerou um valor significante de BTUs resultando na redução da utilização de combustível fóssil[31].

Na Europa, a ISOPA (*European Isocyanate Producer Association*) continua a apoiar o uso de incineração, cuidadosamente controlada, para converter resíduos pós-consumo em energia. Queimadores de resíduos sólidos municipais com recuperação de energia em estado da arte e que utilizam tecnologia para limpar os gases de saída, existem em vários países. Até 10% da necessidade de energia doméstica pode ser gerada por este procedimento e está cada vez mais sendo aceito como uma opção para a disposição destes resíduos[31].

2.2.3 Reciclagem Química Avançada/Reciclagem de Matérias-Primas

A reciclagem de matérias-primas engloba os processos térmicos e/ou químicos pelos quais os polímeros podem ser quebrados até as unidades básicas de sua constituição. Estas, por sua vez, podem novamente ser utilizadas como matéria-prima na indústria química e/ou petroquímica. Estes processos normalmente recuperam óleo e gás a partir de rejeitos de polímeros misturados, um dos quais é o poliuretano. Para serem economicamente viáveis, devem ser feitos em grande escala (mais de 100.000 ton/dia)[31-33].

Quando polímeros puros estão disponíveis, a reciclagem química, ou a despolimerização podem ser aplicadas. No caso dos poliuretanos, o vapor na hidrólise, os glicóis na glicólise e as aminas na aminólise, podem ser utilizados como reagentes para quebrar as ligações uretano. Utilizando estas técnicas, é possível obter produtos líquidos a partir da degradação, os quais podem ser utilizados junto com materiais novos na manufatura de novos poliuretanos[31].

Os processos mais freqüentemente utilizados de reciclagem química serão abordados a seguir.

2.2.3.1 Hidrólise

A hidrólise foi muito estudada nos anos 70, como um método para a recuperação das espumas flexíveis[38,39]. Utilizando este método, o poliuretano de célula aberta é convertido, com vapor pressurizado, na diamina derivada e no poliol poliéter, como original[40,41,42,43]. A separação, a limpeza e a conversão da diamina em diisocianato, são processos que requerem pessoal bem treinado e equipamentos pesados da indústria química. As matérias-primas produzidas, em princípio, podem ser reutilizadas. Entretanto, este tipo de processo foi incapaz de ser viabilizado além da escala piloto e a economia do processo não foi a única razão. Na verdade, não há mercado para misturas de polióis e misturas de diaminas de composição variável, que resultam da reciclagem de vários tipos de espumas, sem separação prévia. Isto porque a separação das espumas ou da amina e do poliol resultantes, não é praticável, por razões técnicas ou logísticas, ou ambas[31].

2.2.3.1.1 Hidrólise alcalina de carbamatos e poliuretanos

O estudo da degradação dos carbamatos foi feito, extensivamente, devido à sua larga utilização como inseticida[44,45,46,47,48]. Porém, o estudo da degradação dos

[38] MAHONEY, L. R.; WELNER, S. A.; FERRIS, F. C. Hydrolysis of Polyurethane Foam Waste. **Environmental Science & Technology**, v. 8, n. 2, p. 135-139, Feb. 1974.

[39] CAMPBELL, G. A.; MELUCH, W. C. Polyurethane foam recycling Superheated steam hydrolysis. **Environmental Science & Technology,** v. 10, n. 2, p. 182-185, 1976.

[40] IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, Hopper, J. F. G.; et al. **Process for hydrolyzing polyurethane degradation products.** C08J 011/04. U.S. n. 5,714,523. 21 January 1997, 03 February 1998.

[41] TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA, Matsushita, M.; et al. **Cross-linked polyurethane resin powder and process for producing the same.** Int. C08J 011/14. U.S. n. 5,958,988. 6 Nov. 1996, 28 Sep. 1999.

[42] FORD MOTOR COMPANY, Olin B. Johnson. **Method for continuous hydrolysis of polyurethane foam in restricted tubular reaction zone and recovery.** Int. C07C 087. U.S. n. 4,025,559. 18 Dec. 1972, 24 May 1977.

[43] FORD MOTOR COMPANY, Mahoney, L. R. **Hydrolysis of polyurethane foams.** Int. C07C 085/20. C07C 085/26. U.S. n. 4,196,148. 16 March 1979, 01 April 1980.

[44] CASTRO, E. A.; MOODIE, R. B.; SANSOM, P. J. The Kinetics of hydrolysis of methyl and Phenyl Isocyanates. **Journal of Chemical Society Perkin Transactions I,** p. 737-742, 1985.

[45] BENDER, M. L.; HOMER, R. B. The Mechanism of the Alkaline Hydrolysis of p-Nitrophenyl N-Methylcarbamate. **Journal of Organic Chemistry**, v. 30, p. 3975-3978, Nov. 1965.

[46] BROXTON, T. J.; CHUNG, R. P. T. Micellar Catalysis of Organic Reactions. 19. Basic Hydrolysis of Carbamates in the Presence of Hydroxy-Funcionalized Micelles. **Journal of Organic Chemistry**, v. 51, n. 16, p. 3112-3115, 1986.

poliuretanos tem se mostrado muito mais complexo, por se tratarem de macromoléculas e, também, devido à complexidade química e estrutural destes polímeros[49,50]. Não é possível, portanto, fazer uma simples analogia com os carbamatos.

Segundo a literatura corrente, os estudos da degradação dos carbamatos e poliuretanos demonstraram que[44-53]:

a) os carbamatos N,N- dissubstituídos são mais estáveis, em relação à hidrólise alcalina, do que os monossubstituídos[45,50];
b) os carbamatos aromáticos não substituídos e os N-substituídos, decompõem a uma taxa muito maior do que os alifáticos ou os N,N-dissubstituídos[50];
c) para a hidrólise dos carbamatos N-substituídos, está proposto como intermediário um isocianato, mecanismo via eliminação-adição (ver - rota A). Para os carbamatos N,N- dissubstituídos, está proposto um intermediário ácido carbâmico, mecanismo via eliminação (ver - rota B)[50,51,52];
d) a estabilidade da ligação uretano é inversamente proporcional à constante de dissociação da amina correspondente formada[50];
e) fenil carbamatos decompõem rapidamente, em solução alcalina[50];
f) poli(éter uretanos) são mais difíceis de hidrolisar do que os poli(éster uretanos), de maneira geral[50];

[47] HEGARTY A. F.; FROST, L. N. Elimination-addition Mechanism for the Hydrolysis of Carbamates. Trapping of an Isocyanate Intermediate by an o-amino-group. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions II**, p. 1719-1728, 1973.

[48] SARTORÉ, G.; BERGON, M.; CALMON, J. P. Kinetics and Mechanism of hydrolysis of O-Aryl N-Phenylthiocarbamates. **Journal of Chemical Society Perkin Transactions II**, p. 650-653, 1977.

[49] CHAPMAN, T. M. Models for Polyurethane Hydrolysis under Moderately Acidic Conditions: A Comparative Study of Hydrolysis Rates of Urethanes, Ureas, and Amides. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 27, p. 1993-2005, 1989.

[50] MATUSZAK, M. L.; FRISCH; REEGEN S. L. Hydrolysis of Linear Polyurethanes and Model Monocarbamates. **Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition**, v. 11, p. 1683-1690, 1973.

[51] JOHNSON, S. L.; MORRISON, D. L. Kinetics and Mechanism of Decarboxilation of N-Arylcarbamates. Evidence for Kinetically Important Zwitterionic Carbamic Acid Species of Short Lifetime. **Journal of the American Chemical Society**, v. 94, p. 1323-1334, Feb. 1972.

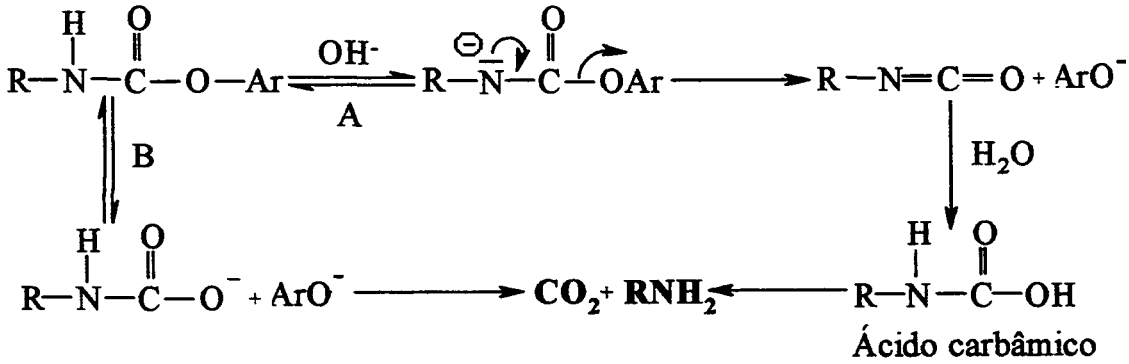
g) quanto maior a quantidade de grupos metilênicos na molécula, menos água é absorvida e, portanto, mais lenta é a hidrólise[50,53];

h) quanto maior a densidade de ligações cruzadas, maior a resistência à hidrólise[50];

i) as taxas de reação de pseudo-primeira ordem, (a água é reagente e solvente) são proporcionais à concentração do íon hidroxila[50];

j) a presença de grupos elétron-retiradores em posição o- ou p-, em carbamatos aromáticos aumenta a velocidade da hidrólise e o efeito contrário ocorre para os grupos elétron-doadores[50].

FIGURA 2-17 - MECANISMO PROPOSTO DA HIDRÓLISE DOS CARBAMATOS AROMÁTICOS



NOTAS: rota A eliminação-adição e rota B eliminação.

2.2.3.2 Glicólise:

A glicólise é um processo relativamente simples em que os poliuretanos são reagidos com dióis em temperaturas elevadas (200 °C) para produzir poliol regenerado. O regenerado pode substituir parte ou todo o poliol virgem, na produção de certos tipos de poliuretano. Pesquisas resultaram em algumas variações de processo. Algumas delas incluem a purificação e o processamento químico do

[52] CAPLOW, M. Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, p. 6795-6803, Nov. 1968.

regenerado, antes da utilização, na fabricação de novos poliuretanos. Este processo é viável, somente para a reciclagem de grandes quantidades de material e em lugares onde existe mercado para o regenerado[54,55,56,57,58,59].

2.2.3.3 Aminólise

Este tipo de processo de degradação ainda encontra-se em estágio de pesquisa. É similar à glicólise, substituindo os dióis por diaminas. Porém, em muitos casos, durante o processo de reciclagem química, ou nos produtos finais, podem ser formadas misturas que contém substâncias desconhecidas e/ou perigosas[60]. Por isso, medidas de segurança devem ser incorporadas ao processo.

2.2.4 Desvantagens dos Processos Existentes

Os processos de reciclagem de espumas rígidas existentes, apresentam uma série de desvantagens, entre as principais pode-se citar[41-43,54]:

- as quantidades de glicol necessárias para a dissolução ou decomposição do resíduo de poliuretano são, freqüentemente, iguais ou muito superiores, em

[53] GREEN, R. J.; et al Investigation of the Hydration Kinetics of Novel Poly(ethylene oxide) Containing Polyurethanes. **Langmuir**, v. 16, p. 2744-2750, 2000.

[54] THE DOW CHEMICAL COMPANY, Van der Wall; R. Hanno. **Process for conversion of polyurethane polymer to polyol and fresh polyurethane polymer therefrom.** Int. C08J 011/24 U.S. n. 5,274,004. 15 June 1992, 28 Dec. 1993.

[55] AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INC, Reinaldo M. Machado; Brian E. Farrell. **Process for modifying the glycolysis reaction product of polyurethane scrap.** Int. C08G 018/14. U.S. n. 5,300,530. 11 Dec. 1992, 5 Apr. 1994.

[56] BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Munzmay, T. **Process for the production of compounds containing hydroxyl groups from (polyurethane) polyurea waste materials.** Int. C08J 011/04. U. S. n. 5,508,312. 26 April 1995, 16 April 1996.

[57] BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Munzmay, T.; et al. **Process for the decompostion of polyurethane plastics.** Int. C08J 011/04. U.S. n. 5,616,623. 20 Nov. 1995, 1 Apr. 1997.

[58] BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Georg Niederdellmann. **Process for the continuous high temperature glycolytic cleavage of polyurethane plastics waste in screw machines.** Int. B29C 029/00; C08J 011/00; C08L 075/00; B09B 003/00. U.S. n. 4,511,680. 24 Aug. 1983, 16 Apr. 1985.

[59] BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Falke; P.; et al. **Production of rigid to semirigid polyurethane foams having an increased proportion of open cells and reduced shrinkage.** Int. C08J 011/04; C08G 008/04. U. S. n. 5,654,344. 3 Apr. 1995, 5 Aug. 1997.

[60] KACPERSKI, M.; SPYCHAJ, T. Rigid Polyurethane Foams with Poly(ethylene terephthalate)/Triethanolamine Recycling Products. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 10, p. 620-624, 1999.

relação à quantidade de material para ser decomposto. Este fato diminui a quantidade relativa que pode ser reciclada;

- em algumas patentes, o reagente utilizado é mais caro do que as matérias-primas utilizadas originalmente para fazer a espuma;
- muitas vezes, o produto obtido não é passível de reutilização ou não existe mercado para o mesmo;
- tendo em vista as restrições impostas para garantir a remoção das partículas da fumaça de combustão e fumos, bem como a prevenção da descarga de gases tóxicos e/ou corrosivos, a incineração não é viável, na maioria dos casos;
- os processos disponíveis comercialmente, atualmente, são viáveis para a reciclagem, somente no caso de grandes quantidades, ficando restritos às poucas regiões do mundo, como algumas áreas dos Estados Unidos e da Europa;
- não existe processo satisfatório para a reciclagem de espumas rígidas;
- um dos produtos da reação da degradação do PU é um poliol, o seu precursor. O poliol regenerado pode ser reutilizado em novas formulações sendo misturado a um novo poliol, que dará origem a um novo PU. No entanto, os longos tempos de reação e as temperaturas elevadas de degradação acabam resultando em reações secundárias indesejáveis e na degradação térmica do poliol recuperado. Este fato, limita a quantidade destes polióis regenerados, que podem ser adicionados ao poliol puro.
- o uso de catalisadores na reação de decomposição leva à dificuldades quando o poliol regenerado é usado em um processo de polimerização posterior. Isto ocorre, porque estes catalisadores permanecem no poliol regenerado, resultando em efeitos catalíticos diversos (por exemplo, trimerização ou dimerização do isocianato ou conversão do isocianato em carbodiimida, entre outros);
- uma diminuição do tempo de reação e/ou redução da temperatura de degradação podem ser atingidos pelo controle do pH, através da adição de

catalisadores e/ou co-degradadores, tais como amônia ou aminas. Porém, estes catalisadores e/ou co-degradadores podem alterar algumas propriedades dos polióis recuperados, o que reduz a capacidade de reutilização destes polióis;

- a maioria dos processos existentes visa recuperar as matérias-primas para que sejam utilizadas como tal, na fabricação de novos produtos. Porém, toda a energia gerada nestes processos, através do rompimento de milhões de ligações químicas presentes no polímero, é gasta na formação de novas ligações para a formação de novos produtos. Além disso, devido às reações secundárias, estes processos levam à obtenção de materiais diferentes das matérias-primas originais, o que prejudica a possibilidade de reutilização;
- polímeros estranhos presentes no resíduo de poliuretano, particularmente os termoplásticos, tais como o polipropileno e o poliestireno, não são decompostos nas condições da glicólise, por exemplo. Estes polímeros podem causar danos nas instalações e linhas industriais.

Apesar do grande número de patentes e estudos realizados sobre a reciclagem dos poliuretanos, vários pontos ainda permanecem sem solução, justificando a continuidade dos estudos sobre a degradação e possível reciclagem das espumas rígidas de poliuretano.

A possibilidade da reciclagem química dos poliuretanos e sua utilização em composições com outras matrizes poliméricas é uma das alternativas que ainda merece ser estudada. O próximo item versa, resumidamente, sobre o que são as composições poliméricas, seus tipos e suas vantagens.

2.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

A idéia de misturar dois polímeros de modo a obter um material com propriedades entre aquelas dos materiais originais, é muito antiga. Embora, na maioria dos casos, os polímeros sejam imiscíveis e permaneçam separados em fases quando misturados, eles podem ser compatíveis e formarem um material com propriedades vantajosas em relação aos seus componentes em separado, um exemplo típico é o

poliestireno de alto impacto que consiste da mistura do poliestireno com o polibutadieno[11].

Em geral, as fases do sistema não são ligadas fortemente, por serem imiscíveis e, existe uma tendência para formar domínios do componente em menor quantidade, com a menor área superficial de contato possível, com isto a transferência de energia entre a fases é prejudicada e, normalmente, as propriedades do componente principal são prejudicadas. Porém, existem vários métodos para intensificar a ligação entre as fases, os quais deram origem aos vários tipos de compósitos poliméricos citados em seguida.

Uma das maneiras mais interessantes de promover um aumento da força de ligação entre as fases é fazer uso de um compatibilizador que é, freqüentemente, um processo ou um aditivo utilizado para aumentar a compatibilidade entre as fases do sistema, aumentando a força de ligação entre elas e, também, aumentando a área superficial de contato, pela formação de mais domínios de menor tamanho do componente em menor quantidade, o que melhora a transferência de energia entre as fases obtendo-se um material com propriedades superiores à dos seus componentes em separado. Isto significa que um componente em pequena quantidade pode melhorar significativamente as propriedades mecânicas do componente principal[11,61].

Uma composição polimérica, ou um compósito polimérico, é uma combinação heterogênea de dois ou mais materiais (elementos de reforço, cargas, ligantes), sendo que os componentes podem não se dissolver ou se misturar completamente, mas podem apresentar uma interface entre si, diferindo na forma ou na composição, em escala macromolecular. Esta combinação, resulta em um material que maximiza a performance de propriedades específicas[11,61].

[61] KELLY, A. **Concise Encyclopedia of Composite Materials.** Revised ed. Oxford: Pergamon, 1995.

Algumas das vantagens dos compósitos poliméricos, que motivaram o desenvolvimento deste trabalho, são[11,61]:

- *resistência específica:* a resistência à tração, à compressão ou ao impacto, e a dureza de alguns desses materiais podem ser comparáveis às do aço e às do titânio, mas com massa muito menor;
- *custo:* muitos compósitos podem ser manufaturados com custo menor do que os seus equivalentes metálicos;
- *aplicação:* eles são feitos em 2 ou mais "fases", podendo ser formulados com relativa facilidade, para atingir propriedades específicas, visando a uma aplicação;
- *processamento:* esta operação envolvendo metais, requer grande quantidade de calor, enquanto que os plásticos e os compósitos poliméricos necessitam muito menos calor e equipamentos muito mais simples, para serem processados.

A seguir é apresentada a classificação geral dos compósitos poliméricos:

a) mistura mecânica: materiais feitos de dois ou mais polímeros misturados são chamados de misturas poliméricas. Neste tipo de mistura, não há ligação química entre as espécies envolvidas, apenas interações intermoleculares. Por esta razão, existem poucos pares de polímeros que podem ser misturados, mesmo que possuam estruturas similares, como o polietileno e o polipropileno, tendo em vista que a diferença de entropia é desfavorável.

b) redes poliméricas interpenetrantes ou IPN's: é um tipo de compósito polimérico que pode resultar em um material com propriedades sinérgicas (o material produzido tem melhores características do que os componentes em separado). Tendo em vista que, por definição, IPN's, são misturas poliméricas binárias, sendo que pelo menos um componente é sintetizado e/ou interligado na presença do outro, formado previamente ou simultaneamente. Porém, a maioria das composições deste tipo não apresenta propriedades que excedem as propriedades aditivas dos

componentes. Recentemente, variações foram incorporadas à definição original, as quais fogem do escopo deste trabalho;

c) *polímeros reforçados:* são composições em que, à matriz polimérica são adicionadas cargas que atuam como agente de reforço. Compósitos deste tipo, que contêm fibras na matriz do polímero, são utilizados em muitas aplicações. A fibra é o componente que suporta a carga aplicada; enquanto que o polímero é que dissipa a carga para a rede de fibras, mantendo a orientação das mesmas. O polímero, ainda, protege a rede de fibras das condições ambientais, tais como, umidade e alta temperatura e, geralmente, governa o processo e as condições de processamento a serem utilizadas;

d) *nanocompósitos:* são compósitos similares aos anteriores em que o reforço está em escala nanomolecular (10^{-9} m);

e) *copolímeros:* são materiais cuja cadeia polimérica principal contém mais de um tipo de unidade repetitiva. Existem vários tipos de arranjos que podem ocorrer entre as unidades repetitivas, gerando diversos tipos de copolímero, tais como, alternado, randômico, bloco e graftizado.

Este tópico encerra a revisão da literatura dos assuntos mais relevantes em relação ao desenvolvimento deste trabalho.

3 JUSTIFICATIVA

Ao observar os aspectos ambientais, percebe-se que a reciclagem é uma das melhores alternativas, tendo em vista que a reutilização direta das espumas rígidas de poliuretano não é possível e as medidas para a minimização da geração dos resíduos, já foram tomadas pela indústria, na grande maioria dos casos[30-32].

Extensiva pesquisa vem sendo feita para possibilitar a reciclagem dos poliuretanos termorrígidos. Porém, até o momento, existem poucos processos viáveis sob o ponto de vista técnico, econômico e ambiental. Além disso, a grande maioria das pesquisas tem sido feitas para a reciclagem das espumas flexíveis, porque o consumo destas é quase a metade do consumo total de poliuretano, ou o dobro do consumo das espumas rígidas. Por outro lado, o problema da reciclagem da espuma rígida de poliuretano permanece sem solução satisfatória[17,30].

Devido à presença dos grandes fabricantes nacionais de eletrodomésticos da linha branca, nas regiões Sul e Sudeste do Brasil, existe um grande volume acumulado de resíduo de espuma rígida de poliuretano microcelular, sem destino apropriado, que consiste, principalmente, de aparas e de material que retorna dos produtos defeituosos. Além disso, são raros os locais apropriados para a disposição destes resíduos. Por estas razões, tornou-se urgente a definição de um processo que viabilize a reciclagem deste material. Por isso, a tentativa de desenvolver uma solução para a reciclagem do rejeito da espuma de poliuretano rígida, mostrou-se como uma ferramenta promissora para a utilização do rejeito de indústrias de refrigeradores e freezeres, tendo em vista que este polímero é o utilizado no recheio de portas e paredes destes aparelhos eletrodomésticos, de ampla utilização.

Dentre as muitas opções que poderiam ser adotadas, optou-se pelo processo de hidrólise alcalina parcial da espuma, pelas seguintes razões:

- tanto o hidróxido de sódio quanto a água, são os reagentes de mais baixo custo, em relação aos outros possíveis e estão disponíveis em qualquer região;

- a hidrólise ácida é difícil devido ao recobrimento de poli(dimetilsiloxano) que cobre a estrutura celular da espuma de poliuretano, porém em meio alcalino este recobrimento é facilmente solubilizado tornando o poliuretano disponível para a reação de hidrólise;
- o processo não é perigoso, especialmente, por não utilizar pressão e temperatura alta;
- o processo não necessita de equipamentos complexos, nem pessoal altamente especializado.

Ainda, a utilização dos compósitos de poliuretano reciclado com resinas de poliéster ou epóxi tem mercado local tendo em vista que estas resinas são amplamente utilizadas na manufatura de vários tipos de artefatos.

4 OBJETIVOS

Dentre os principais objetivos deste trabalho, pode-se citar:

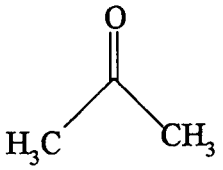
1) o desenvolvimento de um processo que viabilize a reciclagem das espumas rígidas de poliuretano microcelular, utilizadas como isolamento térmico em eletrodomésticos da linha branca (freezeres e refrigeradores). Sendo que este processo deve ser:
   - viável, do ponto de vista técnico, econômico e ambiental;
   - de fácil implantação, para que um pequeno reciclador do interior do país possa utilizá-lo;
   - viável para a reciclagem de quantidades relativamente pequenas, sem a necessidade de muita logística e infra-estrutura para a sua aplicação.
2) a determinação das melhores condições da reação de hidrólise alcalina parcial, visando:
   - a determinação do tempo mínimo necessário para a reação (condições mais brandas);
   - a utilização da menor quantidade possível de reagentes;
   - a compatibilização da espuma em relação a outras matrizes poliméricas;
   - a viabilidade da aplicação do reciclado no mercado local;
3) a preparação e a caracterização mecânica, térmica e morfológica das composições poliméricas, obtidas a partir de resinas de poliéster e epóxi, com o poliuretano reciclado, para a avaliação do seu potencial de utilização.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 PURIFICAÇÃO DOS REAGENTES E SOLVENTES

Dados dos reagentes, dos fabricantes ou do NIST[62]. As soluções foram preparadas e padronizadas segundo procedimento descrito na literatura[63,64]

Acetona

Sinônimo(s):	2-propanona; dimetil cetona
Nº CAS	67-64-1
Fornecedor:	Vetec
Fórmula molecular:	C_3H_6O
Peso molecular:	58,08 g/gmol
Ponto de ebulição:	56,15 °C
Estrutura química:	
Procedimento:	bidestilada.

Ácido clorídrico

Sinônimo(s):	cloreto de hidrogênio, ácido hidroclorídrico
Nº CAS	7647-01-0
Fornecedor:	Vetec
Fórmula molecular:	HCl
Peso molecular:	36,45 g/gmol
Estrutura química:	H—Cl
Procedimento:	utilizado como recebido ou na diluição indicada[63].

[62] THE NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). **Standard Reference Database 69** - July 2001.

[63] MORITA T.; ASSUMPÇÃO R. M. V. **Manual de soluções, reagentes & solventes.** 2. ed. São Paulo: Edgrad Blücher, 1990.

[64] PERRIN, D. D.; ARMAREGO W. L. F. **Purification of Laboratory Chemicals.** 3. ed. Oxford: Pergamon Press, 1992.

Álcool Etílico

Sinônimo(s): etanol; álcool comum

Nº CAS 67-17-5

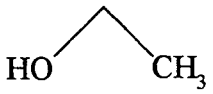
Fornecedor: Vetec

Fórmula molecular: C_2H_6O

Peso molecular: 46,07 g/gmol

Ponto de ebulição: 76,85 °C

Estrutura química:



Procedimento: usado como recebido.

Álcool Isopropílico

Sinônimo(s): isopropanol; 2-propanol

Nº CAS 67-63-0

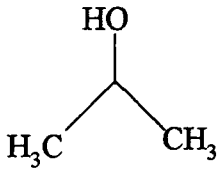
Fornecedor: Vetec

Fórmula molecular: C_3H_8O

Peso molecular: 60,10 g/gmol

Ponto de ebulição: 82,35 °C

Estrutura química:



Procedimento: usado como recebido.

Álcool metílico

Sinônimo(s): metanol, carbinol, hidróxido de metila

Nº CAS 67-56-1

Fornecedor: Vetec

Fórmula molecular: CH_4O

Peso molecular: 32,04 g/gmol

Ponto de ebulição: 64,65 °C

Estrutura química: $H_3C—OH$

Procedimento: usado como recebido.

Biftalato de potássio

Sinônimo(s): ftalato ácido de potássio

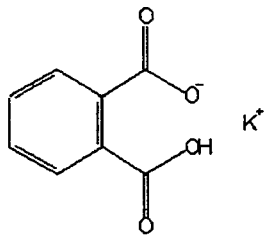
Nº CAS 877-24-7

Fornecedor: Merck

Fórmula molecular: $C_8H_5KO_4$

Peso molecular: 204,22 g/gmol

Estrutura química:



Procedimento: Seco em estufa entre 110 e 115 °C até peso constante.[63]

Brometo de potássio

Sinônimo(s): KBr

Nº CAS 7758-02-3

Fornecedor: Vetec

Fórmula molecular: KBr

Peso molecular: 119,00 g/gmol

Estrutura química: K—Br

Procedimento: seco em estufa a 100 °C, por pelo menos 2 h.

Carbonato de sódio

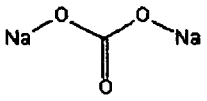
Nº CAS 497-19-8

Fornecedor: Vetec

Fórmula molecular: Na_2CO_3

Peso molecular: 105,99 g/gmol

Estrutura química:



Procedimento: seco a 200 °C, até peso constante[63].

Cloreto de amônio

Sinônimo(s): sal amônia

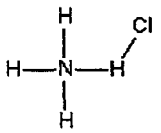
Nº CAS 12125-02-9

Fornecedor: Vetec

Fórmula molecular: NH_4Cl

Peso molecular: 53,49 g/gmol

Estrutura química:



Procedimento: diluído em água/metanol, na proporção apropriada.

Cloreto Férrico

Sinônimo(s): cloreto de ferro III

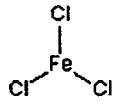
Nº CAS 7705-08-0

Fornecedor: Vetec

Fórmula molecular: $FeCl_3$

Peso molecular: 162,20 g/gmol

Estrutura química:



Procedimento: solução 3%, em água destilada[63].

Cloreto de sódio

Sinônimo(s): sal de cozinha

Nº CAS 7647-14-5

Fornecedor: Vetec

Fórmula molecular: NaCl

Peso molecular: 58,44 g/gmol

Estrutura química: Na—Cl

Procedimento: seco em estufa, por pelo menos 2 h, a 100 °C[63].

D.E.H. 24

Sinônimo(s): trietileno tetramina; TETA; agente de cura para resina epóxi.

Nº CAS 112-24-3

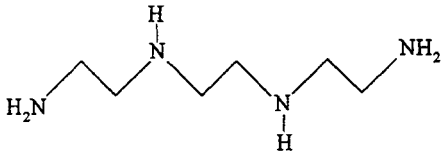
Fornecedor: Dow Plastics

Fórmula molecular: $C_6H_{18}N_4$

Peso molecular: 146,23 g/gmol

Ponto de ebulição: 266,55 °C

Estrutura química:



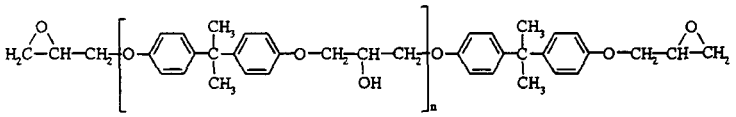
Procedimento: usado como recebido.

D.E.R. 324[65]

Sinônimo(s): resina epóxi líquida sendo cadeia alifática C_{12}-C_{14} de glicidil éter – bisfenol A modificada.

Fornecedor: Dow Plastics

Estrutura química:



Massa equivalente epóxi (g/eq)	195-204
Porcentagem de epóxi (%)	21,1-22,1
Conteúdo de grupos epóxi (mmol/kg)	4900-5130
Viscosidade Brookfield a 25 °C (60 rpm, sp3)	600-800 mPa.s
Teor de sólidos a 105 °C (%)	100
Cor Gardner	1 Máx.

[65] DOW PLASTICS. **Dow Liquid Epoxy Resins,** 2001.

Propriedades na aplicação

Resistência à tração (MPa)	46
Resistência à flexão (MPa)	79
Módulo de elasticidade em flexão (MPa)	2240
Resistência à compressão (MPa)	58
Módulo de elasticidade na compressão (<10% de deformação) (MPa)	1475
Deformação máxima (%)	7,32
Temperatura de termodistorção (°C)	81
Temperatura de transição vítrea (°C)	102

Dibultilamina

Sinônimo(s): di-n-butilamina; n-butil-1-butanoamina

Nº CAS 111-92-2

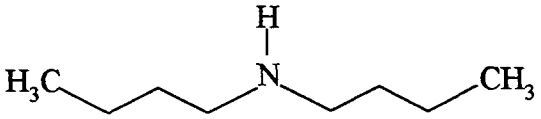
Fornecedor: Vetec

Fórmula molecular: $C_8H_{19}N$

Peso molecular: 129,24 g/gmol

Ponto de ebulição: 156,85 °C

Estrutura química:



Procedimento: usada como recebida.

2,4- e 2,6-Diisocianato de tolueno

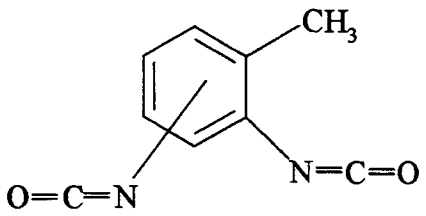
Sinônimo(s): TDI; mistura dos isômeros 2,4- e 2,6-diisocianato de tolueno

Nº CAS 584-84-9

Fornecedor: Vetec

Fórmula molecular: $C_9H_6N_2O_2$

Peso molecular: 174,16 g/gmol

Estrutura química: 

Procedimento: usado como recebido.

Espuma rígida de poliuretano microcelular

Sinônimo(s): espuma rígida de poliuretano; PU; PUR

Fornecedor: Multibras

Peso molecular: infinito

Estrutura química: produto da reação do VORATEC SD 179 Poliol com VORATEC SD 100 Isocianato.

Procedimento: micronização (ver seção 5.3.1.4).

Estireno

Sinônimo(s): monômero estireno; etenil benzeno; vinil benzeno

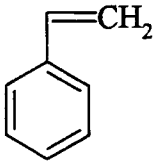
Nº CAS 100-42-5

Fornecedor: Fiber Center

Fórmula molecular: C_8H_8

Peso molecular: 104,15 g/gmol

Ponto de ebulição: 146 °C

Estrutura química: 

Procedimento: usado como recebido.

Éter etílico

Sinônimo(s): dietil éter

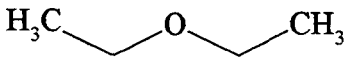
Nº CAS 60-29-7

Fornecedor: Vetec

Fórmula molecular: $C_4H_{10}O$

Peso molecular: 318,32 g/gmol

Ponto de ebulição: 34,55 °C

Estrutura química: 

Procedimento: usado como recebido.

Etileno glicol

Sinônimo(s): 1,2-etano diol

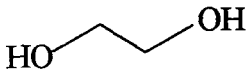
Nº CAS 107-21-1

Fornecedor: Vetec

Fórmula molecular: $C_2H_6O_2$

Peso molecular: 62,07 g/gmol

Ponto de ebulição: 197 °C

Estrutura química: 

Procedimento: usado como recebido.

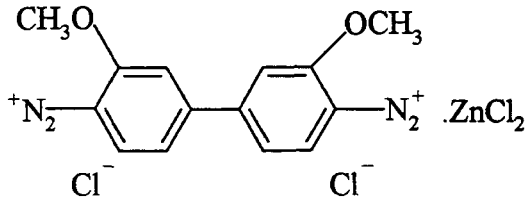
***Fast blue* B**

Nº CAS 14263-94-6

Fornecedor: Aldrich

Fórmula molecular: $C_{14}H_{12}O_2Cl_4N_4Zn$

Peso molecular: 475,46 g/gmol

Estrutura química: 

Procedimento: diluído em água destilada/etanol na proporção requerida.

Fenolftaleína

Sinônimo(s): 3,3-Bis(p-hidroxifenil)ftalida, dihidroxiftalofenona

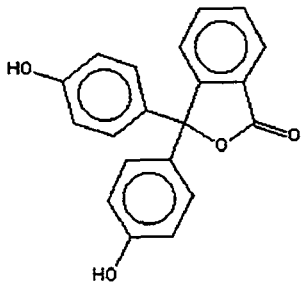
Nº CAS 77-09-8

Fornecedor: Reagen

Fórmula molecular: $C_{20}H_{14}O_4$

Peso molecular: 318.32 g/gmol

Estrutura química:



Procedimento: diluída 1%, em 100 ml de mistura de 60% etanol/40% água quente[63].

Glicerol bidestilado

Sinônimo(s): 1,2,3- propanotriol; glicerina

Nº CAS 56-81-5

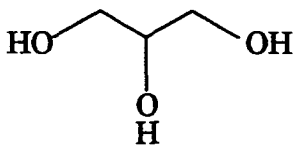
Fornecedor: Vetec

Fórmula molecular: $C_3H_8O_3$

Peso molecular: 92,09 g/gmol

Ponto de ebulição: 286,85 °C

Estrutura química:



Procedimento: usado como recebido.

Hidróxido de potássio

Sinônimo(s): Potassa

Nº CAS 1310-58-3

Fornecedor: Vetec

Fórmula molecular: KOH

Peso molecular: 56,11 g/gmol

Estrutura química: K—OH

Procedimento: diluído em água/metanol, na proporção apropriada.

Hidróxido de sódio

Sinônimo(s): Soda

Nº CAS 1310-73-2

Fornecedor: Reagen

Fórmula molecular: NaOH

Peso molecular: 40,00 g/gmol

Estrutura química: Na—OH

Procedimento: utilizado como recebido ou na diluição indicada.

Peróxido de metil etil cetona

Sinônimo(s): MEKP; peróxido de 2-butanona

Nº CAS 1338-23-4

Fornecedor: Reichhold (Resana)

Procedimento: usado como recebido.

Piridina

Sinônimo(s): Azina

Nº CAS 110-86-1

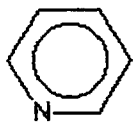
Fornecedor: Vetec

Fórmula molecular: C_5H_5N

Peso molecular: 79,10 g/gmol

Ponto de ebulição: 115,35 °C

Estrutura química:



Procedimento: usada como recebida.

Propileno glicol

Sinônimo(s): 1,2-propanodiol

Nº CAS 57-55-6

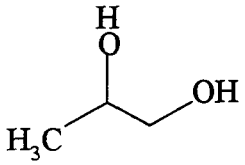
Fornecedor: Vetec

Fórmula molecular: $C_3H_8O_2$

Peso molecular: 76,09 g/gmol

Ponto de ebulição: 186,85 °C

Estrutura química:



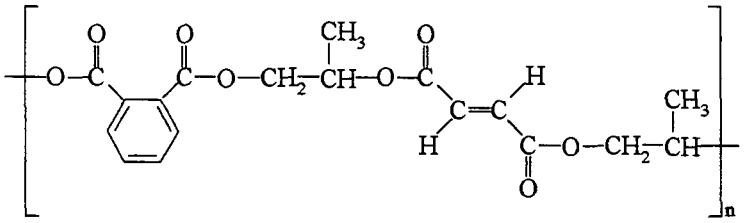
Procedimento: usado como recebido.

RESAPOL 10-228[66,67]

Sinônimo(s): resina de poliéster insaturado, ortoftálico, totalmente polimerizável, de baixa viscosidade, pré-acelerado; resina de laminação.

Fornecedor: Reichhold (Resana)

Estrutura química (mero):



Procedimento: usado como recebido.

Viscosidade Brookfield a 25 °C (60 rpm, sp3)	290 mPa.s (250-350)
Índice de tixotropia	1,2 (1,10 – 1,3)
Teor de sólidos a 105 °C (%)	59,5 (57-64)
Índice de acidez (mgKOH/g)	19,7 (30 máx)
Cor visual	castanho claro
Pot life pré-acelerado (min)	10 (9-12)

Propriedades na aplicação

Resistência máxima à tração (MPa)	50 máximo
Módulo de elasticidade em tração (MPa)	2400 mínimo
Alongamento Máximo (%)	1,1 máximo
Resistência máxima à flexão (MPa)	50 mínimo
Módulo de elasticidade em flexão (MPa)	3800 mínimo

[66] REICHHOLD. **Boletim Técnico RESAPOL 10-228**, 23/09/99.
[67] REICHHOLD. **Certificado de análise** Lote 023556 nº 170406600-7, 25/06/2001.

Deformação máxima (%)	1,6 máximo
Dureza Barcol	38 mínimo
Contração linear	1,0 máximo
Temperatura de termodistorção (°C)	85 mínimo

Tolueno

Sinônimo(s): toluol; metil benzeno

Nº CAS 108-88-3

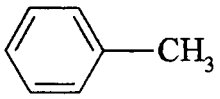
Fornecedor: Fischer

Fórmula molecular: C_7H_8

Peso molecular: 92,14 g/gmol

Ponto de ebulição: 110,6 °C

Estrutura química:



Procedimento: o tolueno foi transferido para balão e a ele foi adicionada quantidade adequada de sódio metálico. O balão foi colocado em manta elétrica e condensador, sendo mantido em refluxo, por pelo menos 24 h. Depois foi destilado e recebido em frasco escuro, contendo peneira molecular 4A ativada[64].

VORATEC SD 179 Poliol[68]

Sinônimo(s): poliol formulado

Composição:

poliol etérico	balanço
aminas terciárias	1-3
glicerina propoxilada	25
amina alcoxilada	5-15

Fornecedor: The Dow Chemical Company

Procedimento: usado como recebido.

[68] DOW QUÍMICA. **Folha de informações sobre segurança de produto (FISP) VORATEC SD 179 POLIOL**, 1999.

VORATEC SD 100 Isocianato[69]

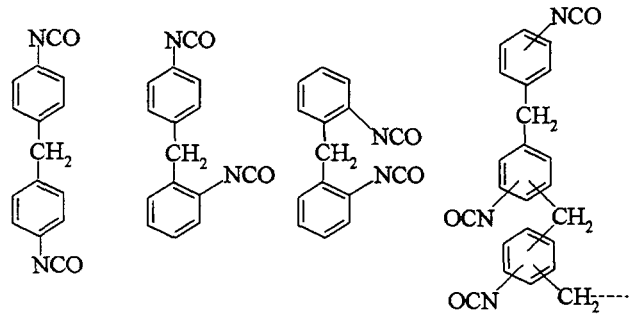
Sinônimo(s): isocianato; PMDI; MDI polimérico

Composição: 4,4'-diisocianato de difenilmetano, isômeros e homólogos, mistura de MDI polimérico.

Nº CAS 009016-87-9

Fornecedor: The Dow Chemical Company

Estrutura química:



Procedimento: usado como recebido.

5.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Além da vidraria usual de laboratório, foram utilizados os seguintes equipamentos especiais:

- Agitador magnético
- Agitador mecânico
- Balança analítica (precisão 0,1 mg) E. Mettler modelo H 5
- Balança analítica (precisão 0,01 g) Micronal Modelo B 600
- Balança termogravimétrica marca NETZSCH TG 209 (precisão 0,1μg)
- Calorímetro diferencial de varredura (DSC) Marca NETZSCH modelo 200
- Copo FORD n ° 4
- Dessecador
- Difratômetro PHILLIPS PW1830

[69] DOW QUÍMICA. **Folha de informações sobre segurança de produto (FISP) VORATEC SD 100 ISOCIANATO**, 1999.

- Durômetro marca Microtest, modelo 720b-SB de bancada, escala SHORE D, utilizando peso de 5 Kg
- Estufa de esterilização até 250 °C
- Infravermelho Bomem Hartmann & Braun SERIE MB-100
- Manta de aquecimento
- Máquina de impacto Izod XJU-22
- Máquina universal de ensaios marca INSTRON, modelo 4467
- Microscópio ótico LEICA DS-LM
- Moinho de facas
- Moinho de martelo
- Paquímetro Mitutoyo digital, precisão 0,01 mm
- Paquímetro Mitutoyo, precisão 0,05 mm
- Peneiras da série *Tyler*
- pHmetro marca Corning modelo pH-10 Mite
- Placa de aquecimento
- Reômetro marca Brookfield modelo DV-III
- Ro-tap
- Sistema de lâmpadas de ultravioleta

5.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.3.1 Tratamento Prévio e Caracterização Física da Espuma

Iniciando a caracterização da espuma de poliuretano microcelular, objeto deste estudo, foram feitas as análises das propriedades físicas: granulometria, densidade e solubilidade, descritas a seguir.

5.3.1.1 Análise granulométrica

Ao passar um material por uma série de peneiras com malhas progressivamente menores, cada uma retém uma parte da amostra, sendo esta operação conhecida como análise granulométrica, a qual é aplicável às partículas com diâmetro

compreendido entre 7 cm e 40 μm, porque para partículas fora desta faixa, a operação de peneiramento é ineficiente sendo recomendável outro método[70].

A análise granulométrica é realizada com peneiras padronizadas pela abertura das malhas e pela espessura dos fios de que são feitas. Nas análises granulométricas e operação de peneiramento dos materiais, foram utilizadas peneiras da série *Tyler* (Tabela 5-1), e os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos, Usinas Piloto A.

O ensaio consistiu em colocar a amostra sobre a peneira mais grossa utilizada no ensaio, peneira nº 3 da série *Tyler* normal. Foi montado o conjunto de peneiras colocadas umas sobre as outras, em ordem decrescente da abertura das malhas, e este, foi agitado segundo ensaio padronizado. Abaixo da última peneira havia um recipiente para recolher a fração contendo as partículas mais finas do material e que conseguem passar através de todas as peneiras da série. A fim de padronizar o ensaio, o conjunto foi agitado ou vibrado mecanicamente, utilizando um dispositivo conhecido como *Ro-Tap* ou agitador de peneiras, o qual obriga o conjunto de peneiras a descrever uma trajetória elíptica sobre o plano horizontal e, ao final de cada volta, o conjunto recebe um golpe seco. Foram analisadas 3 porções na determinação, sendo que o tempo sob agitação foi de, no mínimo, 15 min[70].

Terminado o período de agitação, as quantidades retidas nas peneiras e no recipiente final, foram pesadas, e as frações retidas puderam ser calculadas pela fórmula apresentada a seguir.

Numerando em seqüência as peneiras utilizadas, começando pela de cima, representando-se por:

m_i = massa retida sobre a peneira i, g

M = massa total da amostra, g

$\Delta\varphi_i$ = fração retida na peneira i.

[70] GOMIDE, R. **Operações Unitárias,** v. 1 Operações com Sistemas Sólidos Granulares, ed. do autor São Paulo, 1983.

A fração retida na peneira será dada por [70]:

$$\Delta\varphi_i = \frac{m_i}{M} \quad (1)$$

O valor de $\Delta\varphi_i$ representa a fração da massa total que não consegue passar através da peneira i, que é a análise granulométrica de grossos ou retidos - AGAR. O valor $1-\varphi_i$ representa a fração da amostra que consegue passar através da peneira i, que é a análise granulométrica de finos - AGAF[70].

TABELA 5-1 - PENEIRAS DA SÉRIE *TYLER* PADRÃO

MALHA	ABERTURA LIVRE		DIÂMETRO DO FIO (mm)
	Pol	mm	
3	0,263	6,680	1,78
4	0,185	4,699	1,65
6	0,131	3,327	0,914
8	0,093	2,362	0,813
10	0,065	1,651	0,889
14	0,046	1,168	0,635
20	0,0328	0,833	0,437
28	0,0232	0,589	0,3 18
35	0,0164	0,417	0,310
48	0,0116	0,295	0,234
65	0,0082	0,208	0,183
100	0,0058	0,147	0,107
150	0,0041	0,104	0,066
200	0,0029	0,074	0,053

FONTE: GOMIDE, R.; **Operações Unitárias,** v. 1 Operações com Sistemas Sólidos Granulares, ed. do autor São Paulo, 1983.

5.3.1.2 Determinação da densidade

Continuando a caracterização da espuma rígida de poliuretano microcelular, foi feita a determinação da densidade, sendo que o procedimento e os parâmetros de ensaio seguem os descritos na norma ASTM D 1622-93[71].

Os corpos de prova foram cortados na forma de blocos, com volume superior a 16,4 cm^3. Estes blocos foram medidos com paquímetro e pesados em balança analítica (precisão 0,1 mg). Foram testados pelo menos 5 corpos de prova.

Cálculo da densidade:

$$D = \frac{W}{V} \tag{2}$$

sendo:

D = densidade, kg/m^3;

W = massa dos corpos de prova, kg;

V = volume dos corpos de prova, m^3.

5.3.1.3 Estudo da Solubilidade

Com a finalidade de determinar se a espuma era solúvel em algum solvente para auxiliar na escolha das técnicas analíticas a serem empregadas, foi testada a solubilidade do material. O procedimento e os parâmetros de ensaio seguem os descritos na norma ASTM D 3132-84[72] e ASTM D 5226-92[73]. A concentração de soluto, no solvente, foi de 1%, porque o polímero é reticulado. O polímero permaneceu no solvente por no, mínimo, uma semana, para confirmação dos resultados, sendo que os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente. O parâmetro de solubilidade teórico foi calculado pelo método de *Hoy*[74]. De acordo com o resultado do parâmetro de solubilidade (δ), foram determinados os seguintes

[71] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 1622-93** Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics, 1993.

[72] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 3132-84** Standard Test Method for Solubility Range of Resins and Polymers, 1990.

[73] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 5226-92** Standard Practice Method for Dissolving Polymer Materials, 1992.

[74] KREVELEN, D. W. V. **Properties of Polymers.** 3. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1994.

solventes para o teste de solubilidade: metanol, propileno glicol, mistura propileno glicol:(63%) metanol, etileno glicol, glicerol e tolueno.

5.3.1.4 Micronização

A micronização da espuma como recebida foi feita em moinho de facas. Foram testados, também, moinhos de martelo e de bolas. Após a moagem, o material foi peneirado em peneira de 100 MESH, de série *Tyler*, sendo que a porção que passou pela peneira foi a utilizada nos experimentos, na seqüência.

5.3.2 Reações de Hidrólise

5.3.2.1 Planejamento do experimento

Para minimizar o número de reações necessárias e garantir a obtenção de dados suficientes para analisar o efeito das variáveis escolhidas (temperatura, presença ou não, de radiação ultravioleta e tempo) e suas interações, foi feito um planejamento do experimento 2^3 Fatorial completo[75], mostrado na Tabela 5-2.

TABELA 5-2 - PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO 2^3 FATORIAL COMPLETO

Nº	TEMPERATURA, (°C)	ULTRAVIOLETA	TEMPO (h)
1	60	SIM	0,5
2	25	NÃO	0,5
3	25	SIM	24
4	60	SIM	24
5	25	NÃO	24
6	60	NÃO	24
7	25	SIM	0,5
8	60	NÃO	0,5

5.3.2.2 Reação de hidrólise alcalina parcial

As condições de reação (temperatura, presença ou não de radiação ultravioleta e tempo de reação) e a seqüência das reações foram feitas conforme o estabelecido no planejamento do experimento (ver Tabela 5-2). O procedimento utilizado para as reações de hidrólise alcalina parcial foi baseado na literatura, com algumas alterações, sendo descrito a seguir: foram medidos 100 ml de solução aquosa de hidróxido de sódio 1 M e transferidos para um balão de 250 ml. Em seguida, foi acoplado refluxo e manta de aquecimento. Depois de estabilizada na temperatura requerida, foram adicionados 5 g de PU micronizado. A solução foi agitada, magneticamente, até a formação de uma suspensão, de forma que todo o PU ficasse em contato com a solução cáustica. Foi utilizada, ou não, a radiação ultravioleta conforme condição escolhida. A reação foi conduzida durante o tempo estabelecido, ao fim deste, o aquecimento foi desligado e foram adicionadas 5 gotas de solução 1% (m/v) de fenolftaleína. O material foi filtrado e lavado com água gelada. O filtrado foi recebido em tubo de ensaio, de quando em quando, até não ser observada a coloração rósea da fenolftaleína. O PU foi lavado com igual volume de água, para garantir a neutralização completa. O PU reagido foi secado em estufa a 80 °C, por 2 h e acondicionado em frasco apropriado.

5.3.2.3 Comprimento de onda da radiação ultravioleta

Foi determinado o comprimento de onda da radiação ultravioleta mais adequado para a quebra da ligação C-N de interesse. A luz de qualquer comprimento de onda tem, associada a ela, uma energia, calculada por[76,77]:

$$E = hc/\lambda. \qquad (3)$$

[75] MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments.** 3. ed. Toronto: John Wiley & Sons, 1991.

[76] MARCH, J. **Advanced Organic Chemistry** Reactions, Mechanism and Structure, 4. ed. New York: Wiley, 1992.

Sendo:

E = energia, kJ;

h = constante de Planck, 6, 63 J/s;

c = velocidade da luz, 3 x 10^8 m/s;

λ = comprimento de onda, m.

5.3.2.4 Reação de hidrólise alcalina total

Para auxiliar na caracterização química da espuma rígida original, foi realizada a reação de hidrólise alcalina total, conforme o procedimento descrito a seguir[78,79,80]: foram medidos 200 ml de hidróxido de sódio 5 M e transferidos para um balão de 500 ml. Foi colocado em refluxo e aquecimento por manta. Depois de estabilizada na temperatura (ebulição da solução), foram pesados 20 g de PU micronizado e este foi adicionado à solução de hidróxido de sódio. A solução foi agitada até a formação de uma suspensão estável, de modo que todo o PU ficasse em contato com a solução cáustica. O tempo de reação foi de 48 h. Em seguida, foi feito o processo de separação dos produtos da hidrólise alcalina total, conforme mostrado no item 5.3.2.5.

5.3.2.5 Separação dos produtos da hidrólise alcalina total

A separação dos produtos obtidos na hidrólise alcalina total da espuma, foi feita conforme o procedimento descrito na literatura, de acordo com o esquema mostrado na Figura 5-1[78,79,80].

Cada fração obtida foi, quando necessário, submetida às técnicas de purificação e caracterização: extração, recristalização, microanálise qualitativa, determinação do ponto de fusão e espectroscopia no infravermelho.

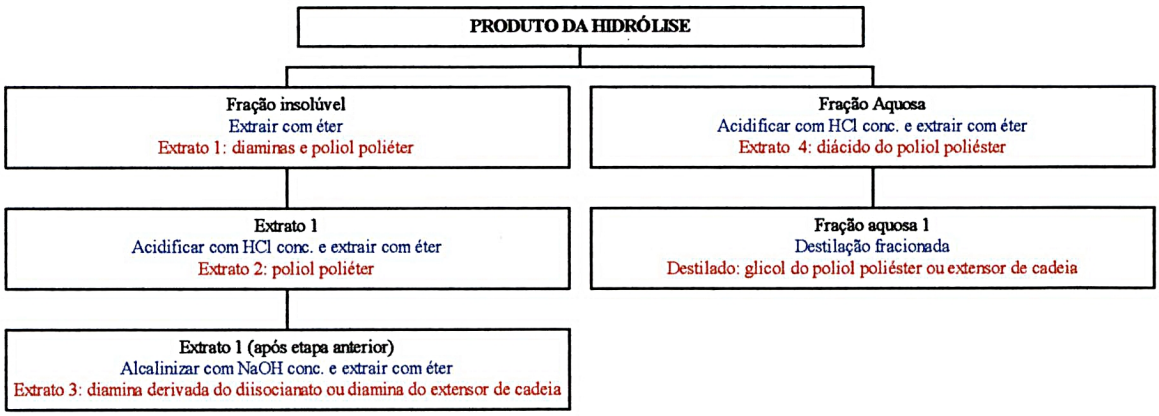
[77] MCMANUS S. P.; et al Studies of the Catalyzes Reaction between Alcohols and Alkyl Isocyanates Evidence for a Light-Assisted Reaction. **Journal of Organic Chemistry**, v. 42, n. 8, p. 1428-1433, 1977.

[78] STALEY,H. B.; DAVID D. J. **Analytical Chemistry of the Polyurethanes**. High Polymers v. XVI Part III. Reprint Ed. Huntington: John Wiley & Sons, 1979.

[79] DAWSON, B.; HOPKINS S.; SEWELL, P. R. The Analysis of Polyurethane Foams. I. Identification of Components. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 14, p. 35-43, 1970.

[80] DAWSON, B.; HOPKINS S.; SEWELL, P. R. The Analysis of Polyurethane Foams. II. Chemical Constitution of the Polymer. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 14, p. 45-51, 1970.

FIGURA 5-1 - FLUXOGRAMA PARA A SEPARAÇÃO DOS PRODUTOS DA HIDRÓLISE ALCALINA TOTAL



5.3.3 Caracterização Química

Os diversos procedimentos para a caracterização química dos compostos em estudo, estão descritos nos subitens desta seção.

5.3.3.1 Espectroscopia no infravermelho

Como ferramenta auxiliar na identificação qualitativa dos diversos compostos analisados, foi feita a análise por espectroscopia no infravermelho, seguindo os procedimentos indicados na norma ASTM E1790-00[81].

A maioria das análises foi feita utilizando o método de pastilha de KBr, a menos daqueles compostos obtidos na forma de mistura com cloreto de sódio (formado nas neutralizações) os quais foram analisados em pastilha de NaCl. Os compostos hidroxilados ou em solução alcoólica, foram analisados pelo método de filme em pastilha de seleneto de zinco, conforme recomendado na referida norma[82,83].

[81] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **E 1790-00** Standard Practice for Near Infrared Qualitative Analysis, 2000.

[82] ROBINSON, J. W. **Practical Handbook of Spectroscopy**. Boston: CRC Press, 1991.

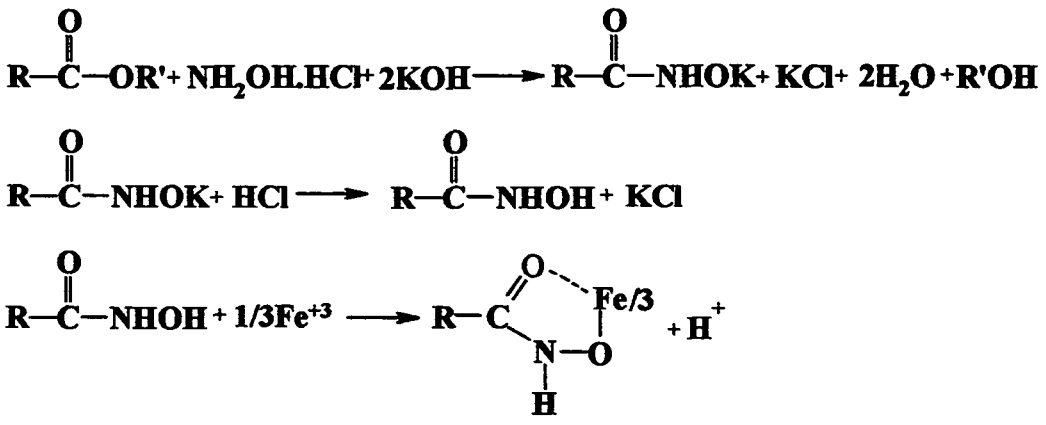
[83] SETTLE, F. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. New Jersey: Prentice Hall, 1997.

5.3.3.2 Microanálise qualitativa para diferenciação entre poliuretanos à base de poliéster ou poliéter

Para diferenciar se o poliol precursor da espuma original era poliol poliéter puro ou continha mistura com poliol poliéster, foi feito o teste descrito a seguir[78]: aproximadamente 50 mg de pequenos pedaços do polímero foram tratados com algumas gotas de solução metanólica de KOH, 2 M contendo fenolftaleína, coloração rosa forte. Em seguida, foram adicionadas algumas gotas de solução saturada de $NH_2OH.HCl$, em metanol. A solução resultante foi alcalina, conforme indicado pela coloração da fenolftaleína. Tendo em vista que o polímero é entrecruzado, o mesmo foi aquecido a 60 °C durante 20-40 s, para aumentar a reatividade. Logo após, e decorrido o tempo de aproximadamente 2 min, a solução foi acidificada com solução de ácido clorídrico 1N, sendo adicionada 1 gota de solução aquosa 3% (m/v) de $FeCl_3$. O desenvolvimento de coloração violácea representa resposta positiva para a presença de ésteres enquanto os éteres não desenvolvem coloração neste ensaio. Este teste foi repetido 3 vezes para confirmação dos resultados.

Ésteres presentes como solventes, plastificantes, entre outros, podem interferir. Os grupos funcionais formados durante a formação da ligação uretano não interferem neste teste, dentro das condições estabelecidas. As reações envolvidas neste ensaio estão descritas no esquema mostrado na Figura 5-2.

FIGURA 5-2 - REAÇÃO DE UM ÁCIDO HIDROXÂMICO COM O ÍON FÉRRICO[78]



5.3.3.3 Microanálise qualitativa para diferenciação entre poliuretanos à base de MDI ou TDI

Para definir o isocianato precursor da espuma (MDI ou TDI), foi feito o teste descrito a seguir[78]: foi preparada uma solução 1% (m/v) de indicador *Fast Blue* B em solução 1:4 água destilada/etanol. A seguir, um pedaço de papel de filtro foi molhado com o reagente. Foi aquecido um bastão de vidro até o rubro e esta extremidade aquecida foi colocada em contato com o polímero micronizado. O papel de filtro úmido com o reagente foi mantido diretamente acima do polímero/bastão de vidro quente, para permitir que os fumos liberados pela queima do PU entrassem em contato com o papel. Foi observado o desenvolvimento de cores características para cada tipo de isocianato.

Foram feitas pelo menos 3 determinações para a confirmação dos resultados. Paralelamente, foram realizados ensaios com polímeros de composição conhecida, para a obtenção dos padrões de cor utilizados.

5.3.3.4 Determinação do índice de aminas totais – titulação direta

Este procedimento foi adotado para o poliuretano original e para os produtos da hidrólise parcial. O índice de aminas indica a porcentagem, em peso, de grupos amina reativos, ou seja, a quantidade de amina disponível para reação. O índice foi determinado segundo o procedimento descrito a seguir, o qual se baseia no descrito por SIGGIA, HANNA e KERVENSKI (1950, p. 1295-1297)[84,85], com algumas modificações.

Uma amostra de 1 g foi pesada, precisamente, em um Becker de 100 ml, em uma balança analítica (precisão 0,1 mg). Foi adicionada mistura de etileno glicol/álcool isopropílico, 1:1, até volume de aproximadamente 50 ml. A amostra foi agitada até formar uma suspensão estável. Em seguida, foi titulada com solução de

[84] SIGGIA, S; HANNA, J. G.; KERVENSKI, I. R. Quantitative Analysis of Mixtures of Primary, Secondary, and Tertiary Aromatic Amines. **Analytical Chemistry,** v. 22, n. 10, p. 1295-1297, 1950.

[85] SIGGIA, S.; **Quantitative Organic Analysis via Functional Groups**, 3 ed. New York: Wiley, 1963.

HCl 0,015 eq./l fatorada. Um pHmetro foi utilizado para indicar o pH após cada adição de ácido. O ponto de neutralização foi obtido através do gráfico do pH *versus* mililitros de ácido adicionado e corresponde à inflexão da curva, cujo ponto foi confirmado através da primeira derivada.

O índice de aminas foi calculado com o auxílio da fórmula a seguir:

$$n^{\circ} NH = \frac{V1xN1}{W1X1000} \quad (4)$$

Em que:

V1 = volume de HCl gasto na titulação da amostra, ml;

N1 = n° eq./l de HCl fatorado;

W1 = peso da amostra, g;

n° NH = mol de amina total/ g de amostra.

5.3.3.5 Determinação do índice de aminas totais - retrotitulação

Este procedimento foi adotado para o poliuretano original e para os produtos da hidrólise parcial. O índice foi determinado segundo o procedimento descrito a seguir, o qual se baseia no descrito por SIGGIA, HANNA e KERVENSKI (1950, p. 1295-1297)[84,85], com algumas modificações.

Uma amostra de 1 g de PU foi pesada, precisamente, em um Becker de 100 ml, em uma balança analítica (precisão 0,1 mg). Foi adicionada uma mistura de etileno glicol/álcool isopropílico, 1:1, até o volume de aproximadamente 50 ml. A amostra foi agitada até formar uma suspensão estável, e a ela foram adicionados 10 ml solução de HCl 0,015 eq./l fatorada. A amostra foi agitada até a mistura completa sendo, na seqüência, titulada com solução de carbonato de sódio 0,02 eq./l. O ponto de neutralização foi obtido através do gráfico do pH *versus* mililitros de carbonato adicionado e corresponde à inflexão da curva cujo ponto foi confirmado através da primeira derivada. Paralelamente, foi feito o ensaio em branco sem a amostra de PU.

O índice de amina total foi calculado com a aplicação da fórmula a seguir:

$$n^{\circ} NH = \frac{(B - V1)xN1}{W1X1000} \quad (5)$$

Em que:

V1 = volume de carbonato de sódio gasto na titulação da amostra, ml;

B = volume de carbonato de sódio gasto na titulação do branco, ml;

N1 = n° eq./l do carbonato de sódio;

W1 = peso da amostra, g;

n° NH = mol de amina total/ g de amostra.

5.3.3.6 Determinação do índice de isocianato (NCO)

O índice de isocianato (NCO) indica a porcentagem, em peso, de grupos isocianato reativos, ou seja, a quantidade de isocianato disponível para reação. O índice foi determinado segundo o procedimento e os parâmetros descritos na norma ASTM D 2572-91[86], com a seguinte modificação: devido ao material analisado estar em suspensão e apresentar coloração que dificulta a visualização do ponto de virada do indicador, foi realizada a titulação potenciométrica, como na determinação dos outros índices acima descritos.

Uma amostra de 3 g de PU foi pesada, precisamente, em um Erlenmeyer de 250 ml, numa balança analítica (precisão 0,1 mg). Foram adicionados 25 ml de tolueno seco e 10 ml de acetona seca. A mistura foi agitada, com agitador magnético, até formar uma suspensão estável e a ela foram adicionados, 25,00 ml de solução de di-n-butilamina 0,1 eq./l. A mistura foi agitada por pelo menos 30 min. Foram adicionados 100 ml de álcool isopropílico, sendo a mistura, na seqüência, titulada com solução de ácido clorídrico 0,1 eq./l. O ponto de neutralização foi obtido através do gráfico do pH *versus* mililitros de ácido clorídrico adicionado, e à inflexão da curva cujo ponto foi confirmado através da primeira derivada. Paralelamente, foi feito o branco, sem a adição da amostra de PU.

[86] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 2572-91** Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers, 1991.

O índice de isocianato foi calculado com a aplicação da fórmula a seguir:

$$NCO,\% = \frac{[(B - V1)xN1x0,0420]}{W1} x100 \quad (6)$$

Em que:

V1 = volume de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra, ml;

B = volume de ácido clorídrico gasto na titulação do branco, ml;

N1 = n° eq./l do ácido clorídrico;

W1 = peso da amostra, g;

NCO,% = conteúdo de NCO na amostra, %.

5.3.3.7 Análise do teor de sólidos

Como método de análise auxiliar para o controle de qualidade da resina poliéster e suas composições, foi utilizada a determinação do teor de sólidos, conforme procedimento descrito a seguir[87]: foi pesado, aproximadamente, 1 g de resina poliéster em um pedaço de papel alumínio, com balança analítica (precisão 0,1 mg). O material foi levado à estufa calibrada em 105 °C por 1 h. O material foi esfriado em dessecador até a temperatura ambiente, sendo pesado. O teor de sólidos é calculado pela fórmula abaixo e o resultado representa a média de duas determinações.

$$\text{Teor de sólidos (\%)} = \frac{pesofinal}{pesoinicial} x100 \quad (7)$$

5.3.3.8 Avaliação do tempo de gel, intervalo de reação e pico exotérmico

Para auxiliar na determinação da influência do PU no processo de cura da resina poliéster, foram determinados, o tempo de gel, o intervalo de reação e o pico exotérmico, conforme procedimentos descritos a seguir[88]:

[87] CERSA. **Método de análise: % de sólidos e solventes**, 2001.
[88] CERSA. **Método de análise: Gel time, intervalo de reação e pico exotérmico**, 2001.

a) tempo de gel: foram pesadas 100 g de resina poliéster, em copo previamente tarado. A temperatura da resina foi calibrada, em banho-maria, para 25 °C. Foi adicionado 1 % (m/m) de peróxido de metil-etil-cetona e neste instante, foi acionado o cronômetro. O sistema foi misturado até homogeneização e colocado novamente no banho-maria. O tempo de gel foi determinado no momento em que ao elevar-se o termômetro, a resina rompe-se, já solidificada;
b) intervalo de reação: após a determinação do tempo de gel, o copo foi levado a um termômetro, o qual estava suspenso e devidamente lubrificado com vaselina. A ponta do termômetro foi mergulhada até o centro geométrico do copo. O ponto final do intervalo de reação foi determinado no instante em que a resina começou a se destacar da parte interna do copo;
c) pico exotérmico: a temperatura do pico exotérmico é verificada um minuto após o intervalo de reação (descrito no item b acima).

5.3.4 Preparação das Composições Poliméricas

As composições das resinas (epóxi ou poliéster), com poliuretano reciclado, foram feitas através da mistura, sob agitação mecânica, da quantidade apropriada de poliuretano com a resina, até homogeneização da amostra. Estas composições foram utilizadas nos procedimentos das análises reológicas, mecânicas, térmicas e microscópicas, descritas nos próximos itens.

5.3.4.1 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova utilizados nas análises das propriedades térmicas, mecânicas e na microscopia eletrônica, foram elaborados segundo o procedimento descrito a seguir, utilizando as resinas puras e suas composições com o poliuretano reciclado (previamente preparadas ver seção 5.3.4)

Os corpos de prova foram obtidos pelo processo de moldagem por derramamento.

Os moldes consistiam de um pedaço de tapete de borracha natural cortado com a forma do CP (gravata ou retangular grande ou pequeno), este tapete foi preso, por meio de clipes grandes, entre duas placas de vidro de igual tamanho (20 X 10 cm) e isolados do tapete e da resina (e composições poliméricas) por lâminas de PVC, para evitar que os CPs grudassem no molde e também evitar o uso de desmoldante.

A espessura do tapete de borracha foi de 4 mm e a da lâmina de PVC, 0,4 mm.

Após a montagem do molde as resinas, ou as composições, foram catalisadas (ver Tabela 5-3) e transferidas para os mesmos, os quais foram levados à estufa até a finalização do processo de cura. No caso da resina poliéster e composições o processo de cura foi feito com a estufa calibrada em 25 °C e, da epóxi, em 60 °C durante 2 h e depois a 25 °C[65,66].

TABELA 5-3 - QUANTIDADE DE CATALISADOR

RESINA	CATALISADOR	QUANTIDADE (%)
Poliéster[66]	peróxido de metil etil cetona	1 %
Epóxi[65]	D.E.H. 24 (trietileno tetramina)	13 %

Os CPs foram obtidos com a desmontagem dos moldes sendo armazenados em caixas apropriadas e mantidos em estufa a 25 °C até a análise das propriedades, as quais foram feitas, no mínimo, 10 dias após a elaboração dos corpos de prova, para a garantia do término do processo de cura dos materiais.

5.3.5 Estudo de Reologia

Reologia pode ser definida como a ciência que estuda o fluxo e a deformação dos materiais, abrangendo a viscosidade, a elasticidade e a plasticidade[89,90].

O estudo reológico foi feito para a classificação das resinas e composições, em função de dois parâmetros: em função da taxa de cisalhamento e em função do tempo. Os ensaios de reologia foram realizados no Laboratório de Análises de Mirerais e Rochas (LAMIR).

5.3.5.1 Classificação em função da taxa de cisalhamento

O intervalo da velocidade do fuso variou conforme a amostra e foi escolhido entre os valores, cujo torque medido mantinha-se entre 10% e 100% (intervalo de precisão do reômetro). A velocidade do fuso aumentou à taxa constante a cada 30 s, dentro do intervalo estabelecido acima. Ao atingir o limite superior, a velocidade diminuiu, nas mesmas condições, até o limite inferior. Os dados foram gravados a cada mudança de velocidade. Este ensaio foi realizado em reômetro Brookfield, com fuso do tipo disco, na temperatura de 25 °C[66,89].

5.3.5.2 Classificação em função do tempo

Na maioria dos casos, a análise do comportamento dos fluidos tixotrópico e reopéxico, requer que seja feito o gráfico das mudanças na viscosidade, como uma função do tempo sob velocidade de cisalhamento constante. O método mais simples é selecionar um fuso e velocidade (preferencialmente uma velocidade baixa) e deixar o viscosímetro trabalhando durante um período de tempo longo, anotando os valores em intervalos regulares. É importante controlar a temperatura para que ela não influencie nos resultados[89].

[89] BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES. **More solutions to sticky problems.** A guide to getting more from your Brookfield viscometer. Stoughton, 1996.

[90] NIELSEN, L. E. **Polymer Rheology.** New York: Marcal Dekker, 1977.

Estes ensaios foram feitos em reômetro Brookfield com a velocidade de rotação do fuso constante e igual a 50 rpm, durante 200 min (ou 3 h e 20 min), sendo gravado o valor da viscosidade a cada minuto.

5.3.5.3 Medida da viscosidade com Reômetro

Foi utilizado o viscosímetro Brookfield modelo DV-III e os fusos disco LV2 ou LV3, conforme comportamento do fluido. A medida da viscosidade foi tomada após 5 min (para estabilização da leitura), 25 °C e 60 rpm[66].

Observação: nas medições com o reômetro foi utilizado o fuso LV3, para a resina epóxi pura e suas composições e, também, para a composição poliéster com 5% PU reagido. Para a poliéster pura e suas composições foi utilizado o fuso LV2.

5.3.5.4 Medida da viscosidade com copo FORD nº 4

Com o orifício do copo FORD tampado, foi adicionada resina até a borda superior do copo. O orifício foi destampado e o tempo de escoamento da amostra foi medido com cronômetro. A medida da viscosidade foi tomada como a média de 3 determinações para a mesma amostra. A fórmula para o cálculo da viscosidade, para o copo FORD utilizado é[91,92]:

$$\eta = 4{,}235(t - 4{,}5) \qquad (8)$$

sendo,

η = a viscosidade, mPa.s;

t = o tempo de escoamento, s.

[91] PATTON, T. C. **Paint Flow and Pigment Dispersion**. 2. ed., John Wiley & Sons, 1982.

5.3.6 Avaliação das Propriedades Mecânicas

A determinação das propriedades mecânicas das composições obtidas permitirá avaliar o potencial de aplicação e a obtenção dos parâmetros de projeto dos materiais de engenharia[93]. Estas propriedades foram determinadas conforme os procedimentos descritos nos próximos itens e realizadas no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC).

5.3.6.1 Determinação da dureza

O teste para a medição de dureza é mais comumente feito com durômetro Shore. O método mede a resistência de um corpo à identação. A escala fornece um valor que não é correlacionado com outras propriedades ou características fundamentais. A escala SHORE D é a utilizada para os polímeros mais duros[94]. O procedimento e os parâmetros de ensaio seguem os descritos na norma ASTM D 2240-00[95].

Para cada determinação foram testados pelo menos 3 corpos de prova diferentes, em pelo menos 5 pontos distintos do corpo de prova. As medidas foram tomadas após pelo menos 30 s da aplicação do identador. Os CPs utilizados foram os excedentes dos outros testes de propriedades mecânicas.

5.3.7 Determinação da resistência ao impacto

Vários métodos são utilizados para medir a resistência ao impacto dos polímeros, tais como: Izod, Charpy, Gardner, entre outros. A escala fornece um valor que não é correlacionado com outras propriedades ou características fundamentais, porém estes testes permitem aos projetistas comparar a resistência ao impacto relativa, em condições de laboratório. Como conseqüência, estes ensaios são freqüentemente

[92] FAZANO, C. A. T. U. **Tintas métodos de controle de pinturas e superfícies.** 5. ed. São Paulo: Hemus, 1998.

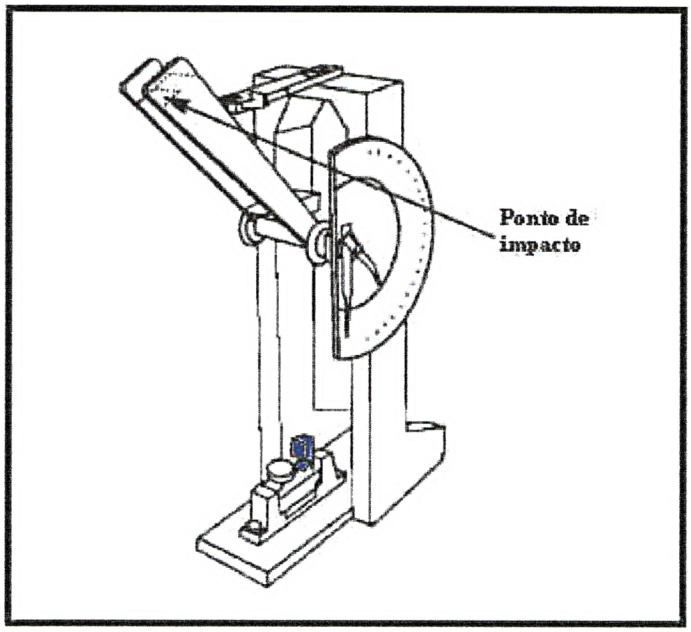
[93] CAHN, R. W. **Concise Encyclopedia of Materials Characterization**. Oxford: Pergamon Press, 1993.

[94] QUADRANT ENGINEERING PLASTIC PRODUCTS. **Design and Fabrication Reference Guide,** 2001.

usados no processo de seleção de materiais.O teste Izod é o mais comum, no qual um pêndulo atinge, em seu caminho, uma amostra de polímero (ver Figura 5-3)[94]. O resultado é relatado em termos de energia perdida por unidade de espessura do corpo de prova (J/m).

Materiais que são sensíveis à concentração de estresse, geralmente, apresentam desempenho ruim no teste Izod. Este resultado é utilizado em projetos para evitar alta concentração de estresse (cantos vivos e juntas)[94].

FIGURA 5-3 - ESQUEMA DO ENSAIO DE IMPACTO ASTM D 256-93a



O procedimento e os parâmetros de ensaio, seguem os descritos na norma ASTM D 256-93a[96]. Foram testados pelo menos 5 corpos de prova para cada determinação, sendo os mesmos retangulares, sem entalhe, com as seguintes

[95] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 2240-00** Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness, 2000.

[96] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 256-93a** Standard Test Methods for determining the Pendulum Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics, 1993.

dimensões de 12,5 X 50 X 4 mm, aproximadamente. Os ensaios foram realizados em máquina de impacto Izod XJU-22, utilizando pêndulo e escala apropriados.

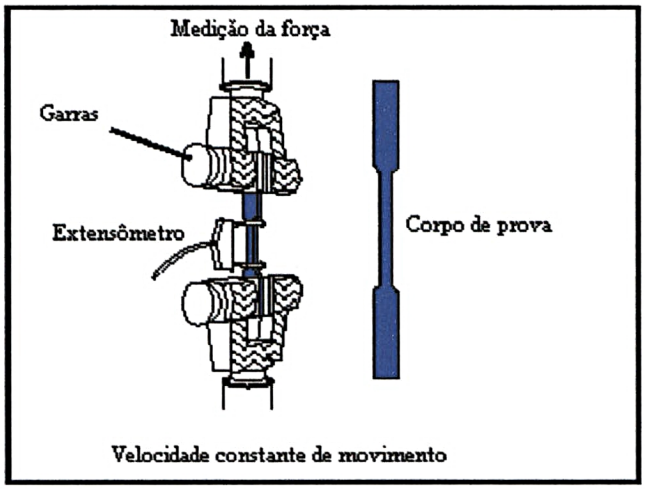
5.3.7.1 Determinação das propriedades sob tração

A capacidade de um material resistir à quebra sob tração é uma das mais importantes propriedades dos polímeros usados em aplicações estruturais. A resistência máxima à tração é a força por unidade de área requerida, para quebrar um material sob tração. Neste tipo de ensaio, a máquina de testes traciona o corpo de prova puxando uma das extremidades, ao mesmo tempo em que mede a força requerida para afastá-las. Neste mesmo ensaio, também é possível determinar o alongamento que é o aumento no tamanho do corpo de prova até o momento da fratura e é expresso como porcentagem do tamanho original. Além destes parâmetros, também é possível obter o módulo de elasticidade na tração, obtido no gráfico tensão *versus* deformação, dado em MPa. Um esquema ilustrativo deste ensaio é mostrado na Figura 5-4[94].

O procedimento e os parâmetros de ensaio seguem os descritos na norma ASTM D 638-97[97]. Foram testados pelo menos 5 corpos de prova, para cada amostra. Sendo que os mesmos foram moldados por derramamento, na forma de gravata de testes do tipo III e espessura de 4 mm. Foi utilizada a Máquina Universal de ensaios INSTRON, velocidade de ensaio de 2,0 mm/min e célula de carga de 100 kgf.

[97] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 638-97** Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 1997.

FIGURA 5-4 - ESQUEMA DO ENSAIO DE TRAÇÃO ASTM D 638-97

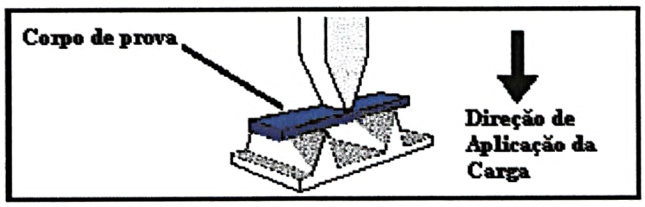


5.3.7.2 Determinação das propriedades sob flexão

As propriedades de um material sob flexão medem a resistência à força, pela aplicação de uma carga. Neste tipo de ensaio, o espécime é colocado sobre dois suportes e uma carga é aplicada no centro do CP, conforme esquema mostrado na Figura 5-5[94].

O procedimento e os parâmetros de ensaio seguem os descritos na norma ASTM D 790-96a[98]. Foram testados pelo menos 5 corpos de prova, para cada amostra, sendo todos retangulares e com as dimensões de 12,5 X 130 X 4 mm aproximadamente.

FIGURA 5-5 - ESQUEMA DO ENSAIO DE FLEXÃO ASTM D 790-96A



Foi utilizada a Máquina Universal de ensaios INSTRON, velocidade de ensaio de 2,8 mm/min e célula de carga de 500 kgf e distância entre os apoios de 12 cm.

[98] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 790-96a** Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, 1996.

5.3.8 Análise Térmica

As análises térmica foram realizadas no LACTEC.

5.3.8.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Como ferramenta auxiliar na determinação do tipo de interação entre os componentes da composição binária: poliuretano reagido e as resinas, foram feitas análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

O procedimento e os parâmetros de ensaio seguem os descritos nas normas ASTM D 3418-97 e ASTM E 1356-91[99,100].

As amostras foram pesadas (entre 3 e 6 mg) em balança analítica de alta precisão (0,1 μg), acondicionadas em panela de alumínio aberta e mantida sob atmosfera inerte de nitrogênio (vazão 15 ml/min). Foi aplicada uma taxa de aquecimento constante e igual a 20 °C/min, uma isoterma de 5 min na temperatura mais elevada e uma taxa de resfriamento constante e igual a 20 °C/min. Foram aplicados ciclos de aquecimento/resfriamento dentro do intervalo de –60 °C até +150 °C, de acordo com a amostra analisada (PU original, PU reagido, composição epóxi e PU reagido ou poliéster e PU reagido). Foi utilizado equipamento DSC 200 NETZSCH.

5.3.8.2 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria (TGA) é técnica usual e adequada para a determinação da estabilidade térmica de polímeros, entre outras determinações[93].

Velocidade de aquecimento 20 K/min, atmosfera de oxigênio/nitrogênio, faixa de temperatura: da ambiente até 800 °C.

[99] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 3418-97** Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers by Thermal Analysis, 1997.

[100] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **E 1356-91** Standard Test Method for Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry or Differential Thermal Analysis, 1991.

5.3.9 Morfologia

5.3.9.1 Microscopia ótica

Os corpos de prova preparados com as resinas e suas composições, além da espuma, foram visualizados em microscópio LEICA DS-LM e fotografados com câmera SONY DAN acoplada.

5.3.9.2 Difração de Raios-X

A difração de Raios-X é uma das mais antigas técnicas para o estudo da estrutura dos polímeros. Um feixe de Raios-X incide sobre o material e é parcialmente absorvido e parcialmente difratado. E o resto é transmitido sem modificação. A difração dos Raios-X ocorre como resultado à interação com os elétrons do material analisado. Os Raios-X difratados a partir de elétrons diferentes, interferem entre si e produzem um padrão de difração que varia com o ângulo de difração. A variação da intensidade dos raios difratados com o ângulo, fornece informação sobre a distribuição da densidade de elétrons, e portanto, sobre a posição atômica, dentro do material[82,101,102].

Foi utilizado difratômetro PHILLIPS PW1830, no LAMIR e goniômetro PW 3710, anodo de cobre, sem monocromador. Varredura entre $2\theta = 3$ e 80 °.

[101] GIACOVAZZO, C.; et al **Fundamentals of Crystallography**. Oxford: International Union of Crystallography, 1994.

[102] MARCK, J. E. **Physical Properties of Polymers Handbook.** New York: American Institute of Physics, 1996.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DA ESPUMA

A caracterização da espuma de poliuretano microcelular, utilizada como isolamento térmico em freezeres e refrigeradores, doravante chamada apenas de espuma, foi feita para descobrir a composição básica e algumas propriedades da espuma, parâmetros que serão necessários mais adiante.

6.1.1 Análise Granulométrica

O conhecimento das propriedades dos sólidos particulados é de fundamental importância para o estudo de muitas operações unitárias, como a fragmentação, o peneiramento, a fluidização, a mistura, o armazenamento, as separações mecânicas, o escoamento de fluidos através de leitos granulares, a adsorção e, principalmente, a catálise heterogênea[70].

A espuma de poliuretano foi recebida em *Big Bag,* parcialmente triturada e com granulometria bastante irregular, contendo blocos pequenos (de 1 a 5 cm), sólidos granulares (de 0,5 a 10 mm) e pós (de 1 μ a 0,5 mm), como pode ser observado na Figura 6-1.

Como o material recebido era muito heterogêneo, em relação à distribuição granulométrica e à geometria das partículas, o mesmo foi separado em frações de partículas uniformes, de acordo com o procedimento descrito na seção 5.3.1.1. Os resultados da análise granulométrica estão listados nas Tabelas 6-1 e 6-2. Estes resultados mostraram que seria necessário triturar a amostra para a homogeneização do tamanho e da forma das partículas, tal que estas pudessem ser utilizadas em composições poliméricas. Por isso, a etapa seguinte foi a micronização da amostra.

FIGURA 6-1 - FOTOGRAFIA DA ESPUMA COMO RECEBIDA

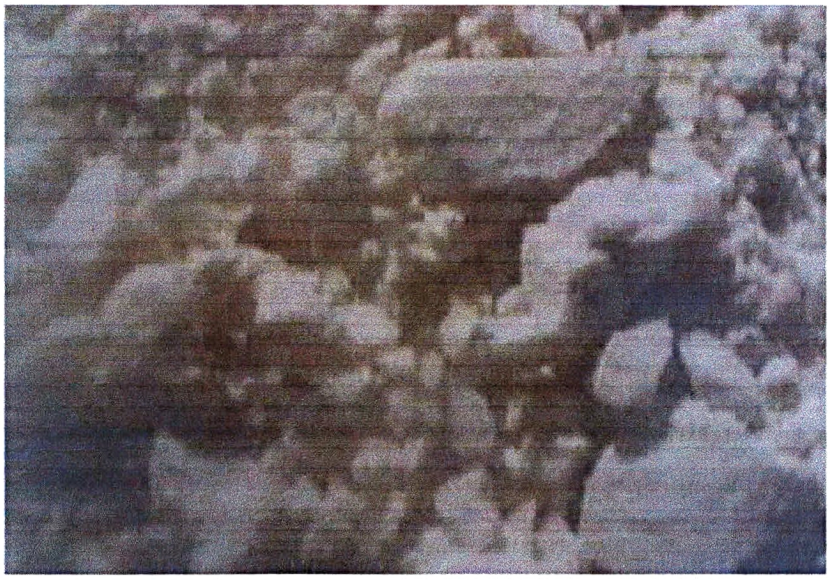


TABELA 6-1 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DIFERENCIAL

Nº PENEIRA TYLER	ABERTURAS (mm)	Di (mm)	$\Delta\varphi_i$
8	2,362	2,006	0,64
14	1,168	1,765	0,17
28	0,589	0,878	0,13
35	0,417	0,503	0,04
200	0,074	0,246	0,02

TABELA 6-2 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA ACUMULADA

Nº PENEIRA TYLER	Di (mm)	FRAÇÃO ACUMULADA RETIDA (φ_i)	FRAÇÃO ACUMULADA DE FINOS ($1-\varphi_i$)
8	2,362	0,64	0,36
14	1,168	0,81	0,19
28	0,589	0,94	0,06
35	0,417	0,98	0,02
200	0,074	1,00	0,00

6.1.2 Operação de Micronização

Como a espuma recebida é um poliuretano microcelular com alta densidade de ligações cruzadas, é insolúvel em qualquer solvente. Logo, as reações de hidrólise alcalina subseqüentes serão de catálise heterogênea sólido-líquido[103].

Sabendo-se que a cinética de uma reação de catálise heterogênea depende da área superficial do sólido, estudar um material com granulometria muito heterogênea como o recebido, geraria resultados randômicos, o que prejudicaria as conclusões. Por isso, optou-se pela micronização do material, com a intenção de reduzir e homogeneizar as dimensões do PU ao máximo possível, tendo em vista que, quanto menor a granulometria, maior a área superficial e conseqüentemente, maior o número de sítios reativos disponíveis, aumentando a velocidade da reação. Assim, o material foi micronizado até granulometria de 100% passante, em peneira de 100 MESH. Esta granulometria foi a escolhida pelo fato de ser a mais fina da série *Tyler* padrão em que a operação de peneiramento manual foi eficiente. Por isso, utilizou-se peneira com abertura maior, para a classificação, porém a espuma foi moída para granulometria menor. Por outro lado, por ser um material frágil, ele é facilmente moído, sendo que o moinho de facas foi o mais indicado, para esta operação[70,103].

6.1.3 Densidade

A densidade está correlacionada com outras propriedades, como a resistência à tração e à compressão, assim como, a condutividade térmica[1,4]. A densidade foi determinada de acordo com o procedimento descrito na seção 5.3.1.2. Foram utilizados 7 corpos de prova, cortados em forma de bloco, com volume médio de 43,65 cm^3 e peso médio 1,6559 g. A densidade obtida foi de 37,68 Kg/m^3, com desvio padrão σ = 1,69 (aproximadamente 4,5%). Este resultado está dentro do esperado para este tipo de material, que é entre 35 e 40 Kg/m^3.

[103] FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering.** 2. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1992.

6.1.4 Solubilidade

Conforme mencionado anteriormente, a espuma utilizada tem alto teor de ligações cruzadas, sendo, portanto, insolúvel. A determinação da solubilidade, nestes casos, é possível, quando o objetivo é determinar o(s) solvente(s) que possuem maior interação com o polímero[74]. Assim, foi determinado o parâmetro de solubilidade da espuma, seguindo o procedimento descrito na seção 5.3.1.3, utilizando a estrutura proposta, mostrada na Figura 6-3, sendo R = CH_3, para os cálculos. O parâmetro de solubilidade do PU, foi calculado segundo o método de *Hoy*, tendo resultado igual a 15,2 $J^{1/2}/cm^{3/2}$. Os solventes e/ou mistura de solventes escolhidos foram aqueles cujo parâmetro de solubilidade listado na norma ASTM D 3132-84[72], são os mais próximos do parâmetro de solubilidade do PU. Considerando que a composição exata da espuma não pode ser determinada, não puderam ser levadas em consideração, todas as ligações e/ou interações possíveis na molécula do polímero. Em vista disso, também foram considerados alguns solventes com valores do parâmetro de solubilidade mais afastados daquele calculado para o PU, por uma margem de segurança (os valores dos parâmetros de solubilidade dos solventes estão apresentados na Tabela 6-3). Como esperado, o polímero foi mais compatível com aqueles solventes, cujo de parâmetro de solubilidade é mais próximo do calculado. Isto indica que a fórmula estrutural proposta aproxima-se da estrutura real do polímero.

TABELA 6-3 - PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE

SOLVENTE OU MISTURA DE SOLVENTES	PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE δ ($J^{1/2}/cm^{3/2}$)
Tolueno	8,9
Metanol	14,5
Propileno glicol	15
Propileno glicol/(63%) metanol	15,1
Etileno glicol	17,1
Espuma*	15.2

FONTE: parâmetros de solubilidade obtidos na norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 3132-84** Standard Test Method for Solubility Range of Resins and Polymers, 1990.

NOTA: * calculado.

6.1.5 Estudo da Composição Química

O material em estudo é um rejeito industrial, proveniente das sobras e aparas da indústria e, principalmente, do resíduo gerado quando os produtos (freezeres e geladeiras) retornam com defeito e são desmontados.

Portanto, o rejeito é um poliuretano de composição comercial, e como tal, contém vários aditivos necessários para garantir maior durabilidade e segurança, em sua aplicação.

O sistema de poliuretano utilizado pela indústria é o fornecido pela DOW Plásticos, sob a marca registrada VORATEC SD 3610 (poliol formulado) e VORATEC SD 100 (isocianato), os quais são misturados na hora da injeção, para a formação da espuma dentro dos painéis. As informações que constam na folha de informações sobre segurança de produto (FISP) e que estão mostradas na seção 5.1, não identificam alguns componentes, que são mantidos sob segredo de patente. Porém, no início dos trabalhos essas informações não estavam disponíveis, tornando necessária a sua caracterização com o auxílio da hidrólise total[78,79], que será abordada mais adiante.

Preliminarmente, foi feita a análise, por espectroscopia no infravermelho, (procedimento 5.3.3.1), com a espuma original micronizada (ver seção 5.3.1.4), em pastilha de KBr. O espectro é mostrado no Espectro 6-1 e os assinalamentos estão listados na Tabela 6-4.

O espectro de FTIR confirma a identificação da amostra, como um poliuretano, devido à presença das bandas características, dentre as quais podem ser citadas: 1530 cm^{-1} amida II (deformação NH), 3400 cm^{-1} (N-H) uretano livre e 1721 cm^{-1} amida I (C=O) de poliuretanos, sendo que esta última pode coincidir com bandas de poliésteres. Também é possível confirmar a utilização de aromático, pela presença das bandas: 1600 cm^{-1} (C=C) aromático, 1412 cm^{-1} (C-C) aromático, provavelmente oriundas do diisocianato utilizado. Já as bandas em 1650 cm^{-1} (C=O) uréia e em 3320 cm^{-1} (N-H)

uréia com ligação hidrogênio, são características da presença da ligação uréia, formada pela utilização de água ou de diamina como extensor de cadeia[8,104,105,106,107].

As bandas largas de N-H e, as relativamente, largas bandas de C=O são características de polímeros amorfos, como é o caso desta espuma, que é reticulada. Observa-se, também, que a quantidade de N-H ligado, é bem maior do que a de não ligado, conforme esperado para poliuretanos com segmento poliol curto e predomínio das estruturas rígidas correspondentes ao isocianato e ao extensor de cadeia[108,109,110,111,112,113].

A identificação do diisocianato utilizado, não foi possível através da análise direta do espectro de FTIR da espuma original, porque, apesar do espectro apresentar as bandas características da presença do MDI: 500, 1412 e 1600 cm^{-1}, não é possível descartar a possibilidade de utilização do TDI, cujas bandas características são: 450 e 1600 cm^{-1}, praticamente coincidentes com as do MDI. Além disso, é possível que tenha sido utilizada uma mistura de TDI/MDI. Assim, neste caso, foi feita uma análise colorimétrica, para esta diferenciação (ver seção 5.3.3.3). Foram utilizados polímeros de composição conhecida para a obtenção dos padrões de cor. Através deste ensaio, foi possível confirmar a presença do MDI polimérico, tendo em vista que houve o

[104] CORISH, P. J. Identification and Analysis of Polyurethane Rubbers by Infrared Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 8, p. 1298-1306, Aug. 1959.

[105] FURER, V. L. Hydrogen bonding in ethyl carbamate studied by IR spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, n. 449, p. 53-59, 1998.

[106] NAKAYAMA, K.; INO, I.; MATSUBARA, I. Infrared Spectra and Struture of Polyurethane Elastomers from Polytetrahydrofuran, Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, and Ethylenediamine. **Journal of Macromolecular Science - Chemistry**, v. A3, p. 1005-1020, Aug 1969.

[107] WOO, S.; LIU, T. The Absorption Spectra and Dissociation Energies of Cyanic Acid and Some Isocyanates. **Journal of Chemical Physics**, v. 3, p. 544-546, Sep. 1935.

[108] SUNG, C. S. P.; SCHNEIDER, N. S. Infrared Studies of Hydrogen Bonding in Toluene Diisocyanate Based Polyurethane. **Macromolecules**, v. 8, n. 1, p. 68-72, Jan.-Feb. 1975.

[109] YEN, F; HONG, J. Hydrogen-Bond Interactions between Ester and Urethane Linkages in Small Model Compounds and Polyurethanes. **Macromolecules**, v. 30, p. 7927-7938, 1997.

[110] SUNG, C. S. P.; SMITH, T. W.; SUNG, N. H. Properties of Segmented Polyether Poly(urethaneureas) Based on 2,4-Toluene Diisocyanate. 2. Infrared and Mechanical Studies. **Macromolecules**, v. 13, p. 117-121, 1980.

[111] WANG, S.; SUNG, C. S. P. Spectroscopic Characterization of Model Urea, Urethane Compound, and diamine Extender for Polyurethane-Urea. **Macromolecules**, v. 35, n. 3, p. 877-882, 2002.

[112] WANG, S.; SUNG, C. S. Fluorescence and IR Characterization of Cure in Polyurea, Polyurethane, and Polyurethane-Urea. **Macromolecules**, v. 35, n. 3, p. 883-888, 2002.

desenvolvimento somente da coloração característica do MDI polimérico, no ensaio realizado com a espuma, conforme pode ser observado na Figura 6-2[114].

ESPECTRO 6-1 - FTIR DA EPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO ORIGINAL

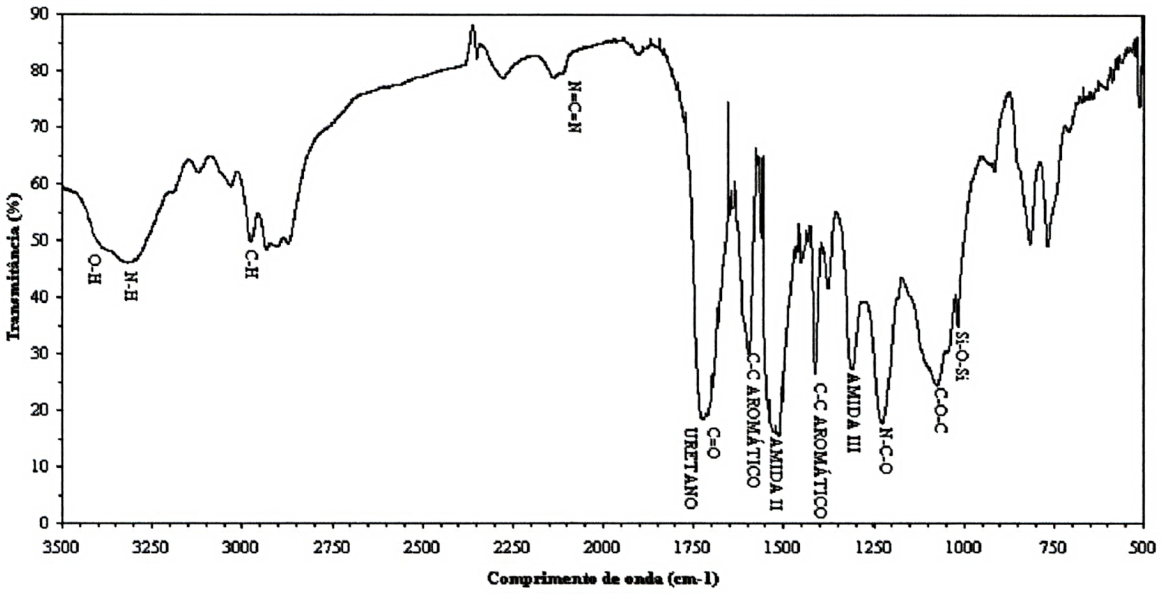
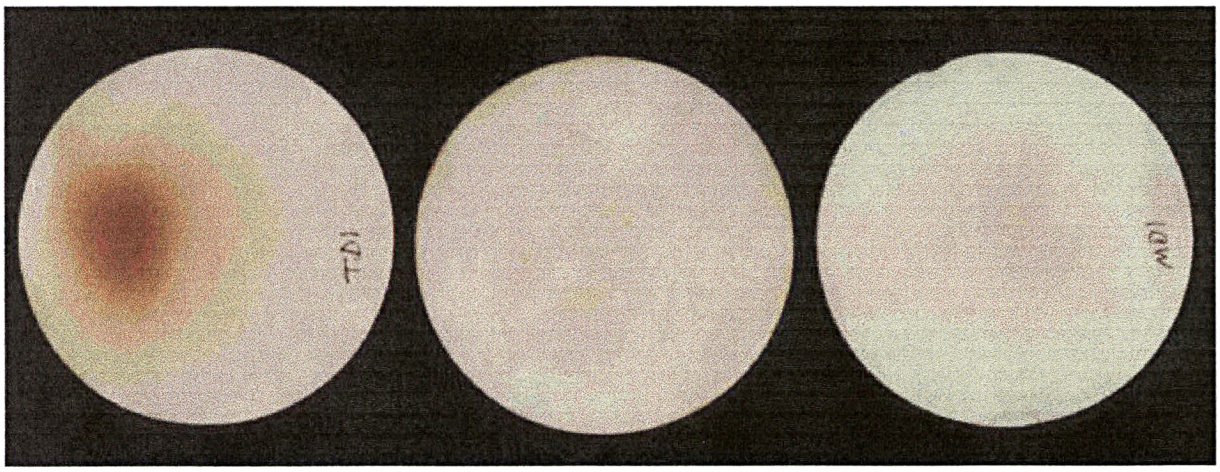


FIGURA 6-2 - COLORIMETRIA MDI X TDI



NOTA: a esquerda cor do polímero a base de TDI; ao centro amostra de espuma; a direita polímero a base de MDI.

[113] LIU, J.; MA, DEZHU; LI, Z. FTIR studies on the compatibility of hard-soft segments for polyurethane-imide copolymers with different soft segments. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 661-665, 2002.

[114] ELWELL, M. J.; et al In-Situ Studies of Structure Development during the Reactive Processing of Model Flexible Polyurethane Foam Systems Using FT-IR Spectroscopy, Synchroton SAXS, and Rheology. **Macromolecules,** v. 29, p. 2960-2968, 1996.

TABELA 6-4 - PRINCIPAIS ASSINALAMENTOS DO FTIR DA ESPUMA DE POLIURETANO ORIGINAL

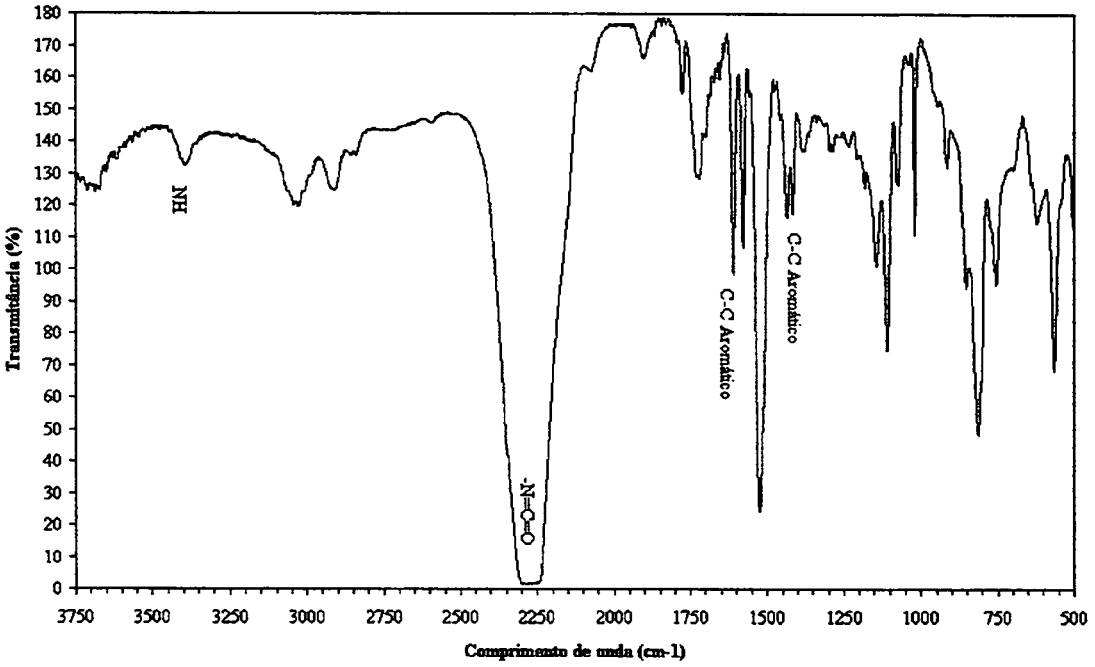
COMPRIMENTO DE ONDA (cm^{-1})	BANDA
3532	υ (O-H) ligado
3400	υ (N-H) uretano com ligação H
3320	υ (N-H) uréia com ligação H
2960	υ_a (C-H) no CH_3
2878	υ_s (C-H) em CH_2
2120	υ (N=C=N)
1721	υ (C=O) uretano livre
1699	υ (C=O) uretano com ligação H
1650	υ (C=O) uréia com ligação H
1600	υ (C-C) anel aromático
1530	υ (C-N) + δ (N-H) Amida II
1412	υ (C-C) anel aromático
1310	υ (C-N) + δ (N-H) Amida III
1226	υ (N-C-O)
1074	υ_a (C-O-C) éter alifático
1017	υ_a (Si-O-Si)

NOTAS: υ,deformação axial; υ_a, deformação axial assimétrica; υ_s, deformação axial simétrica; δ, deformação angular no plano.[115]

Posteriormente, foi obtida a folha de informações sobre segurança de produto, do VORATEC SD 100 (isocianato) e certa quantidade de amostra do mesmo. Foi feito o espectro de FTIR, mostrado no Espectro 6-2 e os assinalamentos das bandas principais estão na Tabela 6-5. O espectro foi obtido pelo método de filme, em pastilha de seleneto de zinco (ver 5.3.3.1), o qual confirma que o diisocianato utilizado na espuma é o MDI polimérico, pela presença das bandas características: 1600, 1410 e 500 cm^{-1} (aromáticos) e, também, 2270 cm^{-1} (N=C=O), 1780 cm^{-1} (C=O, dímero) anel uretanodiona, 1730 cm^{-1} (C=O) uretano e 1710 cm^{-1} (C=O, trímero) anel isocianureto. Isto mostra a presença de dímeros e trímeros, em conjunto com as bandas características do MDI, caracterizando, portanto, o MDI polimérico[1,8,104-116].

[115] SILVERSTEIN, R. M.; et al. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos,** 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991.

ESPECTRO 6-2 - FTIR DO MDI POLIMÉRICO



Após a identificação do isocianato foi realizada a identificação do poliol (poliéter ou poliéster). Devido à possível sobreposição da banda C=O dos uretanos com a dos poliésteres, normalmente não é possível determinar o poliol utilizado, somente pela análise do espectro de FTIR do polímero. Por isso, fez-se necessário proceder o teste colorimétrico (ver procedimento 5.3.3.2) para verificar se o poliol utilizado na espuma é um poliol poliéter, ou se contém mistura com poliol poliéster. Este teste mostrou que não é utilizado poliol poliéster na formulação da espuma, tendo em vista que não houve desenvolvimento da cor característica para ésteres[78].

TABELA 6-5 - PRINCIPAIS ASSINALAMENTOS DO FTIR DO MDI POLIMÉRICO

COMPRIMENTO DE ONDA (cm^{-1})	BANDA
3400	υ (N-H) uretano com ligação H
2925	υ_a (C-H) no CH_2
2860	υ_s (C-H) em CH_2
2270	υ (N=C=O)
1780	υ (C=O) anel uretodiona (dímero)
1730	υ (C=O) uretano
1720	υ (C=O) biureto
1700	υ (C=O) uretano com ligação H
1650	υ (C=O) uréia com ligação H
1600	υ (C-C) anel aromático
1530	υ (C-N) + δ (N-H) Amida II
1410	υ (C-C) anel aromático
500	υ (CH_2)

NOTAS: υ,deformação axial; υ_a, deformação axial assimétrica; υ_s, deformação axial simétrica.

O espectro de FTIR, da amostra do VORATEC SD 179 (poliol), é mostrado no Espectro 6-3 e os assinalamentos estão na Tabela 6-6. O espectro é característico de um poliol poliéter, apresentando absorções à 3400 cm^{-1} (OH livre) correspondente à terminação hidroxila do poliol; a 2965 e 2925 cm^{-1} (C-H) e a 1125 e 1080 cm^{-1} (C-O-C) referentes à ligação éter[1,8,104-116].

O espectro de FTIR da espuma original, apresentado no Espectro 6-1, mostra a banda característica dos polióis poliéteres em 1080 cm^{-1}, indicando a presença do mesmo. Uma vez identificado o poliol, como poliéter, resta saber qual poliéter é utilizado na formulação. Apesar do espectro apresentar a banda, em 2960 cm^{-1}, característica da vibração do CH_3 dos poliéteres à base de óxido de propileno, a banda larga que aparece entre 2850 e 2950 cm^{-1}, não é específica para o óxido de etileno ou para o óxido de propileno. Assim, não foi possível fazer esta distinção e nem descartar a possibilidade de mistura dos dois óxidos, no poliol, em nenhum dos espectros apresentados (da espuma original, Espectro 6-1 e do VORATEC SD 179, Espectro 6-3)[1].

ESPECTRO 6-3 - FTIR DO VORATEC SD 179 (POLIOL)

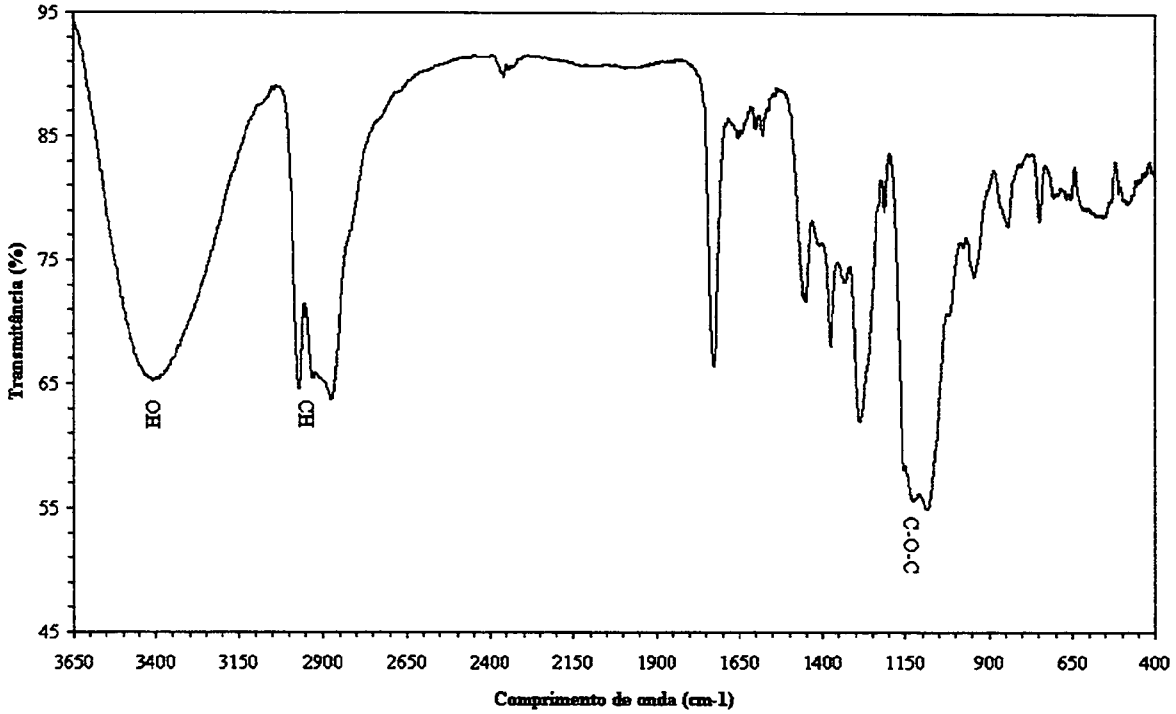


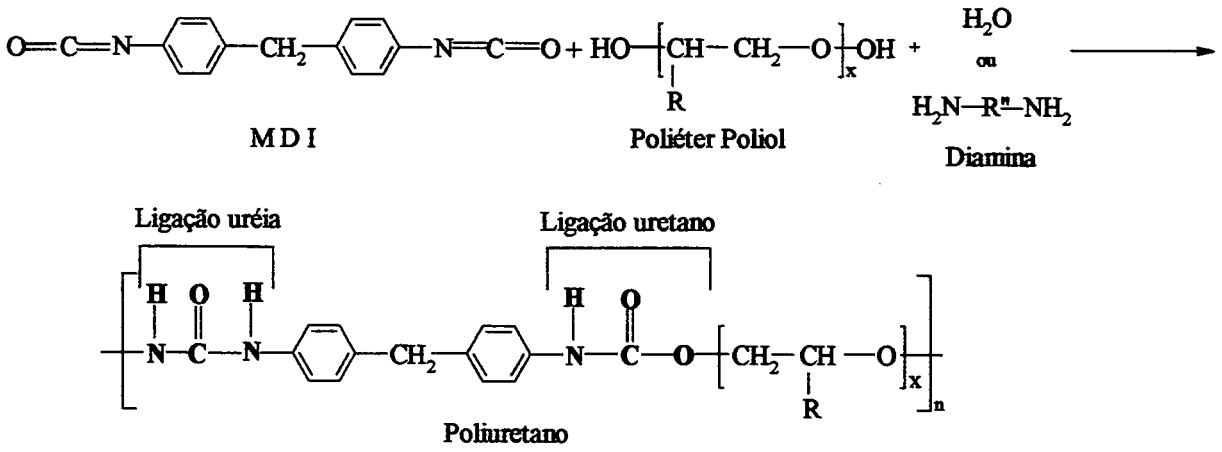
TABELA 6-6 - ASSINALAMENTOS PRINCIPAIS DO FTIR DO VORATEC SD 179 (POLIOL)

COMPRIMENTO DE ONDA (cm^{-1})	BANDA
3400	υ (O-H)
2965	υ_a (C-H) no CH_3
2925	υ_a (C-H) no CH_2
2880	υ_s (C-H) em CH_2
1125	υ_a (C-O-C) éter alifático
1080	υ_a (C-O-C) éter alifático

NOTAS: υ,deformação axial; υ_a, deformação axial assimétrica; υ_s, deformação axial simétrica..'

De acordo com o exposto, a reação e a fórmula estrutural da espuma pôde ser indicada na Figura 6-3. Porém, deve-se notar que a fórmula mostrada leva em consideração apenas os componentes principais, sem considerar outras ligações que fazem parte desta estrutura, como por exemplo, as ligações alofanato e biureto.

FIGURA 6-3 - REAÇÃO DE FORMAÇÃO E FÓRMULA ESTRUTURAL DA ESPUMA



6.1.6 Hidrólise Alcalina Total

Inicialmente, como não estavam disponíveis as folhas de informações sobre os produtos, nem as amostras dos componentes do sistema de poliuretano empregado, foi realizada a hidrólise total, seguindo os procedimentos descritos e recomendados na literatura (ver seção 5.3.2.4), para a análise de poliuretanos solúveis[116]. Segundo esta técnica, é possível regenerar os precursores utilizados na obtenção do PU. Para esse tipo de amostra, em particular, caso fossem obtidos os compostos e/ou seus derivados puros e estes, posteriormente analisados, esta metodologia poderia ajudar na confirmação dos resultados já apresentados. Além disso, poderia mostrar os produtos de degradação do polímero, permitindo a confirmação, se o mecanismo de degradação da espuma é idêntico ao sugerido para os carbamatos e para os polímeros solúveis[47-53,78-80,104].

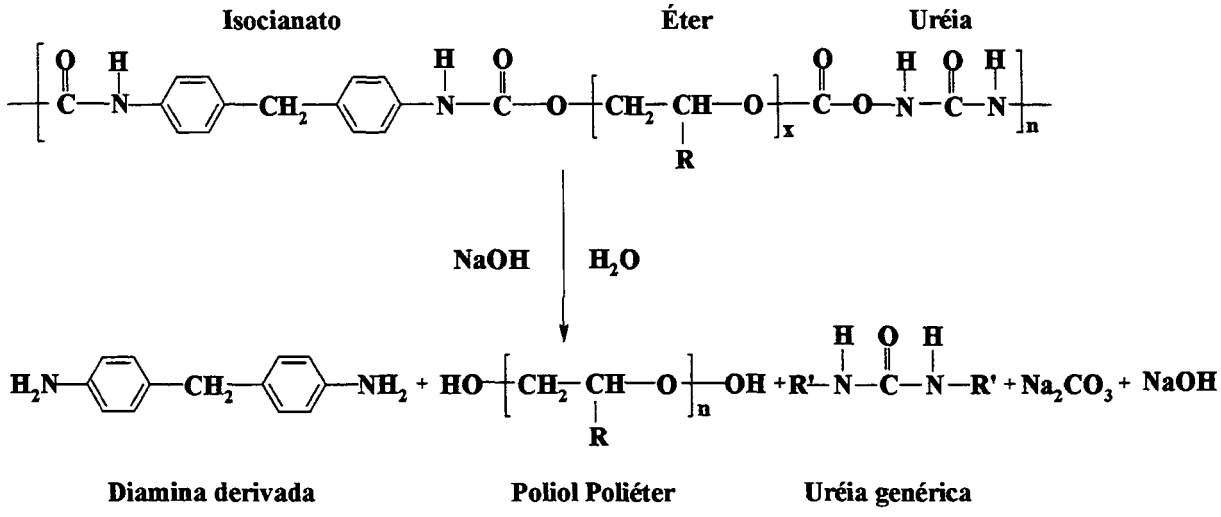
De acordo com a literatura, para o caso de um poliuretano à base de um poliol poliéter e de um diisocianato aromático, deveriam ser obtidos, como produtos da hidrólise total: o poliol poliéter como original, a diamina derivada do diisocianato e uma uréia genérica, conforme mostrado na Figura 6-4[15,78-80,104].

Após os procedimentos para separação (ver seção 5.3.2.5), foram obtidas três frações principais e estas foram submetidas a análise preliminar, por FTIR, e ponto de fusão. Foram encontradas algumas diferenças entre os produtos obtidos e os sugeridos pela literatura, para as frações correspondentes.

A fração que deveria conter a diamina, no caso, a 4,4'-diamina difenilmetano (MDA) (ver Figura 6-5), foi obtida somente após duas recristalizações, a mais em relação ao procedimento de purificação, sugerido pela literatura. Tendo sido confirmada pelo ponto de fusão 90 °C (92,85 °C, literatura) e por FTIR (ver Espectro 6-4 e Tabela 6-7) cujo espectro, apresenta bandas características a 3430 cm^{-1} (NH livre), 3350 cm^{-1} (NH ligado), 1625 e 1514 cm^{-1} (C-C aromático). Porém, apesar das várias etapas de purificação/separação, além daquelas sugeridas pela literatura, ainda pôde ser detectada a banda de éter em 1080 cm^{-1}, que não deveria estar presente[1,8,78,104-116].

Deve-se observar ainda, que a MDA é a amina derivada do MDI polimérico. Como este é uma mistura de homólogos, o produto derivado deve apresentar esta mesma característica, não sendo um composto puro, como mostrado na estrutura, Figura 6-5, por isso, a multiplicidade de sinais do espectro.

FIGURA 6-4 - REAÇÃO DE HIDRÓLISE TOTAL DA ESPUMA



[116] MEHL, J. T.; et al Characterization of polyether and Polyester Polyurethane Soft Blocks Using MALDI Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 11, p. 2490-2498, Jun. 2000.

ESPECTRO 6-4 - FTIR DA MDA

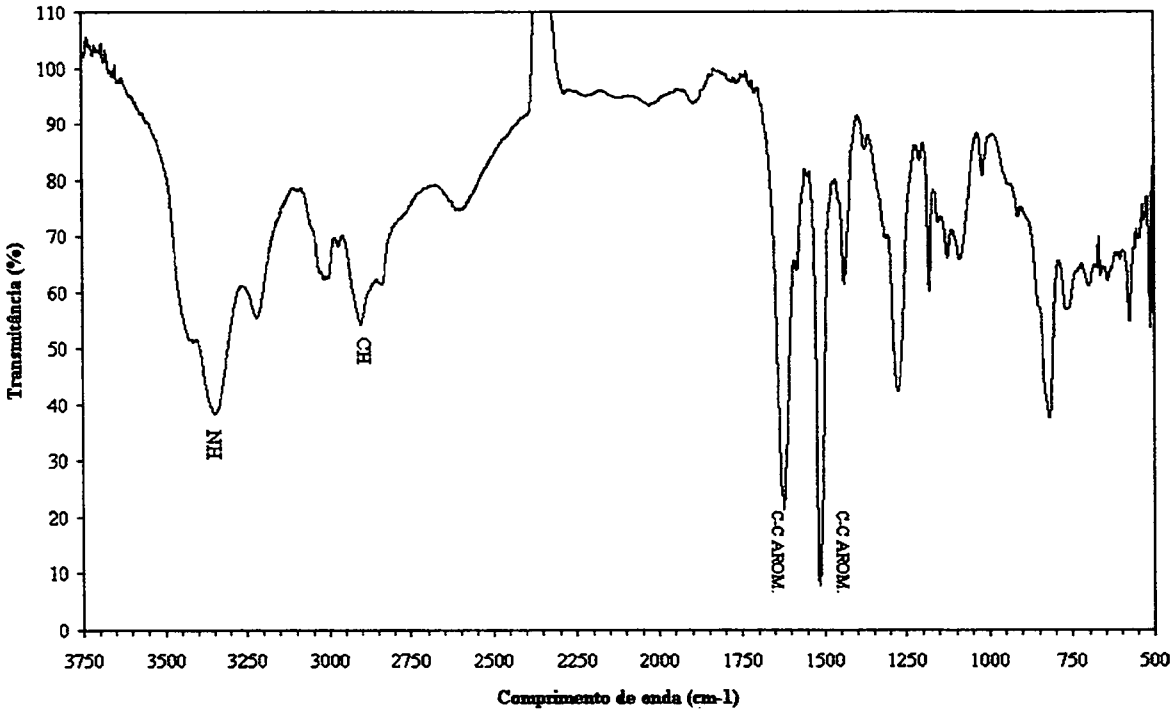
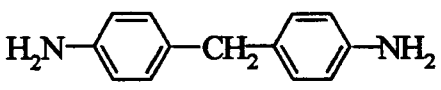


TABELA 6-7 - ASSINALAMENTOS PRINCIPAIS DO FTIR DA MDA

COMPRIMENTO DE ONDA (cm^{-1})	BANDA
3430	υ (N-H) livre
3350	υ (N-H) ligado
2900	υ_a (C-H) no CH_2
2850	υ_s (C-H) em CH_2
1630	(C-C) anel aromático
1530	υ (C-N)
1440	υ_a (C-CH_2) + υ (CH_2) + υ (C=C) anel
500	υ (CH_2)

NOTAS: υ,deformação axial; υ_a, deformação axial assimétrica; υ_s, deformação axial simétrica.

FIGURA 6-5 - FÓRMULA ESTRUTURAL DA MDA



A fração que deveria corresponder a uma uréia de fórmula desconhecida apresentou, no espectro de FTIR, as bandas características: 3430 cm^{-1} (N-H livre), 1630 cm^{-1} (C=O) uréia e 1520 cm^{-1} (N-H) amida II. Esta fração, assim como preconizado pela literatura, é sólida e sua estrutura completa é desconhecida, tendo apresentado cor acinzentada e foi obtida em pequena quantidade, como esperado, devido à porção uréia ser pequena dentro da estrutura do poliuretano[1,8,78-80,104-116].

A última fração, foi a obtida em maior volume e a que apresentou as maiores diferenças em relação ao esperado, segundo a literatura, e deveria corresponder ao poliol poliéter, como o utilizado na fabricação da espuma. Este poliol poliéter é líquido e de cor castanho escura, e a fração obtida, apresentou aspecto de um sólido branco. Este sólido foi submetido à análise do ponto de fusão, solubilidade e FTIR. Porém, mostrou-se insolúvel, em todos os solventes testados, o ponto de fusão permaneceu indeterminado (>250 °C) e os sinais do espectro de FTIR não foram conclusivos.

Verificou-se, então, que a estrutura das frações obtidas após a hidrólise total, é muito mais complexa do que o reportado na literatura, necessitando de caracterização muito detalhada, o que não é objeto deste trabalho. Isto parece indicar que o mecanismo de degradação pode ser diferente do proposto. Entretanto, este estudo é de grande ajuda para a compreensão do que acontece durante a reação de hidrólise alcalina parcial.

Há uma carência de estudos, na literatura, em relação à caracterização dos materiais reticulados. Os estudos que são apresentados, são da hidrólise total de poliuretanos solúveis e de composição controlada e conhecida. Os poliuretanos solúveis não contêm ligações cruzadas, apenas interações de segunda ordem. Por outro lado, as espumas rígidas, de um modo geral, são feitas a partir de compostos com massa molecular baixa, o que significa que os segmentos de cadeia são curtos e interligados, graças à funcionalidade maior do que 2, de alguns dos componentes ou às ligações secundárias do tipo alofanato e biureto, formadas pelo excesso de diisocianato utilizado.

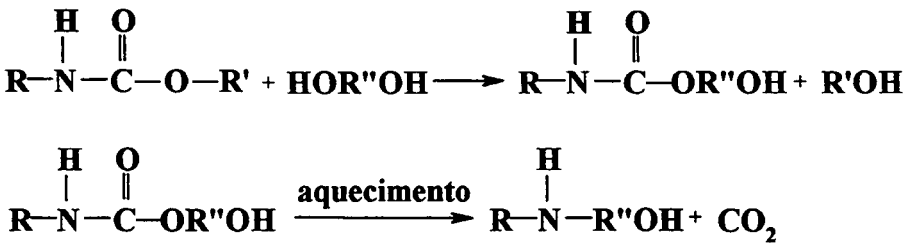
Estes fatores dificultam o contato dos reagentes com os centros reativos. Por isso, a hidrólise total dos poliuretanos reticulados é mais difícil e complexa. É

conhecido, que a reação de formação do PU é reversível, em altas temperaturas, caracterizando uma reação em equilíbrio[1-5,7,8]. Levando isso em consideração e, também, que a água pode ser um dos reagentes para a formação do PU, enquanto o hidróxido de sódio pode ser um catalisador, nota-se que a hidrólise trata-se, na verdade, de uma reação de equilíbrio, em que se procura deslocar o equilíbrio na direção dos reagentes[44-53].

Devido à dificuldade para o reagente entrar em contato com os centros reativos, a hidrólise total dos compostos reticulados, requer muito mais tempo para ser completada. Por isso, ao contrário da literatura, que sugere tempo de reação de 2 h, neste caso, foi necessário conduzi-la durante 48 h[78,104]. Este tempo prolongado, pode fazer com que seja atingido o equilíbrio da reação, antes que ocorra a hidrólise total propriamente, caracterizando, então, uma hidrólise parcial. Além disso, o tempo prolongado, em conjunto com temperatura relativamente alta (105 °C), favorece várias reações secundárias.

Além dos aspectos já abordados, ainda há que se considerar que, na literatura corrente, não é levado em consideração o fato de que os produtos formados na hidrólise, podem, também, reagir com o PU[117]. Assim sendo, o poliol formado, pode promover a glicólise do poliuretano[118] e, a diamina a aminólise[119,120], conforme apresentado nas Figuras 6-6 e 6-7, respectivamente.

FIGURA 6-6 - GLICÓLISE DE UM POLIURETANO

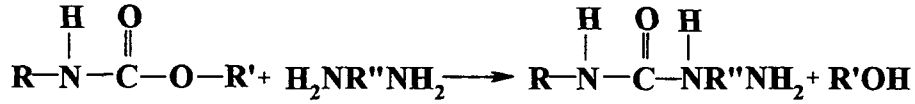


[117] ZAWADZKI, S. F.; PAULUS, V. M. Reavaliação da degradação parcial por hidrólise alcalina de espumas rígidas de poliuretano In: **ANAIS 6 ° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS**, IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM, Gramado, 2001. p. 789-792.

[118] BORDA, J.; PÁSZTOR, G.; ZSUGA, M. Glicolysis of polyurethane foams and elastomers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 68, p. 419-422, 2000.

[119] MENGER, F. M.; GLASS, L. E. Dominance of an Ionic Mechanism over a Cyclic Concerted Process in a Hydrocarbon Solvent. **Journal of Organic Chemistry**, v. 39, n. 16, p. 2469-2470, 1974.

FIGURA 6-7 - AMINÓLISE DE UM POLIURETANO



Além da ligação uretano, outras ligações presentes no polímero, podem ter sido quebradas, como por exemplo, as do tipo alofanato, biureto e uréia (ver Figura 6-8). Tomando por base a aminólise de um PU genérico, com ligação biureto (ver Figura 6-9), a degradação pode ocorrer por duas rotas. Observa-se que, na rota 2, formam-se duas ligações uréia, muito mais fortes e termodinamicamente favoráveis, do que as formadas na rota 1. Portanto, a rota 2 é a preferida, se o tempo de reação for suficiente, para que o equilíbrio seja atingido nas condições da reação. Então, teoricamente, somente os produtos da rota 2 seriam obtidos. O mesmo pode acontecer na aminólise da ligação alofanato (ver Figura 6-10)[121]. A glicólise e a hidrólise destas ligações ocorrem analogamente às mostradas para a aminólise. Pelo princípio da reversibilidade, o mecanismo destas reações deve ser o mesmo da reação de formação do PU (ver Figura 2-5).

FIGURA 6-8 - AMINÓLISE DA LIGAÇÃO URÉIA

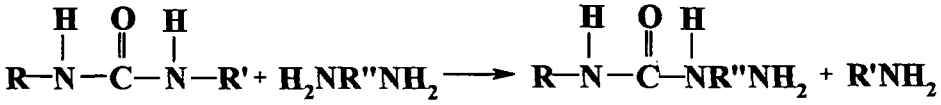
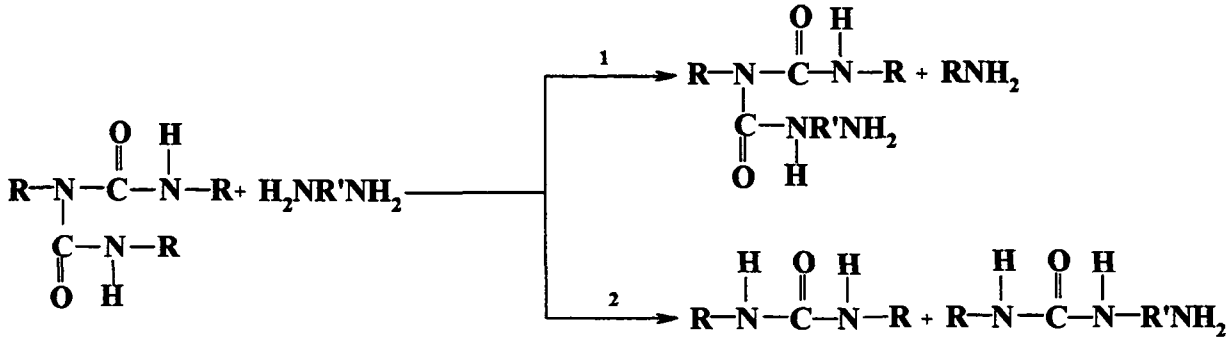


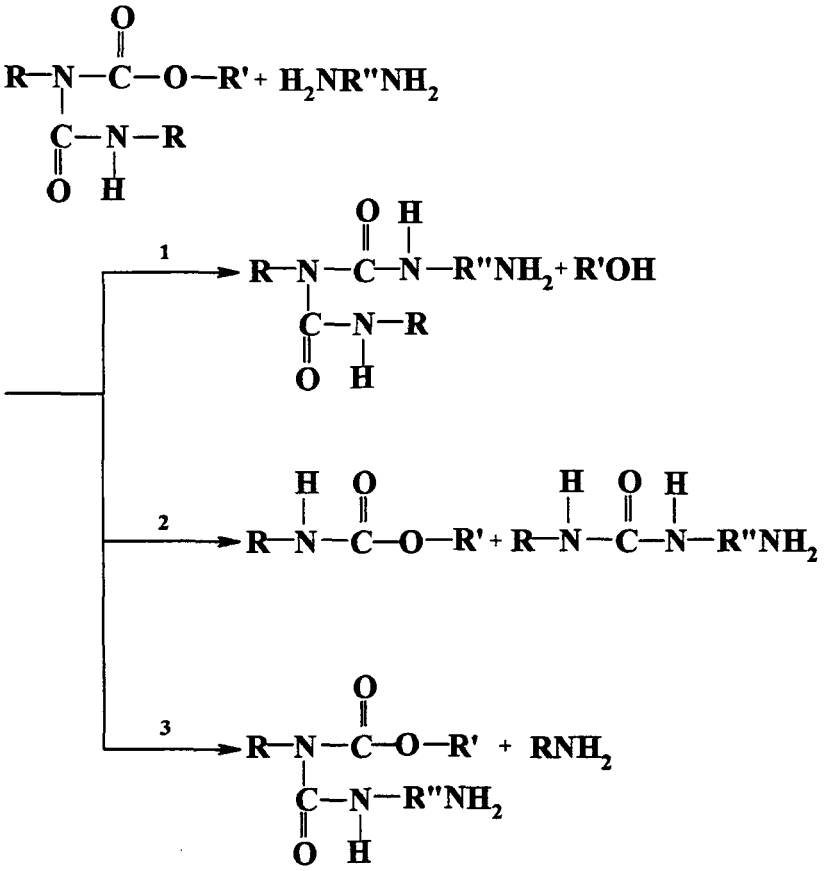
FIGURA 6-9 - AMINÓLISE DA LIGAÇÃO BIURETO



[120] XUE, S.; et al Preparation of Epoxy Hardeners from Waste Rigid Polyurethane Foam and their Application. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 56, p. 127-134, 1995.

[121] KANAYA, K.; TAKAHASHI, S. Decomposition of Polyurethane Foams by Alkanolamines. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 51, p. 675-682, 1994.

FIGURA 6-10 - AMINÓLISE DA LIGAÇÃO ALOFANATO



Além disso, estes compostos podem reagir com o HCl e ou o NaOH utilizados nas neutralizações, durante a separação das frações, como acontece no caso das aminas[76]. Neste ponto, tem-se a grande diferença, em comparação com a degradação dos carbamatos, porque, para estes, a reação é muito rápida, devido à grande facilidade de acesso da água e do catalisador, aos pontos reagentes, o que não ocorre nos polímeros. Além disso, o curto tempo de reação e a menor variedade de compostos formados, minimiza o número de reações secundárias possíveis. Estes fatores ainda não foram abordados pela literatura corrente. A dificuldade para a reação acontecer nos materiais reticulados, e as várias reações secundárias que podem ocorrer, as quais são favorecidas pelo tempo de reação e pela temperatura, acabam por gerar produtos

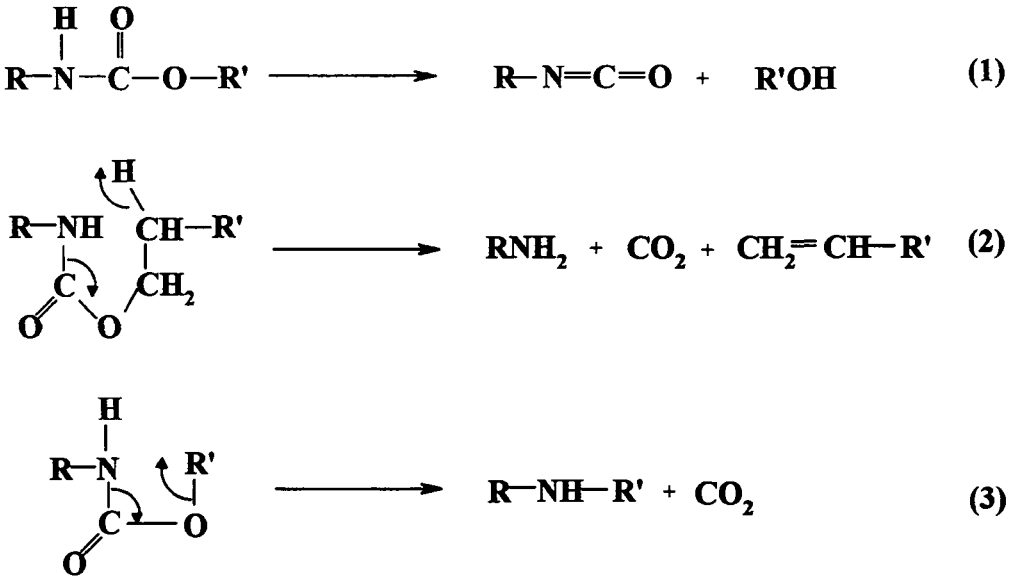
[121] KANAYA, K.; TAKAHASHI, S. Decomposition of Polyurethane Foams by Alkanolamines. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 51, p. 675-682, 1994.

diferentes daqueles esperados para os polímeros solúveis, além de dificultar a separação e a purificação dos mesmos[117].

O conjunto destes aspectos relatados, pode contribuir para a elucidação do mecanismo que envolve a reação de hidrólise total, além de justificar a dificuldade encontrada para caracterizar os produtos gerados nesta etapa.

Efeitos similares de reações secundárias que afetam os produtos de degradação foram observados na degradação térmica dos poliuretanos, a qual é um mecanismo de difícil elucidação. Tem sido sugerido que os poliuretanos, quebram, por uma combinação de três rotas independentes (ver Figura 6-11)[122,123]: (1) dissociação para a formação do isocianato e poliol originais; (2) formação de uma amina primária, um alceno e dióxido de carbono em uma reação concertada, envolvendo um estado de transição com um anel de seis membros; (3) a formação de uma amina secundária e dióxido de carbono através de um estágio de transição com um anel de quatro membros.

FIGURA 6-11 - MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS POLIURETANOS



[122] GRASSIE, N.; ZULFIQAR, M. Thermal degradation of the Polyurethane from 1,4-Butanediol and Methylene Bis(4-Phenyl Isocyanate). **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 16, p. 1563-1574, 1978.

[123] MATUSZAK, M. L.; FRISCH, K. C. Thermal Degradation of Linear Polyurethanes and Model Biscarbamates. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 11, p. 637-648, 1973.

O mecanismo mostrado na equação química (1), que começa a ser significante a partir de 150-160 °C, acredita-se ser o predominante e resulta nos produtos de degradação primária, diisocianato e diol, o quais já foram detectados por FTIR. Porém, estas reações apresentaram produtos de degradação secundária, tais como, carbodiimidas e uréia, como mostrado na Figura 6-12[8,124,125].

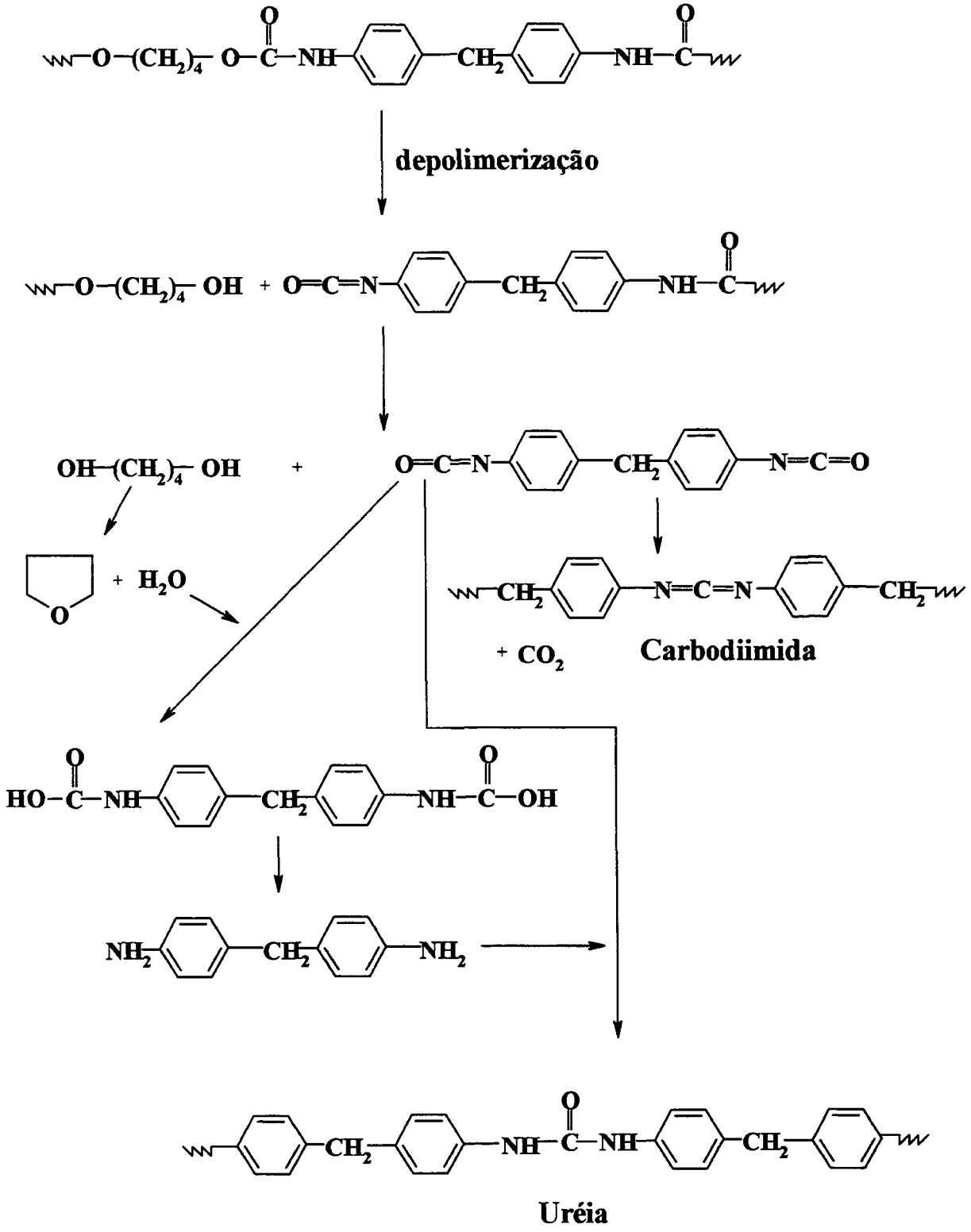
Analogamente observa-se que, na degradação térmica, a tendência é a obtenção de produtos mais estáveis, e também, a formação das uréias. Porém, o alcance do equilíbrio termodinâmico que leva à obtenção destes produtos, parece ser mais fácil na reação de hidrólise, do que na térmica, o que corrobora com o obtido neste trabalho.

6.2 HIDRÓLISE ALCALINA PARCIAL

Inúmeras tentativas para desenvolver e viabilizar um processo para recuperar as matérias-primas, através da hidrólise total dos poliuretanos, foram feitas nos anos 70[42-51], porém todas falharam porque os produtos obtidos apresentaram muita variação na composição, conforme foi demonstrado na seção 2.2.4, além das dificuldades para purificá-los, com o objetivo de serem reutilizados. Estes fatores inviabilizaram estes processos em escala industrial. Além disso, esse tipo de alternativa, vai contra o princípio da reciclagem, que consiste em adicionar certa quantidade de reciclado à matéria-prima virgem, sem perda da qualidade dos produtos obtidos, visto que degrada totalmente a molécula do polímero para formá-la novamente. Logo, esta alternativa deve ser utilizada somente quando todas as outras forem inviáveis. Por isso, a hidrólise parcial apresentou-se como uma alternativa promissora, por manter a estrutura do polímero, possibilitando a sua utilização, de acordo com o principio fundamental da reciclagem.

[124] LATTIMER, R. P.; et al MALDI-MS analysis of pyrolysis products from a segmented polyurethane. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 48, p. 1-15, 1998.

FIGURA 6-12 - MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA SECUNDÁRIA DOS POLIURETANOS



[125] LATTIMER, R. P.; WILLIANS, R. C. Low-Temperature pyrolysis products from a polyether-based urethane. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 63, p. 85-104, 2002.

6.2.1 Planejamento do Experimento

Com o intuito de determinar as melhores condições para a reação de hidrólise alcalina parcial, foram escolhidas três variáveis para estudo: tempo de reação, temperatura do meio reacional e irradiação com ultravioleta, sendo que as melhores condições devem levar em conta, fatores como, a viabilidade técnica e a economia do processo, melhor compatibilidade do reciclado com outras resinas, e a possibilidade de utilização em pequenos recicladores.

De acordo com essas premissas, um processo que utilizasse altas temperaturas não seria interessante. Por isso, foram escolhidas duas temperaturas para estudo: 25 °C (temperatura ambiente) e 60 °C. Um tempo de reação muito longo também inviabilizaria o processo. Assim, foram escolhidos os tempos: 0,5 h e 24 h. Na tentativa de direcionar a degradação para as ligações de interesse (por exemplo, C-N), foi analisada a influência da utilização, ou não, de irradiação com luz ultravioleta[126,127,128].

Por ser uma reação de pseudo primeira ordem (porque a água é reagente e solvente ao mesmo tempo), a água encontra-se em grande excesso[47,76]. A concentração do catalisador (NaOH) foi mantida constante em 1 M, para garantir um alto teor da base, além de inibir os mecanismos de hidrólise ácida, que ocorrem concorrentemente, mesmo em meio básico. Além disso, na concentração de NaOH de 1 M, a velocidade da reação independe do pH e da pequena variação na sua concentração, que ocorre durante a reação[44-51].

O cálculo do comprimento de onda utilizado foi feito de acordo com a fórmula indicada na seção 5.3.2.3, considerando que a energia da ligação a ser quebrada (C-N) varia entre 290-315 kJ/mol, foi determinado, que o comprimento de onda ideal a ser

[126] GUIGNOT, C.; et al Degradation of segmented poly(etherurethane) Tecoflex induced by electron beam irradiation: Characterization and evaluation. **Nuclear Instruments and Materials in Physics Research B**, n. 185, p. 100-107, 2001.

[127] NEWMAN, C. R.; FORCINITI, D. Modeling the Ultraviolet Photodegradation of Rigid Polyurethane Foams. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 40, n. 15, p. 3346-3352, 2001.

[128] BEACHELL, H. C.; CHANG, I. L. Photodegradation of Urethane Model Systems. **Journal of Polymer Science**, v. 10, p. 503-520, 1972.

utilizado para a quebra desta ligação, varia entre 412 e 380 nm. Nos experimentos com radiação ultravioleta foram utilizadas lâmpadas de comprimento de onda de 401 nm.

Para minimizar o número de experimentos e facilitar a interpretação dos resultados, foi feito um planejamento do experimento 2^3 fatorial completo, levando em conta todas as variáveis, assim como todos os níveis escolhidos, cuja influência está sendo estudada. A ordem de distribuição dos níveis para os três fatores foi randômica para evitar erros seqüenciais. As reações foram feitas seguindo as condições e a ordem indicada na Tabela 5-2. Este tipo de planejamento, permite verificar a influência dos fatores principais, suas intensidades, além dos possíveis efeitos sinérgicos entre eles[75].

6.2.2 Definição das Melhores Condições da Reação

Segundo a proposta mecanística apresentada na literatura, dos grupamentos terminais presentes, após a hidrólise alcalina de um PU, podem ser citadas as carboxilas, as hidroxilas, as aminas e os isocianatos. Estes grupamentos podem ser, na sua totalidade, determinados quantitativamente por titulação potenciométrica de maneira relativamente fácil, desde que os produtos da reação sejam solúveis. Por outro lado, para compostos insolúveis, recomenda-se que a titulação seja conduzida em suspensão. Carboxilas e hidroxilas, são provenientes da degradação de PU's à base de poliéster, e as aminas, os isocianatos e as hidroxilas, daqueles à base de poliéter. Assim, a quantificação dos grupamentos amina (NH_2) foi utilizada como principal parâmetro para o acompanhamento das reações[78-80,104].

Além disso, deve ser evitada a formação de aminas primárias, pois em princípio, estes grupos podem reagir com outras matrizes poliméricas, como a epóxi, nas quais o PU reciclado será incorporado, podendo causar efeito catalítico indesejável nestas resinas.

O maior desafio para a realização destas análises é o fato do material ser insolúvel, o que limita muito as técnicas analíticas que podem ser utilizadas, as quais, na sua grande maioria, exigem que o composto a ser analisado esteja totalmente solubilizado. O ideal seria fazer estas determinações por RMN de sólidos, ainda com a ressalva, de que esta técnica nem sempre dá a resolução necessária. Porém, como não

há equipamento deste tipo disponível para realizar estas análises, foi utilizada a titulação potenciométrica, não tendo sido encontrado nenhum trabalho na literatura corrente que referencie a utilização desta técnica para a caracterização de espumas de poliuretano. Outras técnicas como a espectrometria na região do infravermelho, podem sofrer influências de diversos fatores, tais como, a história térmica do polímero, a porcentagem de cristalinidade e as interações de segunda ordem. Além disso, os assinalamentos sofrem deslocamentos e/ou interferências devido à multiplicidade de grupos funcionais presentes. Por outro lado, a espectrometria de massa, para polímeros, exige que os compostos estejam extremamente puros para permitir a identificação. Em muitos casos, é necessário separar os blocos que formam o PU, para fazer esta identificação que, assim mesmo, é difícil[78-80,104].

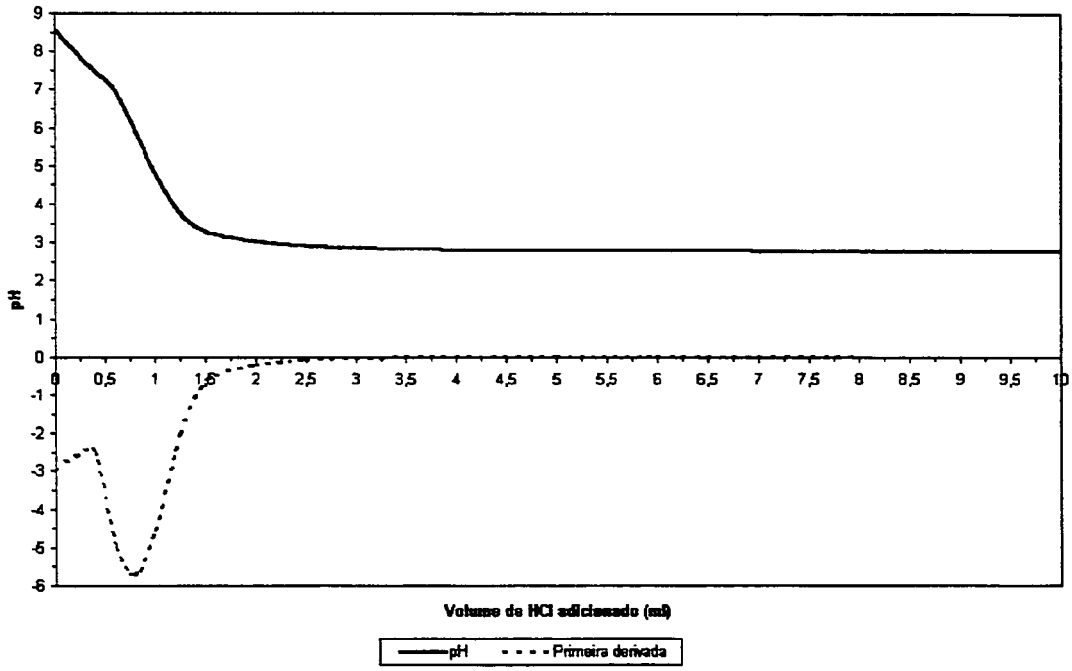
Para as titulações potenciométricas do índice de isocianato, o resultado foi zero, para a espuma original, indicando não haver isocianato livre na espuma. Isto é esperado porque a espuma já é relativamente antiga, e o isocianato livre, que possa ter sobrado na reação de formação do PU, já teria sido consumido com a umidade do ar, dentre outros grupamentos presentes, com os quais o isocianato reage[15,78].

As titulações potenciométricas do índice de amina total foram feitas tanto direta (ver 5.3.3.4), quanto por retrotitulação (ver 5.3.3.5). A titulação dos grupos funcionais não é indicada, pelo método tradicional, com o uso de indicadores, porque o PU fica em suspensão colorida, não permitindo a visualização do ponto final da titulação. Em ambos os casos, o ponto de equivalência foi determinado pela inflexão da curva do pH *versus* ml de titulante, o qual coincide com o ponto de máxima da primeira derivada. A retrotitulação é indicada para minimizar os erros analíticos[83]. Um exemplo do gráfico obtido na determinação do índice de amina por titulação direta, pode ser visto no Gráfico 6-1. Nas três determinações, o volume de ácido adicionado, no ponto de viragem, foi 0,8 ml, indicando que as determinações são reprodutíveis. O índice de aminas totais foi 1,23 μmol de aminas totais/g de PU original.

Paralelamente foram realizados os ensaios por retrotitulação. Nas três determinações, a diferença entre o volume do branco e da amostra, foi 0,5 ml, (ver Gráfico 6-2 e 6-3). Indicando, também, a reprodutibilidade. O índice de aminas totais é

1,2 μmol/g de PU original. Portanto, a diferença entre os dois tipos de determinação é de 2,43%, o que não é significativo, em função do tipo de material e da escala de grandeza trabalhada. Por isso, para as amostras de PU reagido, este índice foi determinado pelo método direto, já que é mais rápido e fornece o mesmo resultado.

GRÁFICO 6-1 - DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE AMINA TOTAL POR TITULAÇÃO DIRETA



NOTA: determinação do índice de aminas totais, pela titulação direta com ácido clorídrico 0,015 N, ponto final da titulação 0,8 ml. Amostra: espuma original.

Os resultados do índice de amina total do PU reagido, de acordo com o planejamento do experimento, mostrado na Tabela 5-2, estão listados na Tabela 6-8.

Iniciando a análise dos efeitos das três variáveis tem-se o modelo linear já ortogonalizado, obtido em função das variáveis:

$$0{,}328xT - 0{,}19475xUV + 0{,}03075xTxUV - 0{,}09225xte + 0{,}13325xTxte + 0{,}041xUVxte - 0{,}1845xTxtexUV + 0{,}5535 = 0 \quad (9)$$

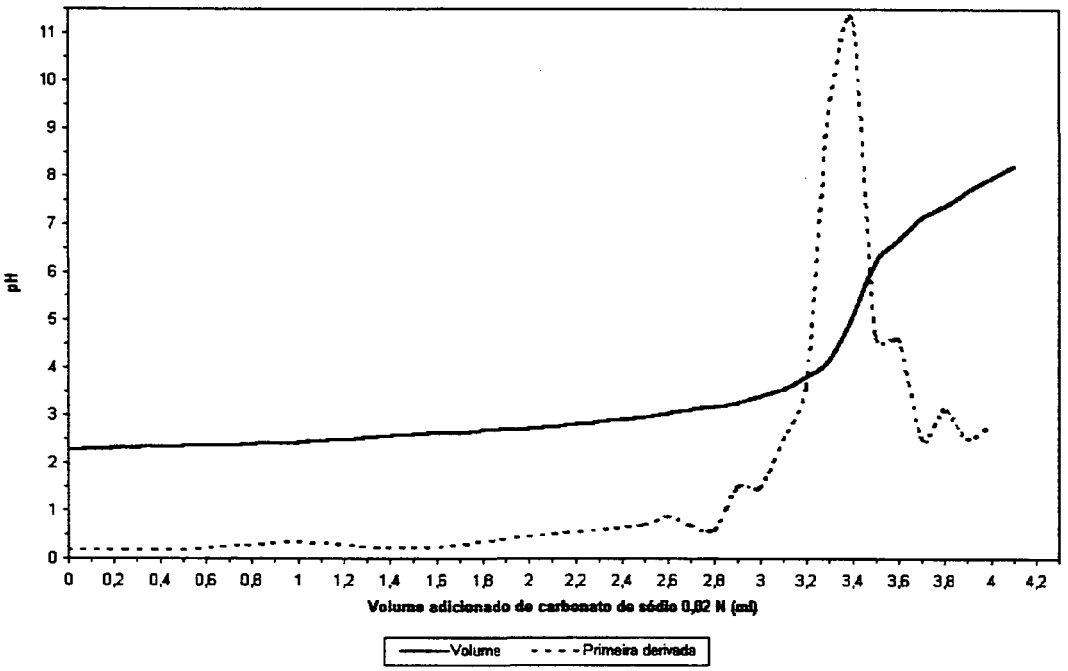
sendo:

T = temperatura em °C, válido no intervalo entre 25 e 60 °C;

UV = radiação ultravioleta, sendo -1 para radiação e 1 para sem radiação;

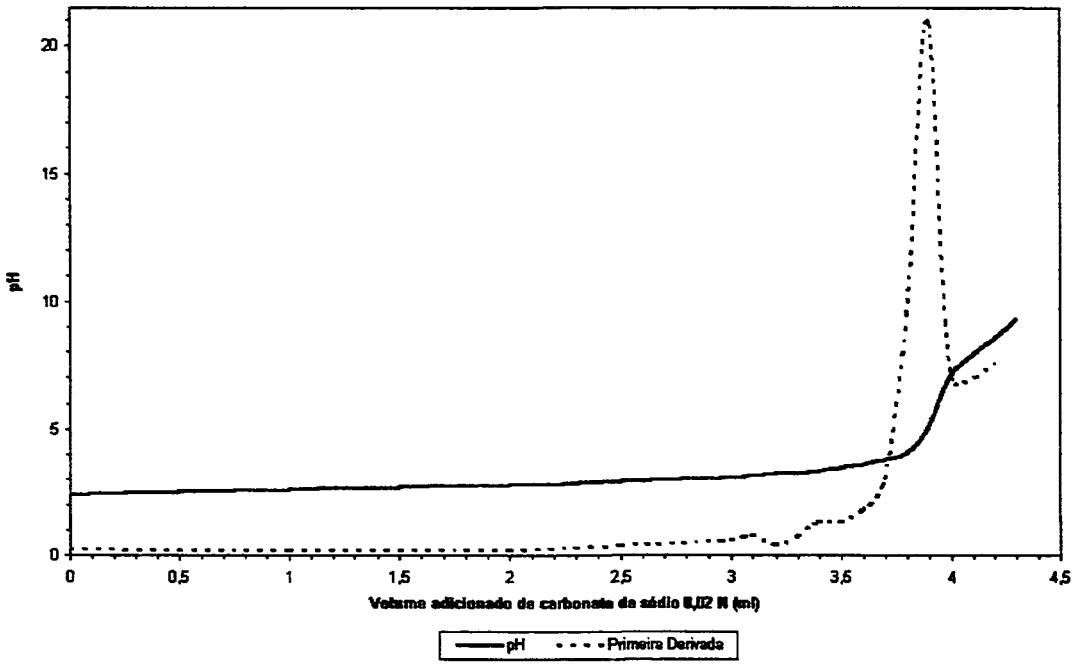
te = tempo de reação, válido no intervalo entre 0,5 e 24 h.

GRÁFICO 6-2 - DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE AMINA TOTAL POR RETROTITULAÇÃO



NOTA: determinação do índice de aminas totais, pela retrotitulação com carbonato de sódio 0,02 N, ponto final da titulação 3,4 ml. Amostra: espuma original.

GRÁFICO 6-3 - BRANCO DA DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE AMINA TOTAL POR RETROTITULAÇÃO



NOTA: determinação do branco do índice de aminas totais, por retrotitulação com carbonato de sódio 0,02 N, ponto de final da titulação 3,9 ml. Amostra: espuma original.

Os perfis de correlação entre as variáveis obtidos com o modelo, já ortogonalizado, para a previsão dos valores do índice de amina são mostrados no Gráfico 6-4, no qual pode ser observado que a temperatura e a utilização da radiação ultravioleta têm efeito sobre o índice de amina. Por outro lado, o tempo praticamente não tem efeito sobre este índice porque a reta que representa a sua influência é praticamente paralela ao eixo das abscissas, ou seja, o índice permanece praticamente constante e independente do tempo de reação.

GRÁFICO 6-4 - PERFIS DO MODELO DE CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS PARA PREVISÃO DO ÍNDICE DE AMINA

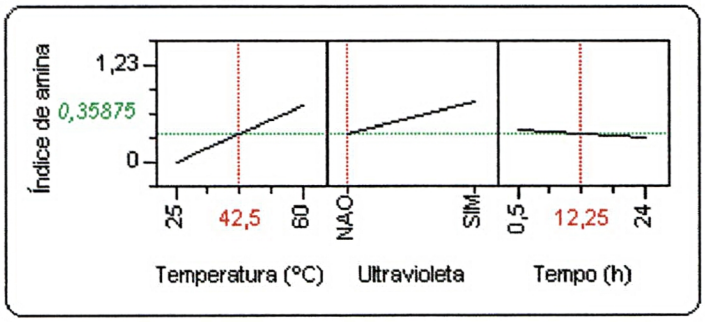


TABELA 6-8 - ÍNDICE DE AMINAS TOTAL DAS REAÇÕES DE HIDRÓLISE PARCIAL

Nº DA REAÇÃO	ÍNDICE DE AMINA TOTAL (µmol/g PU reagido)
Original	1,230
1	0,861
2	0,000
3	0,000
4	1,230
5	0,000
6	0,615
7	0,902
8	0,820

NOTA: o nº da reação corresponde ao, número mostrado na Tabela 5-2 do planejamento do experimento.

Imediatamente, questiona-se se existem interações importantes entre as variáveis. Isto é determinado no gráfico de interações (ver Gráfico 6-5), no qual são observadas todas as interações entre fatores (ou variáveis) dois a dois. Neste tipo de gráfico, as retas que divergem, ou que se cruzam, indicam interação entre os fatores, sendo que quanto maior a distância, entre as retas, maior é a interação. Assim, observando o Gráfico 6-5, em princípio, existe interação, embora fraca, entre o tempo e a temperatura e, também, entre o tempo e a presença da radiação ultravioleta. Essas interações entre os fatores, podem ser confirmadas através da análise dos efeitos. O gráfico do quartil normal do modelo ortogonalizado para todos os 3 fatores e suas interações, é mostrado no Gráfico 6-6, e indica que o único efeito estatisticamente significativo é o da temperatura. Neste gráfico, os efeitos que desviam da linha azul são os efeitos ativos, ou seja, quanto mais afastados da linha, maior é o efeito da variável sobre o valor da resposta analisada, neste caso o índice de amina.

GRÁFICO 6-5 - INTERAÇÕES ENTRE AS VARIÁVEIS DO MODELO

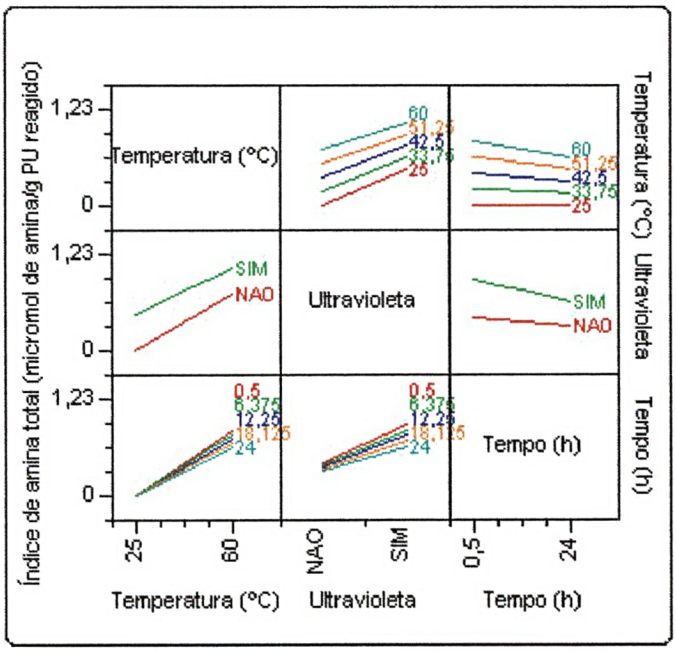
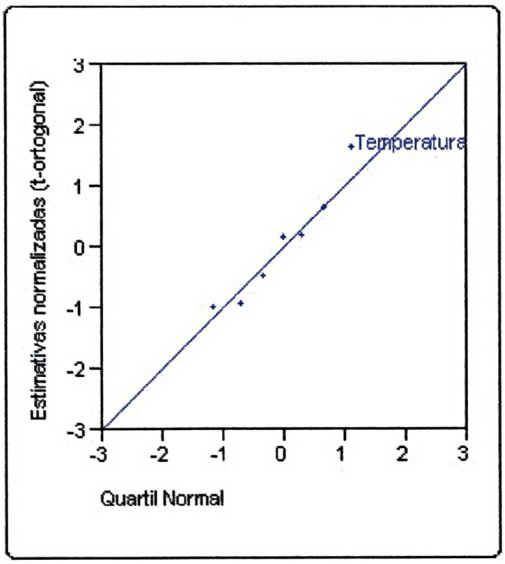


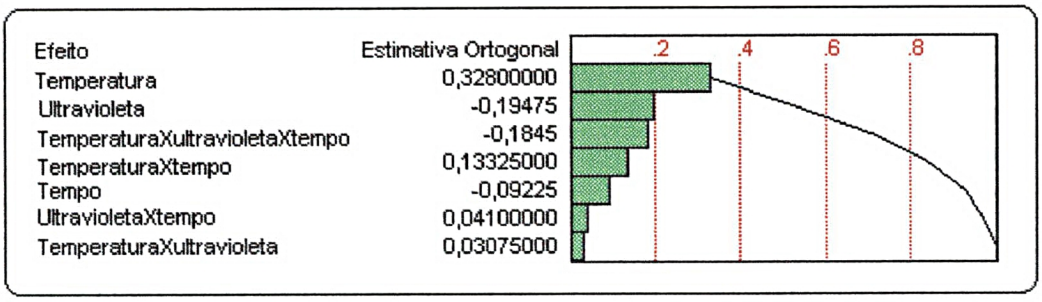
GRÁFICO 6-6 - QUARTIL NORMAL DO MODELO ORTOGONALIZADO



NOTAS: os sete pontos mostrados no gráfico representam os efeitos sendo analisados: temperatura, ultravioleta, tempo, temperatura X ultravioleta, temperatura X tempo, ultravioleta X tempo e temperatura X ultravioleta X tempo.

Por outro lado, o gráfico das Estimativas de Pareto do modelo, apresenta os valores das estimativas escalados mostrando a sua composição relativa à soma dos valores absolutos. Estes valores, porém, não são normalizados. Uma linha cumulativa mostra o avanço para 100% da soma dos valores absolutos. O Gráfico 6-7 mostra que os efeitos mais ativos, em ordem decrescente são: temperatura, ultravioleta, temperatura X ultravioleta X tempo e temperatura X tempo. Estes 4 efeitos, ou seja, 57% dos efeitos, explicam 83% da variação na resposta que é, neste caso, no índice de amina. Segundo a regra de Pareto, 20% dos efeitos geralmente explicam 80% da variação na resposta. Porém, como neste caso, nenhum efeito é muito significativo, espera-se que a variação na resposta seja mais diluída entre os efeitos.

GRÁFICO 6-7 - ESTIMATIVAS DO MODELO POR PARETO



O gráfico das estimativas de Bayes é mais incisivo. Como padrão, considera probabilidade igual para todos os efeitos, sendo igual a zero e calcula a probabilidade posterior como se a amostra estivesse contaminada com uma distribuição de coeficiente de variância maior (10 vezes maior, como padrão). Os efeitos significativos são aqueles cuja probabilidade posterior aproxima-se de 1, ou seja, cuja probabilidade de não ter efeito sobre a resposta é 100%. No Gráfico 6-8, pode-se perceber que nenhum dos efeitos em análise é estatisticamente significativo. Porém, seus dados confirmam a ordem de importância dos fatores analisados, já exposta anteriormente.

Outra maneira de representar o planejamento do experimento, é através do gráfico de cubo, no qual os valores, máximo e mínimo, da resposta aparecem nos vértices do cubo (valores obtidos com o modelo). No caso em estudo apenas um cubo representa o modelo. No Gráfico 6-9, nota-se, novamente, que o tempo praticamente não tem efeito no índice de amina e que a temperatura tem o maior efeito.

GRÁFICO 6-8 - ESTIMATIVA DO MODELO POR BAYES

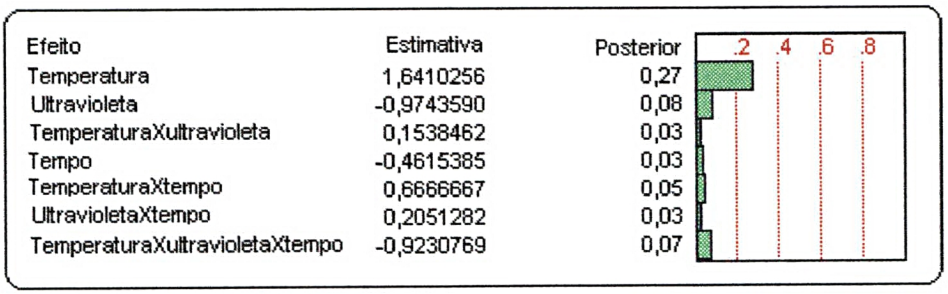
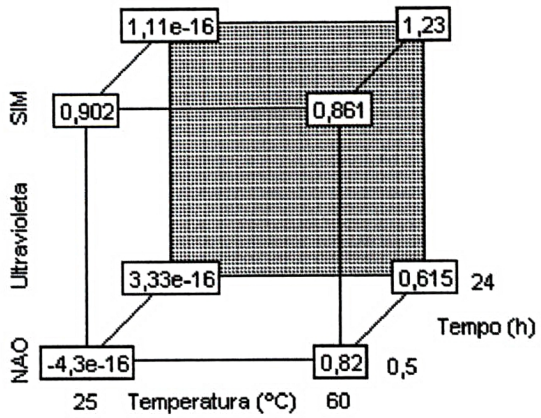


GRÁFICO 6-9 - REPRESENTAÇÃO DO MODELO OBTIDO DO TIPO CUBO



Ao analisar o modelo, por mínimos quadrados, não foram observados pontos que devessem ser descartados, e sua correlação com os dados é ótima, tendo probabilidade maior do que 99%, de representar o que realmente acontece com o índice de amina.

De todo o tratamento estatístico apresentado até o momento, a temperatura parece ser o fator mais significativo. Também não foi observado nenhum efeito sinérgico significativo entre os fatores analisados.

A radiação ultravioleta no comprimento de onda utilizado, deveria favorecer a quebra da ligação C-N e, portanto, deslocar o equilíbrio para a formação de compostos com terminação NH_2, o que ocorreu, de fato, conforme pode ser observado durante a análise dos dados. Este efeito, apesar de não ser muito significativo, foi observado nos vários tempos e nas diferentes temperaturas estudadas.

Foi observado que o tempo praticamente não tem efeito na reação de degradação, sendo que, nas reações em que o equilíbrio ainda não foi atingido, aparentemente quanto maior o tempo de reação, menos NH_2 é formado. Isto porque, ao mesmo tempo em que é gerado, o NH_2 reage com os subprodutos presentes, conforme já mencionado.

Nas condições mais enérgicas, como temperatura de 60 °C, a quantidade de NH_2 aumentou em relação à reação conduzida à temperatura ambiente, embora tenha diminuído em relação à quantidade de NH_2 presente na espuma original (ver Gráfico 6-4 e Tabela 6-8). Nestas condições, deve haver uma quantidade maior de ligações sendo quebradas. Porém, para que o equilíbrio seja atingido, requer muito mais tempo.

Os produtos de degradação na temperatura ambiente não apresentaram o grupamento NH_2, mesmo para tempo curto de reação (30 min). Isto pode ser considerado como um indício de que esta reação atinge o equilíbrio rapidamente, na temperatura ambiente. Ou seja, ao mesmo tempo em que os grupos NH_2 são gerados, em decorrência da reação de hidrólise, eles se recombinam com outros NCO também gerados, para formar as ligações uréia, termodinamicamente mais estáveis e favoráveis, nestas condições. O que leva a crer que, nestas condições pouco enérgicas, as ligações que devem efetivamente estar sendo quebradas são as do tipo alofanato

e/ou biureto, as mais fracas da estrutura. Seguidas da quebra da ligação uretano e por fim uréia, quando favorecidas.

Todos os fatos observados das reações, utilizando as 3 variáveis (radiação UV, tempo e temperatura) parecem indicar que, por se tratar de reações de equilíbrio, o mesmo parece estar sendo deslocado para o lado da formação de produtos sem NH_2. Portanto, o equilíbrio deve ser atingido quando zerar, quantitativamente, o NH_2.

Na grande maioria dos trabalhos encontrados, as condições de temperatura, pressão ou concentração dos reagentes, são mais enérgicas. Com isso, reações secundárias como a termo-oxidação, além das já citadas, podem ocorrer. Isto pode conduzir à formação de produtos indesejáveis e à interpretações erradas, quando da caracterização dos produtos obtidos[122-125].

De acordo com as premissas já enunciadas, a minimização do índice de amina é a condição mais interessante para a possível utilização posterior do poliuretano reagido e, também, considerando que as condições mais brandas são as melhores para a economia do processo. Neste caso, as melhores condições para a hidrólise alcalina parcial do poliuretano são: temperatura ambiente (25 °C), tempo de 0,5 h e a não utilização de radiação ultravioleta.

Estas condições foram as utilizadas para a preparação de 500 g de PU, doravante chamado de PU reagido, que foram utilizados para a preparação das composições poliméricas com as resinas poliéster e epóxi, assunto que será tratado a seguir.

Devido á dificuldade para que a reação de hidrólise ocorra, como já abordado, há maior probabilidade de reação na superfície do poliuretano, donde ocorre a quebra das ligações e a conseqüente formação de grupos funcionais na superfície do poliuretano.

O poliuretano reagido tinha a aparência de um pó amarelo claro, antiestático e compatível com as resinas estudadas, ao contrário do poliuretano original.

6.3 ESTUDO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DAS COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS

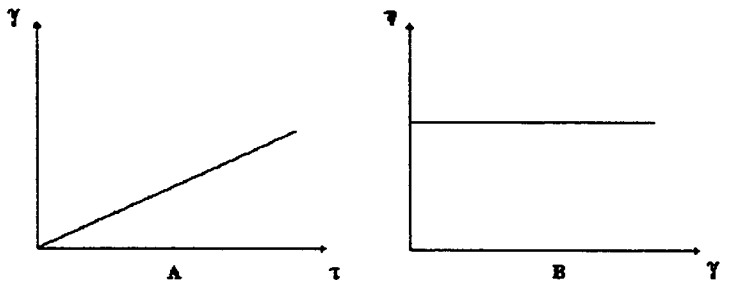
Além do comportamento mecânico, o reológico é determinante para que os objetos possam ser fabricados rapida e economicamente. Em quase todos os processos de fabricação, algum tipo de fluxo está envolvido. Assim, o entendimento do comportamento do fluido é imprescindível para determinar a formulação e os parâmetros dos processos, tais como, moldagem por injeção, por compressão, por sopro, por calandragem ou por extrusão[89,90].

O comportamento reológico também influencia nas propriedades mecânicas do produto final. Por exemplo, a orientação das moléculas tem efeito substancial nas propriedades mecânicas dos objetos moldados, que são influenciadas também, pelo tipo de fluxo utilizado no processo de fabricação[90].

Em geral, o comportamento reológico dos fluidos pode ser determinado, através da construção de um gráfico da viscosidade versus velocidade do fuso, a qual é proporcional à taxa de cisalhamento. O ângulo e a forma da curva resultante indicará o tipo e o grau do comportamento do escoamento[89].

O tipo de escoamento que Newton escolheu para alguns materiais é chamado de Newtoniano, podendo ser representado, graficamente, como mostrado na Figura 6-13. Nesta figura, o gráfico **A**, mostra que a relação entre a resistência ao cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento (γ) é uma reta, ou seja, existe uma proporcionalidade entre estas funções. O gráfico **B**, mostra que a viscosidade do fluido permanece constante com o aumento da taxa de cisalhamento[89].

FIGURA 6-13 - COMPORTAMENTO DOS FLUIDOS NEWTONIANOS



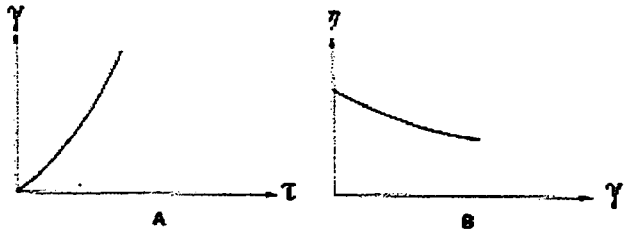
Na prática, isto significa que, em uma dada temperatura, a viscosidade de um fluido Newtoniano permanecerá constante, independentemente, do modelo do viscosímetro, do fuso e da velocidade utilizada na medição.

Um fluido não Newtoniano, pode ser definido como um fluido para o qual a relação τ/γ não é constante. Quando a taxa de cisalhamento varia, a resistência ao cisalhamento não varia proporcionalmente (ou até mesmo, na mesma direção). A viscosidade de tais fluidos, mudará com a variação da taxa de cisalhamento. Portanto, os parâmetros experimentais, como o modelo do viscosímetro, o fuso e a velocidade, têm efeito sobre a viscosidade de um fluido não Newtoniano. Por isso, a viscosidade medida é chamada de viscosidade aparente do fluido e é precisa, somente quando os parâmetros experimentais são fornecidos em conjunto. Esta é a classificação mais comum para polímeros, no estado fundido ou em solução.

Existem vários tipos de escoamento não Newtoniano, caracterizados pela maneira como a viscosidade muda, em resposta às variações na taxa de cisalhamento. Os tipos mais comuns serão ilustrados a seguir.

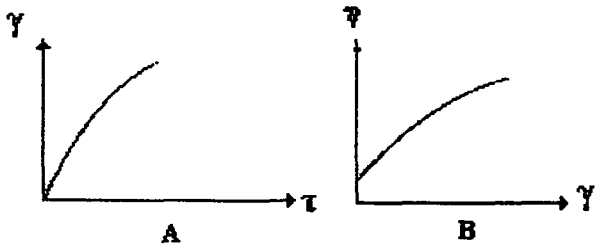
Pseudoplástico: este tipo de fluido apresentará viscosidade decrescente com o aumento da taxa de cisalhamento, conforme mostrado na Figura 6-14. Este tipo é, provavelmente, o mais comum dos tipos de fluidos não Newtonianos.

FIGURA 6-14 - CARACTERÍSTICAS DO ESCOAMENTO DE UM FLUIDO PSEUDOPLÁSTICO



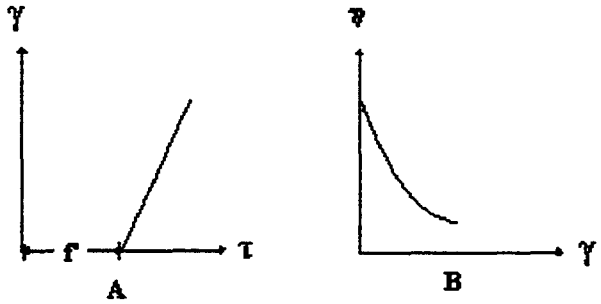
Dilatante: é um fluido que apresenta aumento na viscosidade com o aumento na taxa de cisalhamento (ver Figura 6-15). Apesar de mais raro, é freqüentemente observado em fluidos contendo altos níveis de sólidos defloculados.

FIGURA 6-15 - CARACTERÍSTICAS DO ESCOAMENTO DE UM FLUIDO DILATANTE



Plástico: este tipo de fluido se comporta como se fosse um sólido em condições estáticas. Não haverá movimento sem a aplicação de uma determinada força inicial (f') (ver Figura 6-16).

FIGURA 6-16 - CARACTERÍSTICAS DO ESCOAMENTO DE UM FLUIDO PLÁSTICO

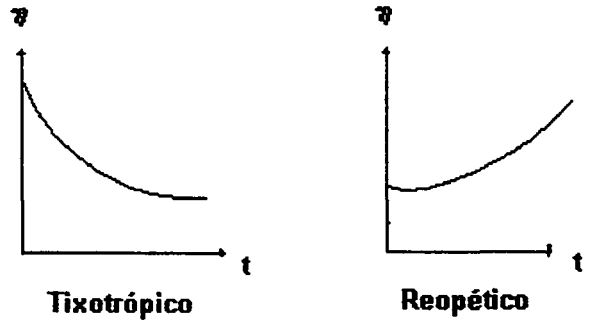


Outro tipo de classificação para os fluidos não Newtonianos é quando se considera o tempo como um parâmetro diferencial, sendo a taxa de cisalhamento constante. Nestas condições existem dois outros tipos de escoamento: o tixotrópico e o reopético.

Tixotrópico: é um fluido que apresenta um decréscimo na viscosidade com o tempo, enquanto sujeito à taxa de cisalhamento constante. Este comportamento é mostrado na Figura 6-17.

Reopético: a viscosidade do fluido aumenta com o tempo, enquanto sujeito a uma taxa de cisalhamento constante (ver Figura 6-17).

FIGURA 6-17 - CARACTERÍSTICAS DO ESCOAMENTO DE UM FLUIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO



Ambas, a tixotropia e a reopexia, podem ocorrer em combinação com quaisquer dos comportamentos dos fluidos discutidos anteriormente, ou somente em certas taxas de cisalhamento. Este parâmetro é extremamente variável. Enquanto alguns materiais atingem a sua viscosidade final em segundos, outros levam dias.

Primeiramente, foi avaliada a viscosidade das resinas puras. Para a poliéster, em particular, foi determinado um valor de 474 mPa.s, quando deveria estar na faixa de 250-350 mPa.s (dado fornecido pelo fabricante). Esta diferença pode ser indicativa da evaporação do diluente reativo (solvente, estireno) ou, do início do processo de autocatálise da resina. Em função disto, foi adicionado 10% (m/m) de estireno à massa de resina pura para regular a viscosidade. Este procedimento foi realizado tendo em vista que a viscosidade ótima para o processamento da composição de resina poliéster deve estar na faixa de 500-600 mPa.s. Com a adição de PU, a tendência é de um aumento na viscosidade global. Portanto, se a viscosidade não for corrigida, menos material reciclado poderá ser adicionado à matriz polimérica. Ainda há que se considerar que, caso o teor de solvente (agente de entrecruzamento ou diluente reativo) esteja muito baixo, isto pode prejudicar as propriedades finais da resina, devido à cura incompleta. Por isso, as composições para o estudo da reologia e elaboração dos corpos de prova para os testes mecânicos, térmicos, microscopia e difração de Raios-X, foram feitos com resina poliéster diluída com mais 10% (m/m) de monômero de estireno.

Por outro lado, a adição de excesso de monômero de estireno pode causar um abaixamento das propriedades da resina. Por isso, apesar do procedimento de adição do

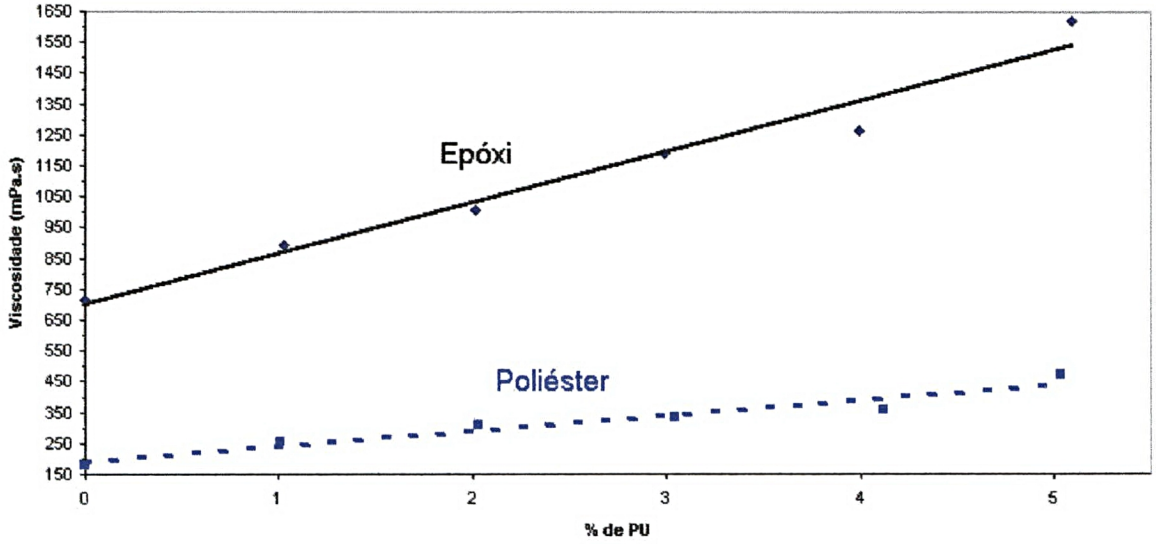
monômero ter sido feito através de pesagem, foi feito o acompanhamento do teor de sólidos (ver procedimento 5.3.3.7), para garantir a obtenção das boas propriedades da resina. A resina poliéster pura, apresentou teor de sólidos muito alto 69,5%, quando deveria estar entre 57 e 64%, confirmando a necessidade de adicionar o monômero. O teor de sólidos das composições poliméricas utilizadas está listado na Tabela 6-9. Este procedimento não foi feito para a resina epóxi, porque esta possui 100% de teor de sólidos.

As composições poliméricas, objeto deste estudo, foram preparadas conforme procedimento descrito na seção 5.3.4 e submetidas à avaliação reológica com quatro objetivos principais. Em primeiro lugar, é importante saber se e como o poliuretano reagido adicionado às resinas poliéster e epóxi, influencia a viscosidade das mesmas. Para isso, foram realizadas, com o auxílio do reômetro Brookfield (ver 5.3.5.3), medidas da viscosidade a 60 rpm e a 25 °C, para as resinas puras e para as composições, cuja concentração de poliuretano reagido variou entre 1 e 5% (m/m). Por inspeção do Gráfico 6-10, pode-se perceber que, com o aumento da concentração de poliuretano reagido, a viscosidade aumenta linearmente, para ambas as resinas. Isto considerando a boa correlação das retas com os dados, para a resina poliéster $R^2 = 0,937$ e para a epóxi $R^2 = 0,9668$.

TABELA 6-9 - TEOR DE SÓLIDOS DAS COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS DE POLIÉSTER

COMPOSIÇÃO	TEOR DE SÓLIDOS (%)
Poliéster + 10% monômero de estireno (STY)	59,5343
Poliéster + 10% STY + 1% PU reagido	60,4072
Poliéster + 10% STY + 2% PU reagido	61,5837
Poliéster + 10% STY + 3% PU reagido	62,1249
Poliéster + 10% STY + 4% PU reagido	63,8156
Poliéster + 10% STY + 5% PU reagido	64,7200

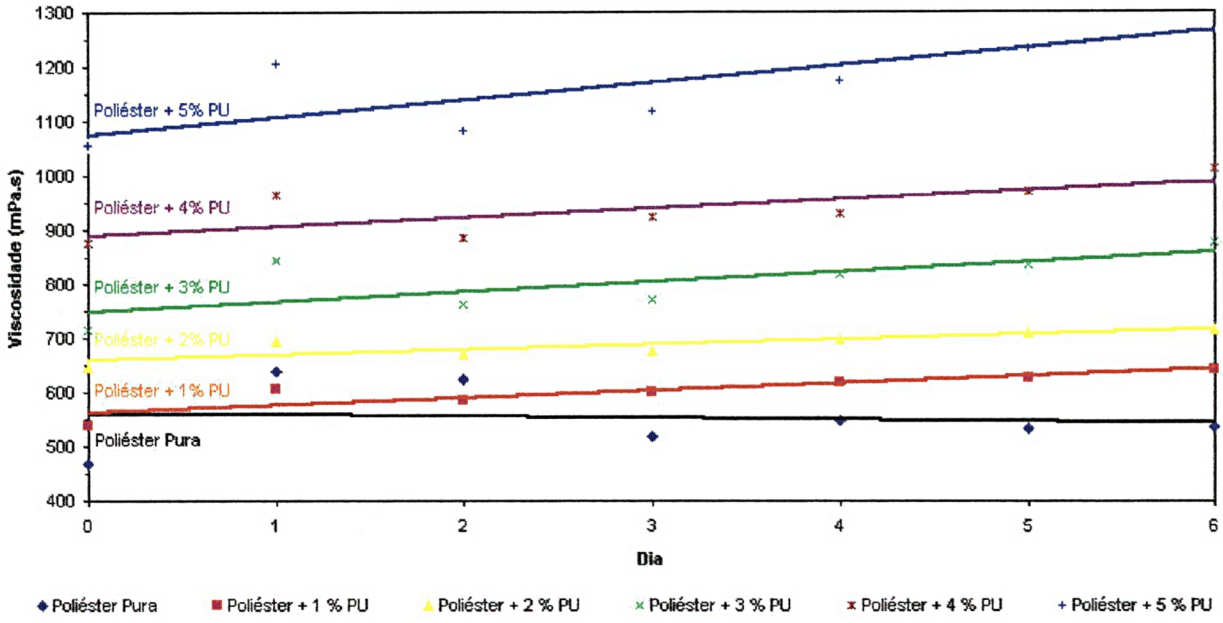
GRÁFICO 6-10 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DAS RESINAS EM FUNÇÃO DO TEOR DE PU REAGIDO ADICIONADO



NOTA: variação da viscosidade em função da concentração de PU reagido: resina poliéster mostrada na linha tracejada azul e epóxi na linha contínua preta.

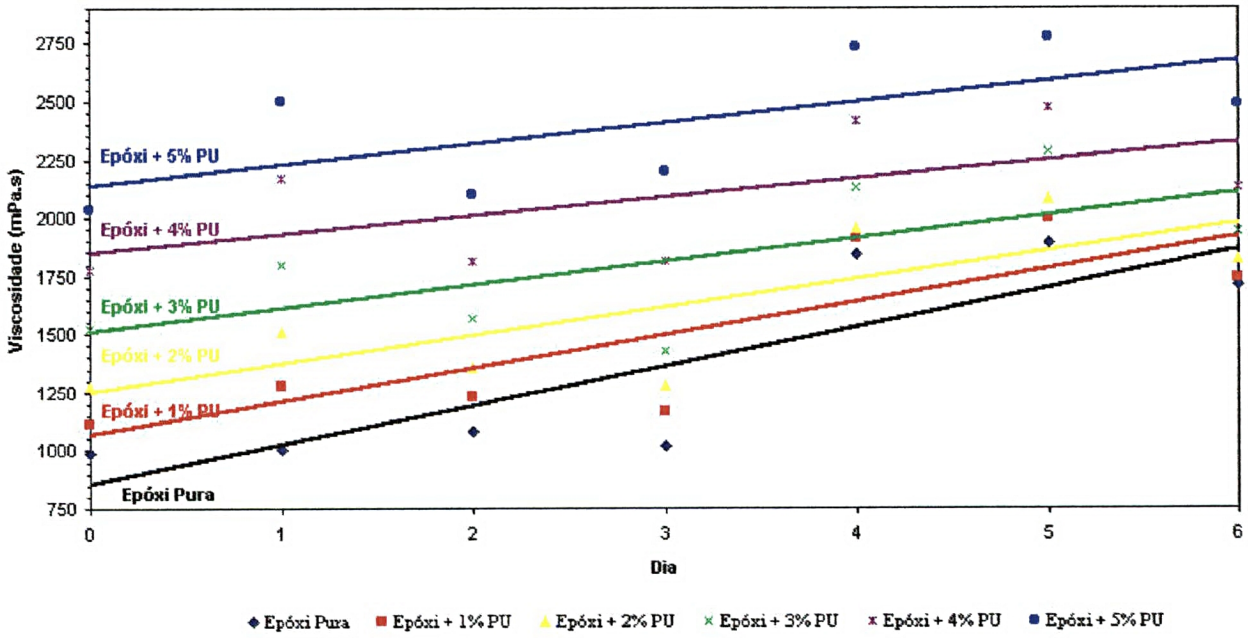
Em segundo lugar, é importante determinar se o PU reagido causa algum efeito catalítico, não esperado, sobre as resinas, em função do tempo. Para isso, foram feitas análises diárias da viscosidade das resinas e de suas composições com PU reagido (de 1% até 5% m/m) por 7 dias consecutivos. Essas análises, foram feitas com copo FORD nº 4 (ver 5.3.5.4), sem controle de temperatura (ver Gráfico 6-11 e Gráfico 6-12).

GRÁFICO 6-11 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DA RESINA POLIÉSTER E DE SUAS COMPOSIÇÕES COM PU REAGIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO



Considerando a resina poliéster (Gráfico 6-11), apesar de um maior efeito do tempo na viscosidade, para as composições com concentrações maiores de poliuretano reagido, pode-se considerar que não ocorreu efeito catalítico, ou de cura, em função da presença do poliuretano. Isto porque 20 dias após a preparação das amostras, tanto as composições, quanto a resina pura, mostraram-se sem condição de processamento e com sinais evidentes do início do processo de cura. Porém, não houve diferença, dentro do erro experimental, no tempo de gel, no intervalo de reação e no pico exotérmico das composições, em relação à resina pura, indicando que a adição de poliuretano não afeta o mecanismo de cura da resina poliéster. É importante ressaltar, que a cura desta resina ocorre segundo mecanismo via radicais livres. Porém, também pode ocorrer a catálise por mecanismo aniônico naturalmente, quando a mesma se encontra em ambiente, onde existem fumos ácidos, como o do laboratório onde foram realizados os ensaios. Isto provoca, conseqüentemente, um aumento pronunciado na viscosidade e reduz o prazo de validade da resina.

GRÁFICO 6-12 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DA RESINA EPÓXI E DE SUAS COMPOSIÇÕES COM PU REAGIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO

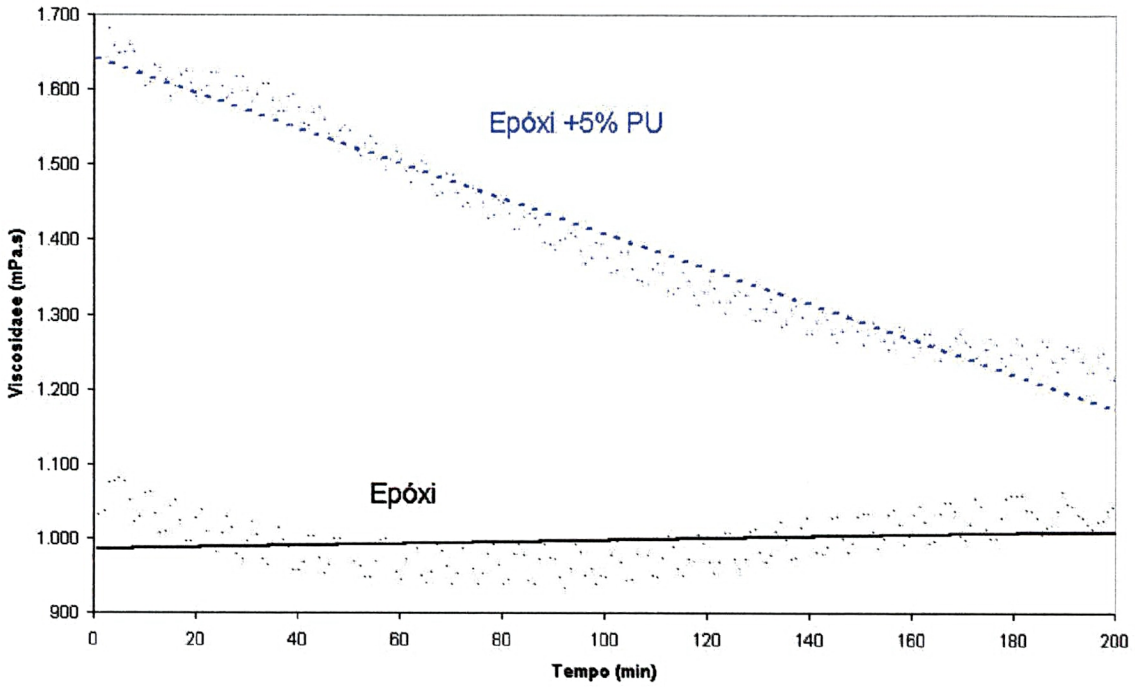


Com relação à resina epóxi (Gráfico 6-12), foi observado, igualmente, um aumento da viscosidade, em função do tempo. Este comportamento pode ser atribuído ao efeito da temperatura ambiente, nos dias em que os testes foram realizados, porque coincidentemente, os últimos dias foram os mais frios. Porém, um mês após a adição do poliuretano reagido, as composições epóxi, assim como a epóxi pura, ainda eram processáveis, não apresentando nenhum sinal de cura ou efeito catalítico sobre esta resina.

Como terceiro ponto, foi feita a análise do comportamento das resinas de modo a classificá-las como tixotrópicas, ou não (ver procedimento 5.3.5.2), com o auxílio do reômetro. Foram analisadas, desta forma, as resinas puras e com 5% (m/m) de PU reagido.

Observando o Gráfico 6-13, nota-se a tendência clara à diminuição da viscosidade com o tempo, da composição de epóxi com 5% de PU reagido, indicando comportamento tixotrópico para este material. Por outro lado, a epóxi pura apresentou uma inclinação na reta, muito suave, indicando um índice tixotrópico muito baixo, podendo-se considerar a resina epóxi pura, como não tixotrópica.

GRÁFICO 6-13 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DA RESINA EPÓXI E DE SUA COMPOSIÇÃO COM 5% DE PU REAGIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO

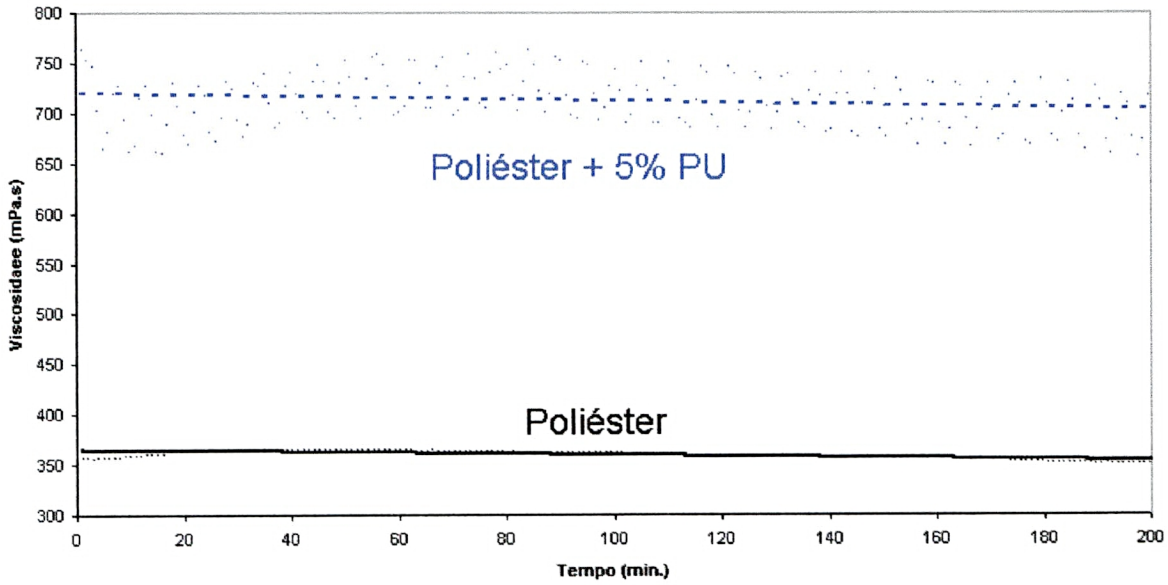


NOTA: linha preta contínua epóxi pura; tracejada azul composição com 5% (m/m) PU reagido. Temperatura (25 °C) e velocidade de rotação do fuso (50 rpm) constantes.

Seguindo o mesmo procedimento e avaliando os dados apresentados no Gráfico 6-14, para a resina poliéster pura, e sua composição com 5% (m/m) de PU reagido, pode-se observar, que as retas possuem uma pequena inclinação (quase nula), indicando um comportamento não tixotrópico, ou tixotrópico muito fraco, destes materiais.

Por fim, analisando a quarta abordagem que compõe o estudo reológico e considerando que a classificação dos fluidos não Newtonianos, é um importante parâmetro de processo, foram feitos experimentos, medindo a viscosidade e variando a taxa de cisalhamento, com o objetivo de avaliar e classificar as resinas e os materiais preparados. As leituras foram feitas de acordo com o procedimento descrito na seção 5.3.5.1

GRÁFICO 6-14 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DA RESINA POLIÉSTER E DE SUA COMPOSIÇÃO COM 5% DE PU REAGIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO



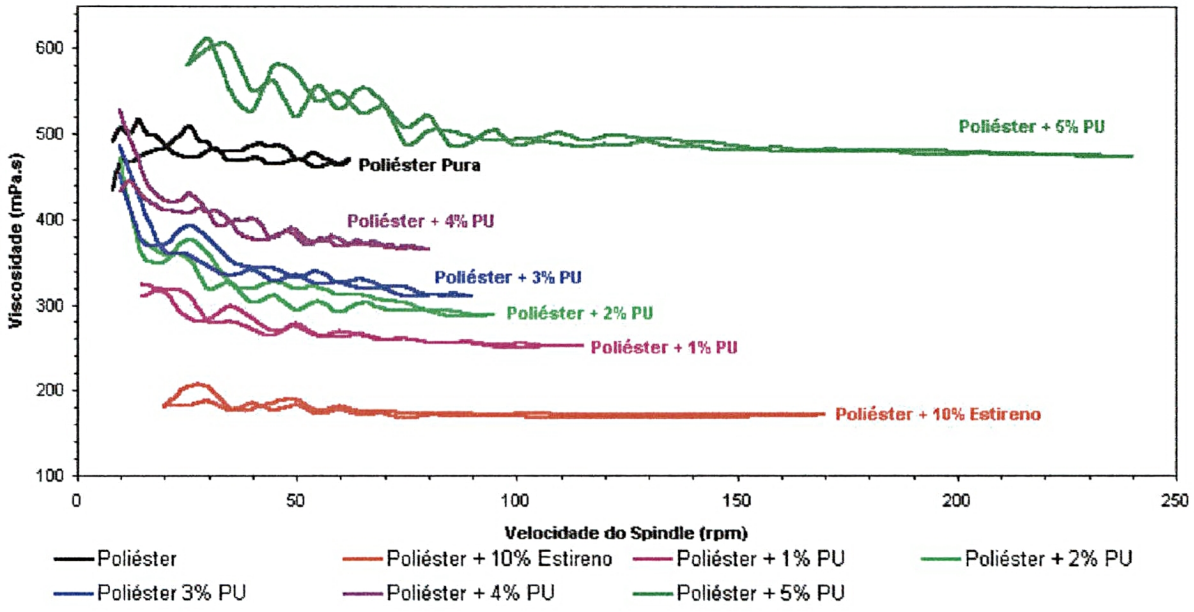
NOTA: linha preta contínua poliéster pura; tracejada azul composição com 5% (m/m) PU reagido. Temperatura (25 °C) e velocidade de rotação do fuso (50 rpm) constantes.

No Gráfico 6-15, observa-se, novamente, o aumento da viscosidade, com a adição de PU reagido, na resina poliéster, confirmando os dados do copo FORD nº 4 (ver Gráfico 6-11). As curvas, quando a velocidade de rotação aumentou e quando diminuiu, são coincidentes, apresentando a mesma tendência. Como o ângulo de

inclinação das curvas é muito suave, pode-se afirmar que essa resina e suas composições apresentam comportamento, praticamente, de fluido Newtoniano, ou não Newtoniano pseudoplástico fraco.

Analisando o Gráfico 6-16, cujas curvas refletem o comportamento da resina epóxi em função da força de cisalhamento, observa-se, novamente, o aumento da viscosidade com a adição de PU reagido, confirmando os dados do copo FORD nº 4 (Gráfico 6-12). Também, neste caso, foi observado que as curvas, com o aumento e posterior diminuição da velocidade de rotação, são praticamente coincidentes e apresentam a mesma tendência. Além disso, como o ângulo de inclinação das curvas é praticamente nulo, isto pode ser indicativo que essas resinas apresentam comportamento praticamente Newtoniano, ou Não Newtoniano pseudoplástico fraco, em relação à variação da força de cisalhamento.

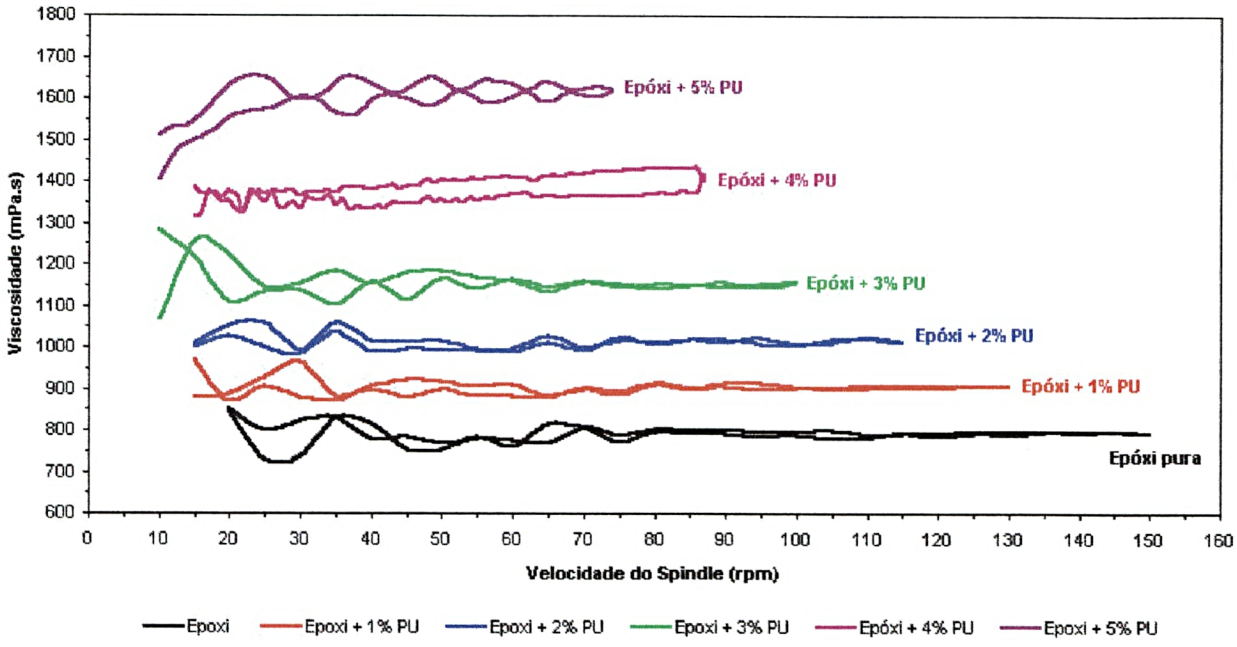
GRÁFICO 6-15 - VISCOSIDADE *VERSUS* VELOCIDADE DE ROTAÇÃO DO FUSO PARA A RESINA POLIÉSTER PURA E DE SUAS COMPOSIÇÕES



As flutuações apresentadas na leitura da viscosidade, para as velocidades mais baixas, podem ser atribuídas ao fato de que as resinas são polímeros e suas moléculas estão "enoveladas", causando variação na viscosidade. Já nas velocidades mais altas, as macromoléculas são forçadas a se alinhar, fluindo melhor e diminuindo as

flutuações nas leituras. Além disso, alguma flutuação é esperada neste tipo de análise, devido à interferência dos sólidos particulados do poliuretano, presentes nas composições.

GRÁFICO 6-16 - VISCOSIDADE *VERSUS* VELOCIDADE DE ROTAÇÃO DO FUSO PARA A RESINA EPÓXI PURA E DE SUAS COMPOSIÇÕES



6.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades dos produtos confeccionados a partir de um determinado polímero são muito complexas. Elas dependem não somente do material com que o produto é feito, mas também, e principalmente, da forma e do seu entorno, além dos parâmetros de processamento. As correlações entre estas variáveis ainda não são totalmente entendidas[74].

As propriedades mecânicas de um produto são parâmetros característicos do comportamento mecânico e de falha, nas condições de uso. Estes parâmetros são utilizados nos projetos destes materiais com vistas à evitar a sua falha em determinada aplicação, principalmente quando da utilização como elementos estruturais[74].

Em sistemas bi-componente, em geral, os constituintes têm funções diferentes: um suporta a carga aplicada, enquanto o outro a distribui. Porém, como no caso em

estudo, os materiais analisados têm propriedades muito similares quanto à dureza e à resistência ao impacto, espera-se que estas duas propriedades, sejam pouco afetadas pela adição do poliuretano reagido[74].

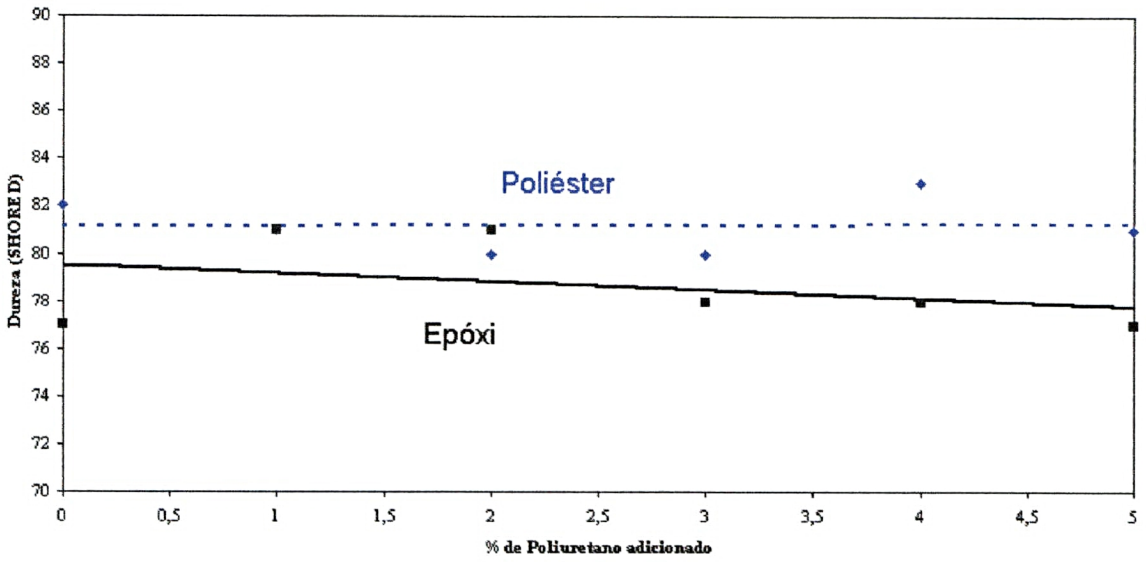
Utilizando as composições poliméricas já preparadas, foram confeccionados corpos de prova de acordo com o procedimento descrito na seção 5.3.4.1 e, para a avaliação do desempenho mecânico das resinas e das suas composições, foram determinadas as seguintes propriedades mecânicas: dureza, resistência ao impacto, alongamento, módulo de elasticidade, resistência à tração e à flexão e módulo de flexão, seguindo os procedimentos descritos na seção 5.3.6.

A dureza das composições e das resinas puras foi determinada seguindo o procedimento descrito na seção 5.3.6.1 e os resultados estão mostrados no Gráfico 6-17. Observando a figura, é possível perceber que a inclinação das retas é mínima, tanto para as composições com poliéster, quanto para as com epóxi, indicando que a dureza das resinas puras, permanece praticamente constante com a adição do poliuretano reagido. Como esperado as resinas, bem como suas composições, apresentaram dureza na faixa dos materiais rígidos, visto que os materiais originais também são rígidos.

Os resultados da resistência ao impacto, mostrados no Gráfico 6-18, indicam uma tendência à diminuição da resistência ao impacto, para as composições com a resina epóxi, porém esta não é significativa, considerando a faixa de resistência desses materiais, enquanto as composições com poliéster indicam que não houve variação nesta propriedade. As resinas puras, bem como suas composições apresentaram baixa resistência ao impacto, caracterizando materiais frágeis.

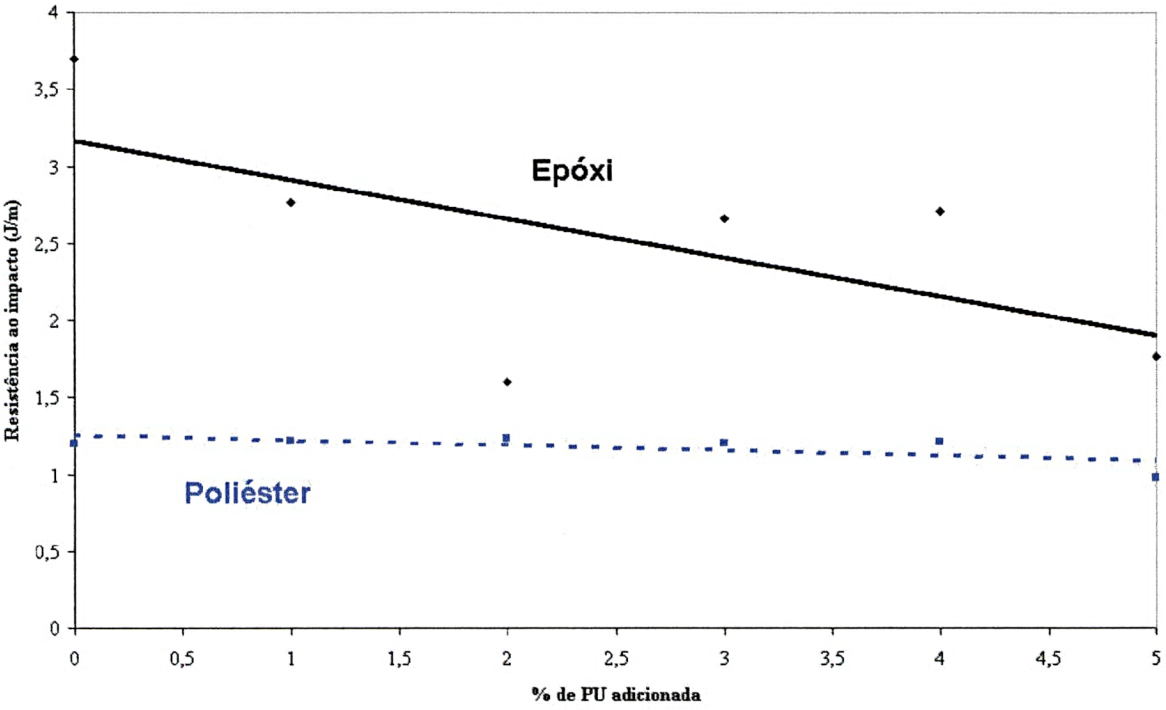
Os materiais estudados são rígidos, frágeis e contêm alto teor de ligações cruzadas portanto, não apresentam escoamento como os elastômeros. O comportamento típico está representado no gráfico tensão *versus* deformação (Gráfico 6-19). O alongamento máximo é coincidente com o alongamento na ruptura e com o alongamento na força máxima e, pela mesma razão, a força máxima coincide com a força de ruptura.

GRÁFICO 6-17 - DUREZA DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES



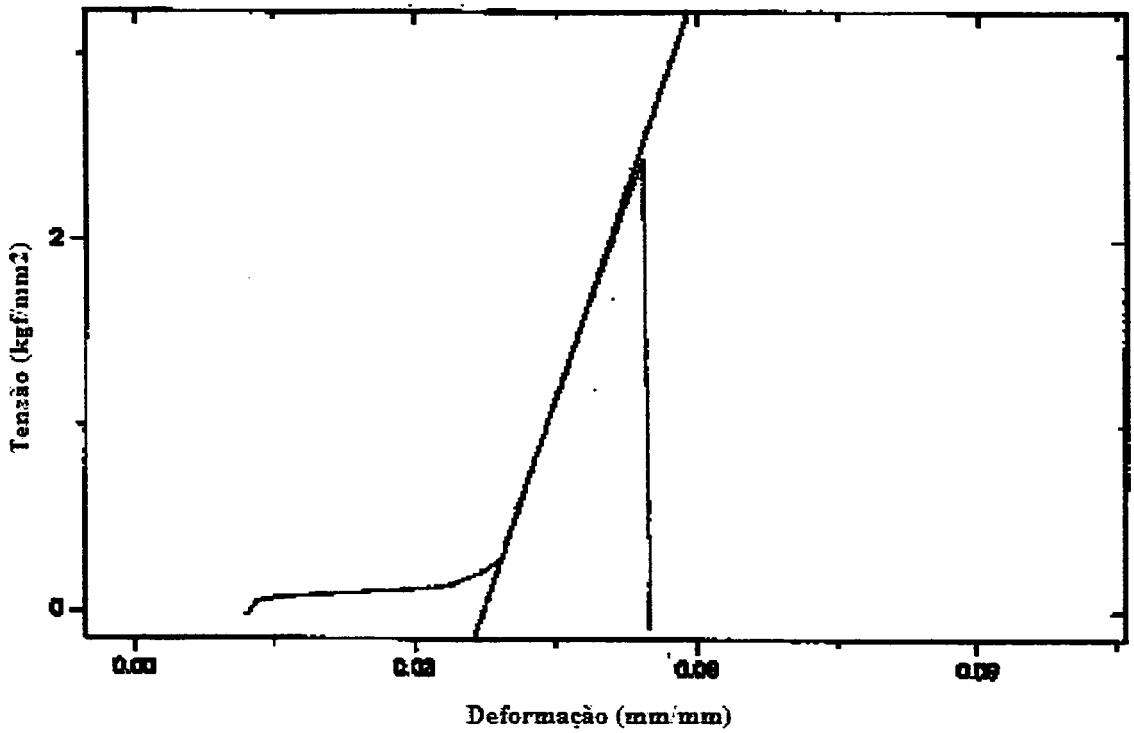
NOTA: variação da dureza em função da concentração de PU reagido: resina poliéster mostrada na linha tracejada azul e epóxi na linha contínua preta.

GRÁFICO 6-18 - RESISTÊNCIA AO IMPACTO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES



NOTA: variação da resistência ao impacto em função da concentração de PU reagido: resina poliéster mostrada na linha tracejada azul e epóxi na linha contínua preta.

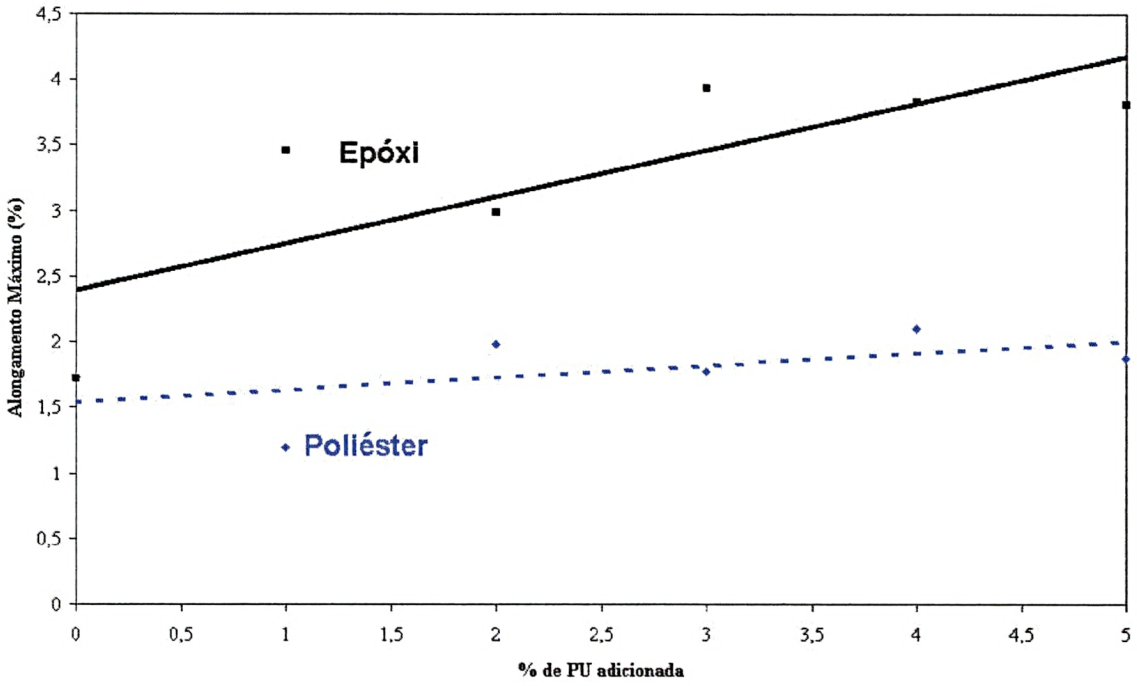
GRÁFICO 6-19 - TENSÃO *VERSUS* DEFORMAÇÃO (GRÁFICO TÍPICO)



NOTA: gráfico da tensão *versus* deformação obtido na máquina INSTRON, de composição de poliéster com 3% PU sob tração. O comportamento mostrado neste gráfico é o comportamento típico para a resina poliéster e suas composições, bem como para a epóxi e suas composições sob tração ou sob flexão.

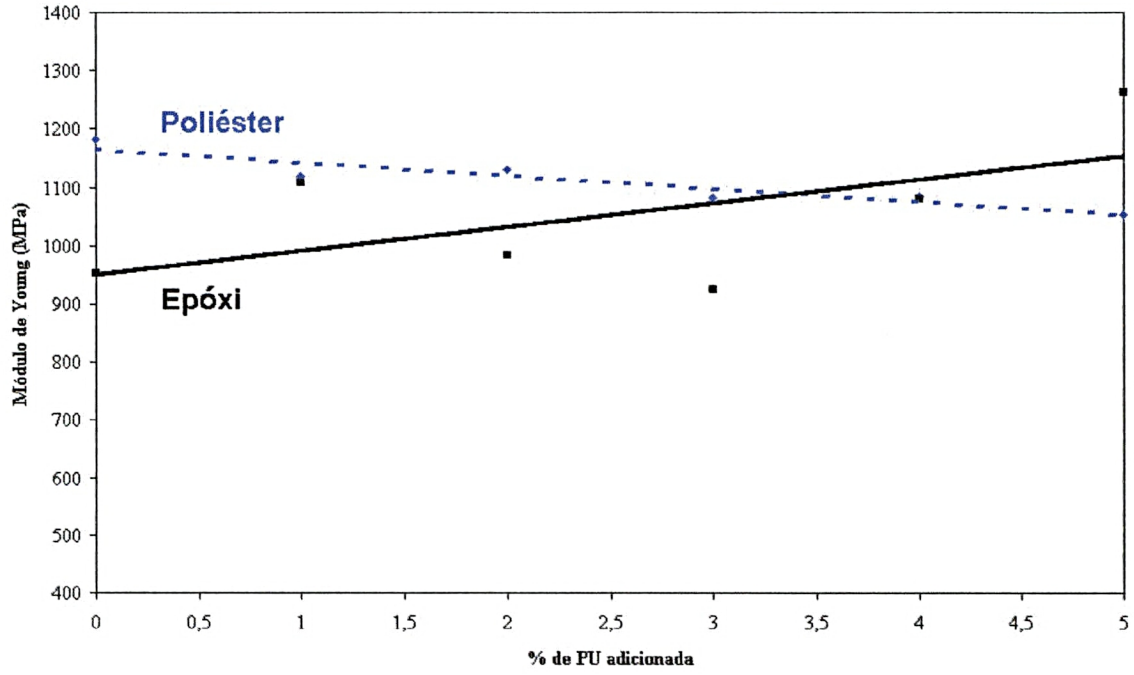
O comportamento das propriedades destes materiais sob tração são apresentados nos Gráficos 6-20 a 6-23. No Gráfico 6-20, pode ser observado que o alongamento máximo das composições com epóxi, tende a aumentar com a adição do poliuretano reagido. Já nas com poliéster, o alongamento máximo tende a permanecer constante. Por outro lado, o módulo de elasticidade sob tração (ver Gráfico 6-21) aumenta com a adição de poliuretano reagido, nas composições com epóxi e diminui levemente, nas com poliéster. A resistência máxima à tração, aumenta para as composições com ambas as resinas, conforme mostrado no Gráfico 6-22, sendo o efeito mais acentuado na epóxi. O mesmo comportamento foi observado para a força máxima na tração, conforme pode ser visto no Gráfico 6-23.

GRÁFICO 6-20 - ALONGAMENTO MÁXIMO SOB TRAÇÃO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES



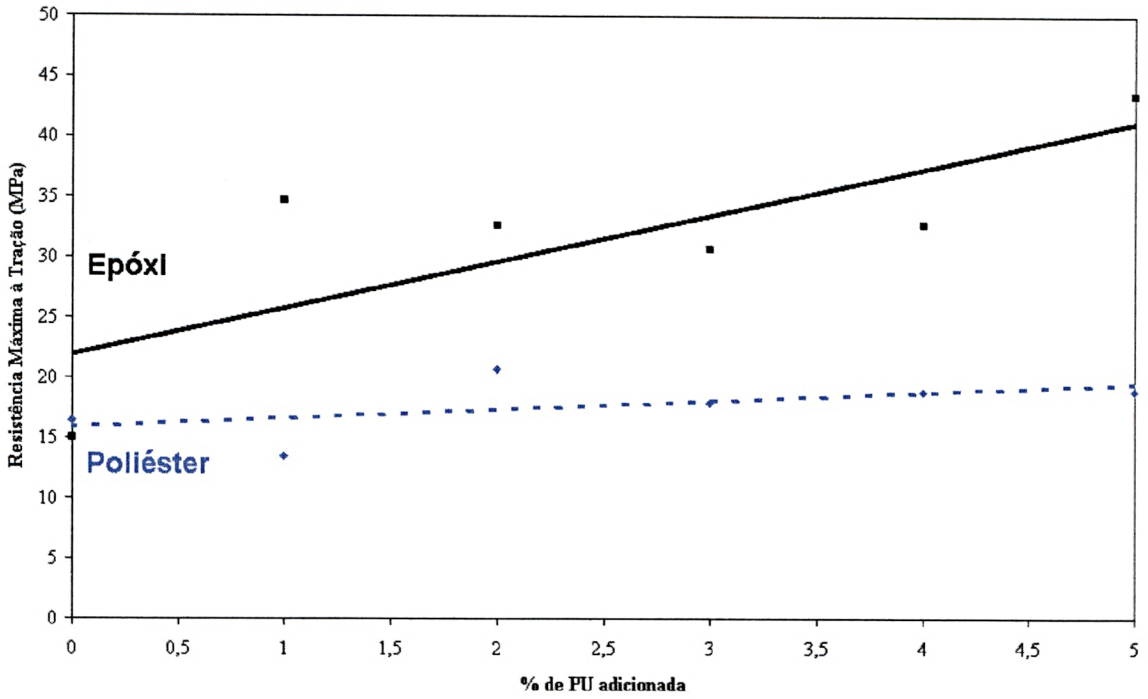
NOTA: variação do alongamento máximo sob tração em função da concentração de PU reagido: resina poliéster mostrada na linha tracejada azul e epóxi na linha contínua preta.

GRÁFICO 6-21 - MÓDULO DE ELASTICIDADE SOB TRAÇÃO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES



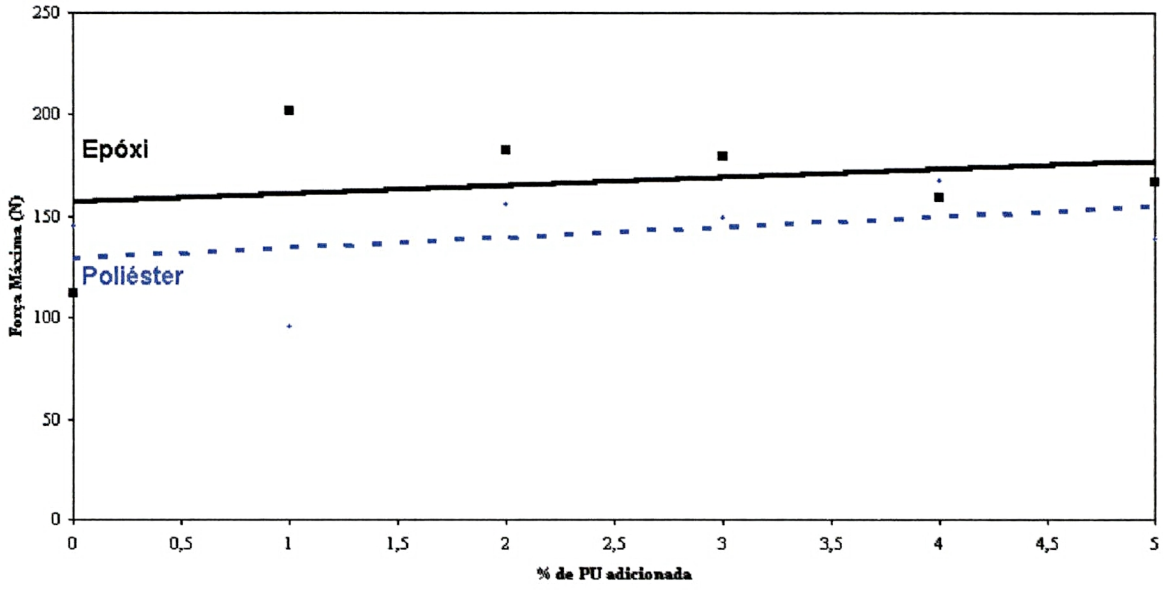
NOTA: variação do módulo de elasticidade sob tração em função da concentração de PU reagido: resina poliéster mostrada na linha tracejada azul e epóxi na linha contínua preta.

GRÁFICO 6-22 - RESISTÊNCIA MÁXIMA À TRAÇÃO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES



NOTA: variação da resistência máxima à tração em função da concentração de PU reagido: resina poliéster mostrada na linha tracejada azul e epóxi na linha contínua preta.

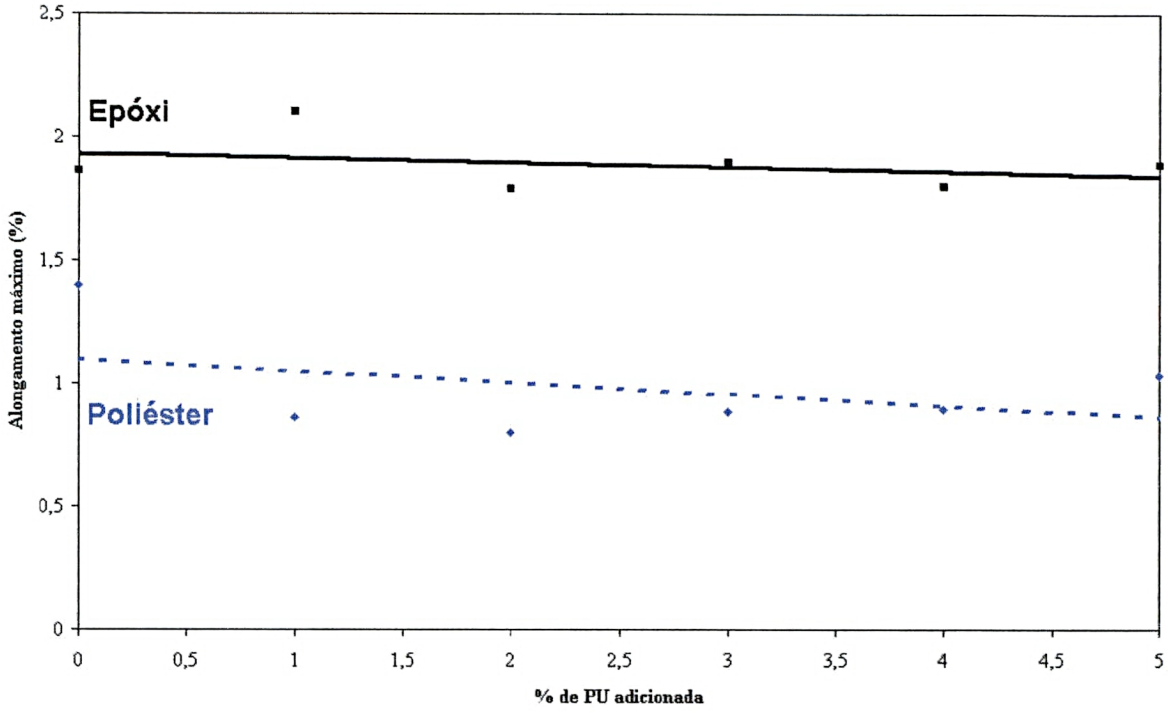
GRÁFICO 6-23 - FORÇA MÁXIMA NA TRAÇÃO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES



NOTA: variação da força máxima na tração em função da concentração de PU reagido: resina poliéster mostrada na linha tracejada azul e epóxi na linha contínua preta.

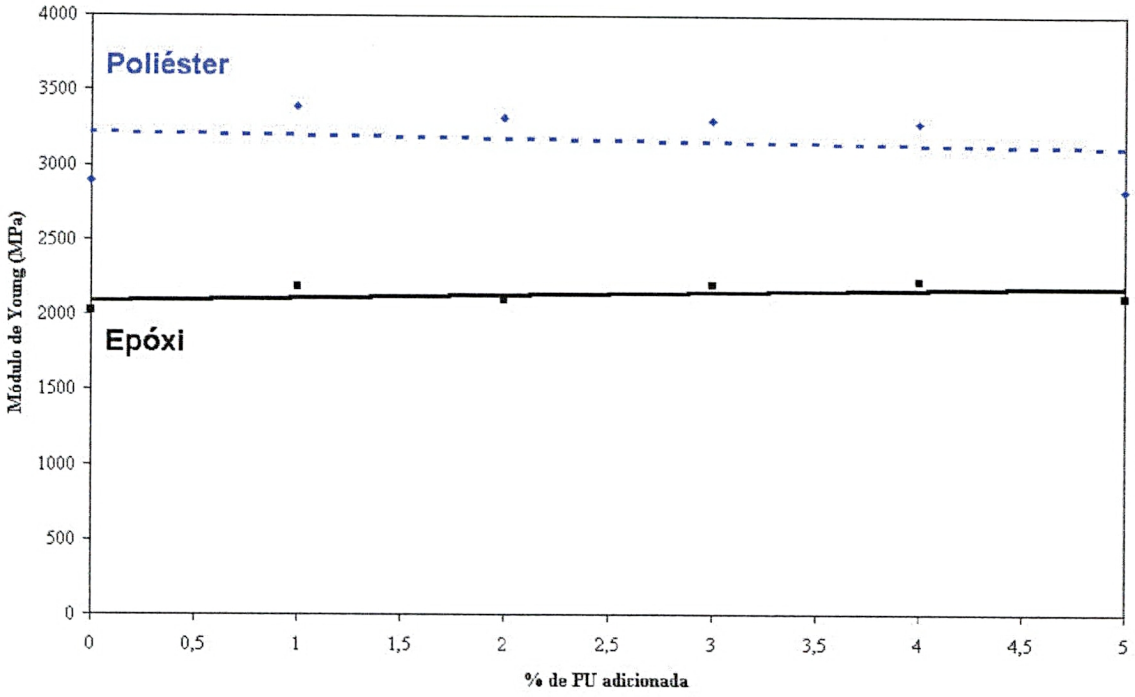
As propriedades destes materiais sob flexão são apresentadas nos Gráficos 6-24 a 6-27. No Gráfico 6-24, pode ser observado que o alongamento máximo sob flexão diminuiu para as composições com ambas as resinas. Por outro lado, o módulo de flexão (Gráfico 6-25), aumenta com a adição de poliuretano reagido nas composições com epóxi, e diminui nas com poliéster. A resistência máxima à flexão diminui para as composições com ambas as resinas, conforme mostrado no Gráfico 6-26, sendo o efeito mais acentuado na epóxi. A força máxima na flexão mostrou o mesmo perfil, diminuiu para as composições com ambas as resinas (Gráfico 6-27).

GRÁFICO 6-24 - ALONGAMENTO MÁXIMO NA FLEXÃO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES



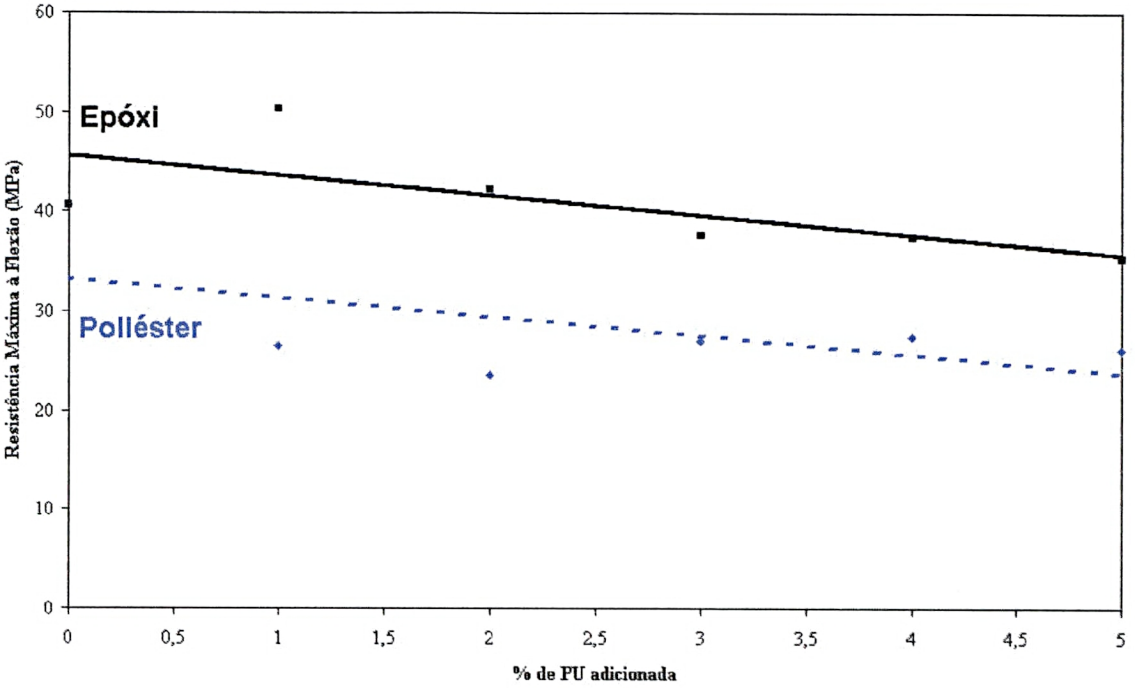
NOTA: variação do alongamento máximo sob flexão em função da concentração de PU reagido: resina poliéster mostrada na linha tracejada azul e epóxi na linha contínua preta.

GRÁFICO 6-25 - MÓDULO DE FLEXÃO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES



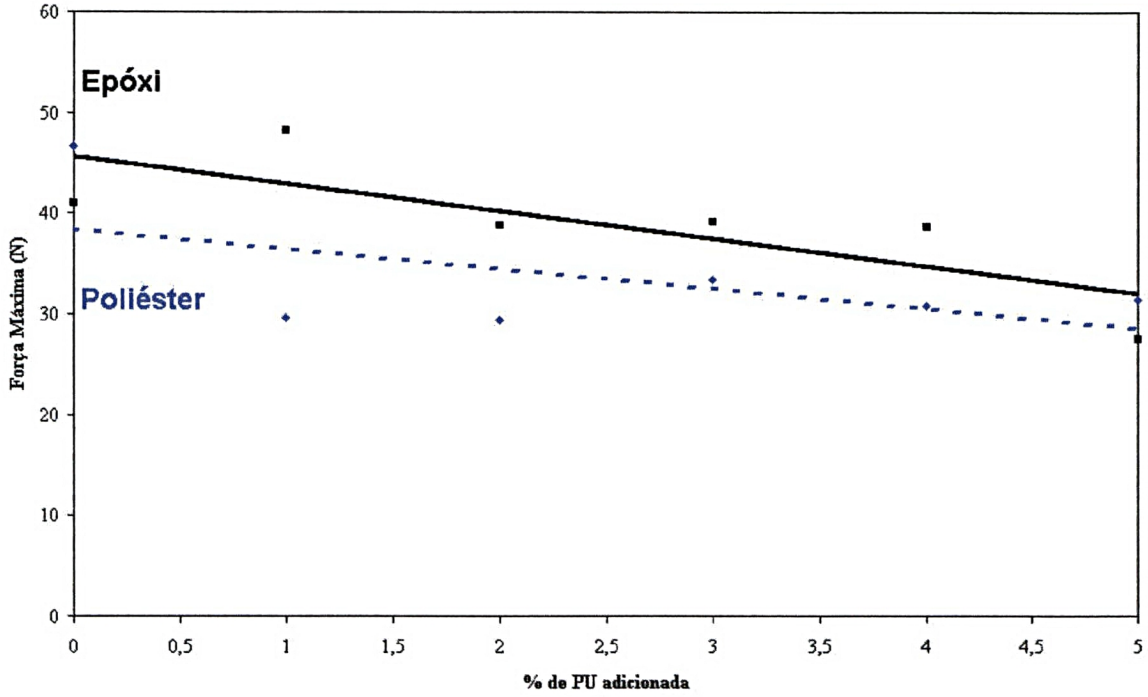
NOTA: variação do módulo de flexão em função da concentração de PU reagido: resina poliéster mostrada na linha tracejada azul e epóxi na linha contínua preta.

GRÁFICO 6-26 - RESISTÊNCIA MÁXIMA À FLEXÃO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES



NOTA: variação da resistência máxima à flexão em função da concentração de PU reagido: resina poliéster mostrada na linha tracejada azul e epóxi na linha contínua preta.

GRÁFICO 6-27 - FORÇA MÁXIMA NA FLEXÃO DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES



NOTA: variação da força máxima na flexão em função da concentração de PU reagido: resina poliéster mostrada na linha tracejada azul e epóxi na linha contínua preta.

Analisando os resultados das propriedades mecânicas apresentadas até o momento, pode-se considerar três abordagens relevantes: a comparação das duas resinas entre si, a avaliação do efeito da incorporação do poliuretano reagido nas matrizes poliméricas e o comportamento frente à carga aplicada na tração e na flexão.

Considerando-se o primeiro aspecto, foi observado que, de maneira geral, as propriedades da epóxi são superiores às da poliéster, tanto sob tração, quanto sob flexão. Este comportamento não foi observado somente para os módulos de elasticidade.

Ao analisar o efeito da incorporação do poliuretano reagido às resinas, pode ser observado que o PU influencia mais pronunciadamente as propriedades da epóxi do que as da poliéster, tanto sob tração, quanto sob flexão. Estes dados permitem sugerir que as resinas incorporam o poliuretano reagido de maneira diferente.

Comparando os efeitos das forças de tração e de flexão, quando o material foi submetido à tração, foi observado um aumento em todas as propriedades para a epóxi. Em princípio, seria esperada uma diminuição no módulo de elasticidade por causa do

aumento no alongamento, mas, nesse caso, aparentemente, o aumento da força máxima parece ter suplantado o efeito do aumento do alongamento, causando o aumento no módulo de elasticidade, o que não aconteceu com a poliéster. Neste caso, o PU parece estar contribuindo para a obtenção de um material mais resistente, com maior plasticidade. Considerando as propriedades sob flexão apresentadas, foi observada uma tendência oposta à obtida sob tração, conforme esperado.

As propriedades obtidas para as resinas puras, estão abaixo do indicado pelos fabricantes, isto ocorreu, provavelmente em função de diferenças nos procedimentos e nos corpos de prova utilizados. Entretanto, esta diferença não invalida as comparações feitas neste trabalho.

A adição do poliuretano reagido afetou pouco as propriedades das resinas devido à baixa porcentagem adicionada, esta quantidade foi limitada pelo aumento da viscosidade em função da adição do poliuretano, para que as composições possam ser processadas e aplicadas em determinados fins.

As propriedades mecânicas da espuma não foram testadas, porque estas não poderiam ser utilizadas na tentativa de prever as propriedades obtidas nas composições, visto que são muito influenciadas pela estrutura celular, a qual foi destruída pelo processo de micronização.

6.5 ANÁLISE TÉRMICA

6.5.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) constitui técnica importante e adequada para a determinação da temperatura de transição vítrea (Tg) dos polímeros, de maneira geral. Porém, a escolha de parâmetros adequados para a realização do ensaio é determinante para se conseguir reprodutibilidade e confiabilidade nos resultados[93].

As variações na temperatura de transição vítrea (Tg) são, freqüentemente, associadas às modificações na estrutura ou nas interações intra ou intermoleculares,

assim como modificações na quantidade relativa entre as fases que compõem um sistema e suas interações[129].

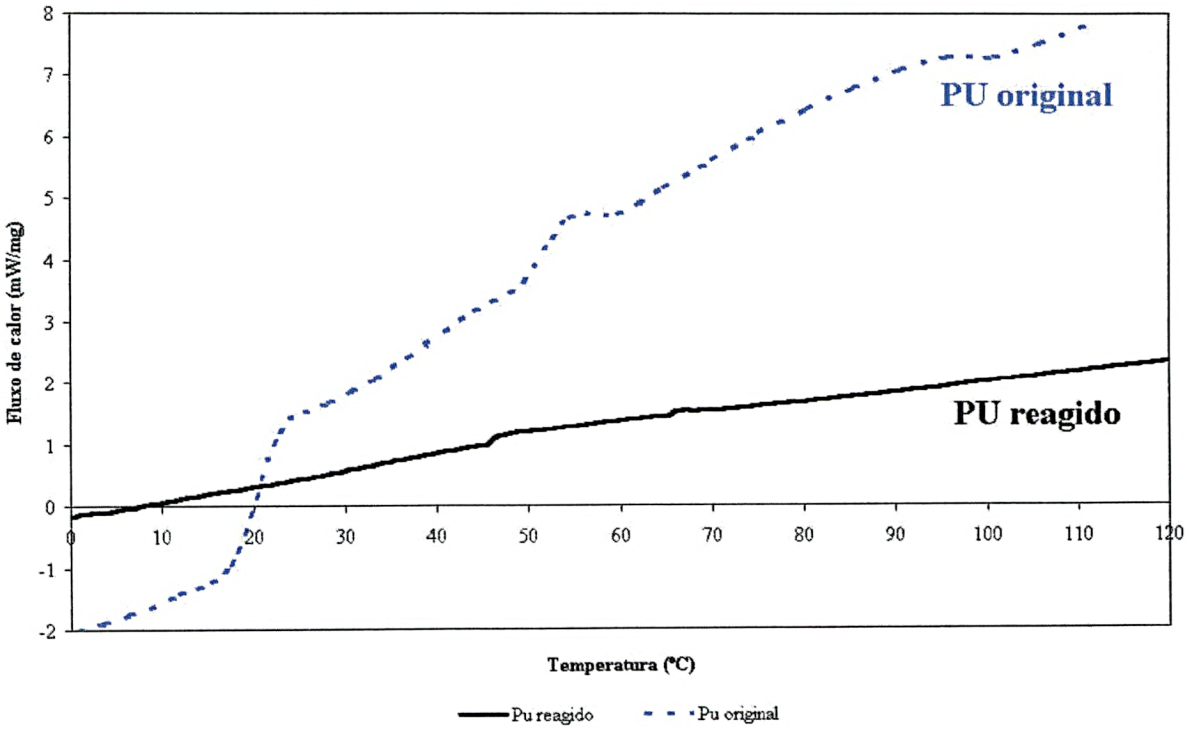
Freqüentemente, os poliuretanos são considerados como copolímeros em bloco, ou segmentado, constituídos de um segmento flexível, correspondente ao poliol e de um segmento rígido, correspondente ao diisocianato, em conjunto com o extensor de cadeia. Assim, espera-se, pelo menos, duas temperaturas de transição vítrea para a espuma em questão, muito embora a transição vítrea do segmento rígido seja de difícil visualização[1,5,8].

Foram observadas duas transições vítreas na espuma original: a primeira em 20,2 °C, provavelmente associada ao segmento flexível, e a segunda em 101 °C, provavelmente associada ao segmento rígido, como mostrado no Gráfico 6-28. Estes valores estão dentro do esperado para espumas rígidas e em conformidade com os dados do fabricante. A calorimetria diferencial de varredura do poliuretano reagido apresentou uma única transição vítrea em 46,14 °C (ver Gráfico 6-28). Como o deslocamento da transição vítrea de aproximadamente 100 °C até 46 °C, deve ser pouco provável, então aparentemente, houve um deslocamento da transição vítrea do segmento flexível. Este aumento de aproximadamente 26 °C, pode ser indicativo de aumento da rigidez da cadeia, e/ou das interações intra e/ou intermoleculares. Conforme abordado anteriormente, as ligações que devem estar sendo quebradas primeiro, por ocasião da hidrólise alcalina parcial, são as do tipo alofanato e biureto, as quais promovem pontos de ramificação e entrecruzamento. A quebra dessas ligações permite uma maior aproximação das moléculas, aumentando as interações. Além disso, após atingido o equilíbrio da reação de hidrólise, deve ocorrer a formação dos produtos as com ligações mais estáveis do tipo uréia, que podem formar duas ligações hidrogênio, enquanto que a uretano apenas uma, aumentando a aproximação entre as cadeias macromoleculares. Estes fatores podem justificar o deslocamento e o aumento da temperatura de transição vítrea do poliuretano reagido, em relação ao original. A

[129] SCHNEIDER, N. S. et al Thermal Transition Behavior of Polyurethanes based on Toluene Diisocyanate. **Macromolecules**, v. 8, n. 1, p. 62-67, jan-fev. 1975.

temperatura de transição vítrea do segmento rígido não foi visualizada para o poliuretano reagido[113,130,131,132,133,134,135].

GRÁFICO 6-28 - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA DO PU ORIGINAL E DO REAGIDO



A ligação hidrogênio é a ligação química secundária mais forte, com energia estimada de aproximadamente 20-50 kJ/mol. Os poliuretanos são extensivamente ligados por ligação hidrogênio, a qual envolve o grupo N-H como doador de próton e a carbonila da ligação uretano e/ou a carbonila de éster (em poliésteruretano), e/ou o

[130] LIN, C. L.; et al Multinuclear Solid-State NMR, DSC, and Conductivity Studies of Solid Polymer Electrolytes Based on Polyurethane/Poly(dimethylsiloxane) Segmented Copolymers. **Macromolecules,** ASAP, 2002.

[131] CHEN, T. K.; SHIEH, T. S.; CHUI, J. Y. Studies on the First DSC Endotherm of Polyurethane Hard Segment Based on 4, 4'-Diphenylmethane Diisocyanate and 1,4-Butanediol. **Macromolecules**, v. 31, p. 1312-1320, 1998.

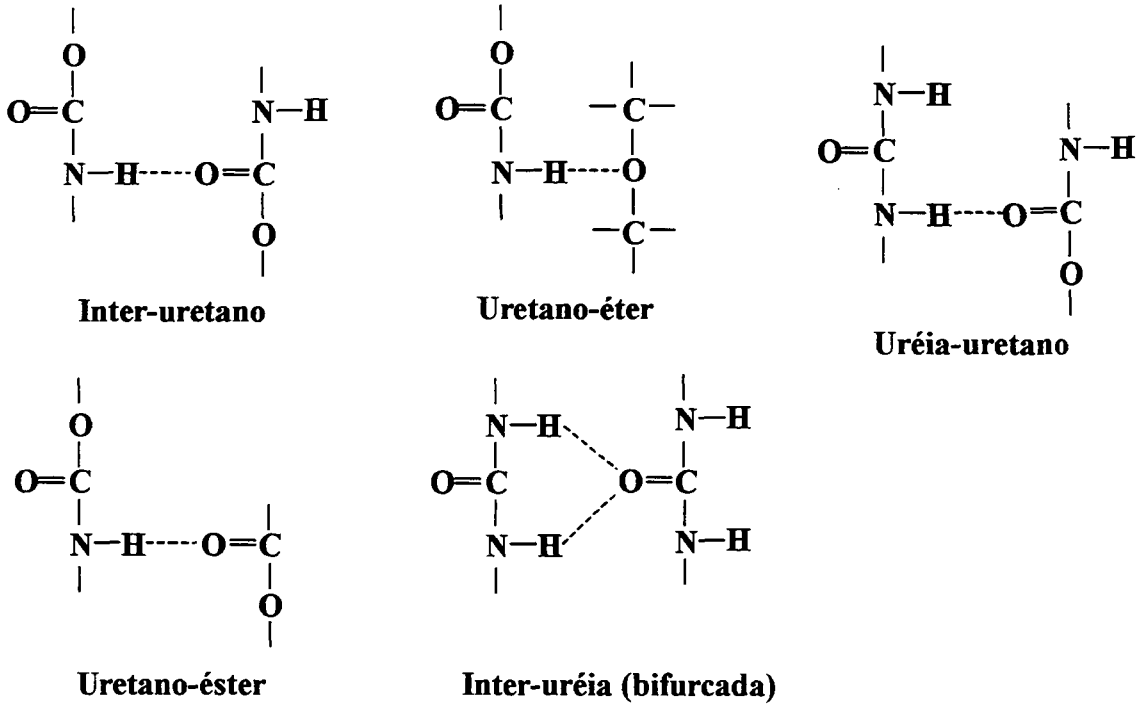
[132] CHEN, T. K.; CHUI, J. Y.; SHIEH, T. S. Glass Transition Behaviors of a Polyurethane Hard Segment based on 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethane and 1,4-Butanediol and the Calculation of Microdomain Composition. **Macromolecules**, v. 30, p. 5068-5074, 1997.

[133] YEGAMCH, H.; et al Synthesis and properties of novel thermoplastic poly(urethane-imide)s. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 2207-2211, 2000.

[134] VELANKAR, S.; COOPER, S. L. Microphase Separation and Rheological Properties of Polyurethane Melts. 1. Effect of Block Length. **Macromolecules**, v. 31, n. 26, p. 9181-9192, 1998.

oxigênio do éter (em poliéteruretano), como aceptor de próton. As principais interações hidrogênio nos poliuretanos e nos poliuretanouréias estão ilustradas na Figura 6-18[8,114,136].

FIGURA 6-18 - LIGAÇÃO HIDROGÊNIO EM POLIURETANOS E EM POLIURETANOURÉIAS



NOTA: ligação hidrogênio indicada pelas linhas pontilhadas.

O efeito das ligações hidrogênio nas propriedades mecânicas e térmicas de um poliuretano é freqüentemente usado para explicar várias anomalias ou melhorias nas propriedades. Porém, é difícil isolar esse efeito dos da estrutura química e física. Alguns estudos concluíram, que a mobilidade molecular não é controlada pelas ligações hidrogênio. Ao contrário, acredita-se que um rápido aumento na mobilidade molecular, seguida da transição vítrea, promove a dissociação das ligações hidrogênio[1,8].

[135] JIMENEZ, G.; et al Effect of the segment on the fatigue behavior of segmented polyurethanes. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 2039-2050, 2000.

[136] LEE, B. S.; et al Structure and Thermomechanical Properties of Polyurethane Block Copolymers with Shape Memory Effect. **Macromolecules**, v. 34, p. 6431-6437, 2001.

Embora aparentemente exista uma Tg em 55 °C, para o poliuretano original, e em 66 °C, para o poliuretano reagido, essas transições não devem ser consideradas como transições vítreas ou de 2ª ordem, visto que não há mudança no poder calorífico após estas transições. Estas podem ser atribuídas aos outros processos de relaxação moleculares. Este tipo de transição tem sido freqüentemente associada à maior mobilidade molecular devido à quebra das ligações hidrogênio[137].

Geralmente, a visualização da Tg de materiais reticulados é mais difícil, tendo em vista que esta é menos intensa. Em alguns casos não é possível observá-la, principalmente em sistemas rígidos, como as resinas e o poliuretano, estudados neste trabalho. A determinação experimental dos valores das Tgs das resinas puras e suas composições, foi feita segundo o procedimento descrito na seção 5.3.8.1 e os resultados são apresentados na Tabela 6-10, sendo que o valor numérico, foi obtido através da primeira derivada. Este procedimento foi adotado tendo em vista as dificuldades encontradas para a visualização do valor da Tg, diretamente no gráfico de calorimetria diferencial de varredura.

As análises das resinas puras revelaram que os valores de Tg estão de acordo com os indicados pelos fabricantes, por isso, os parâmetros adotados foram considerados adequados para esta determinação[65,66].

Nas composições de poliéster com poliuretano reagido, observa-se na Tabela 6-10 e nos Gráficos 6-29 e 6-30, uma redução na temperatura de transição vítrea, de 105 °C até 85 °C, das composições em relação à resina pura, assim como o desaparecimento da transição vítrea em 46 °C do poliuretano reagido. Isto é indicativo de uma forte interação entre a resina de poliéster e o poliuretano. O mesmo efeito pode ser observado nos Gráficos 6-29 e 6-31, para as composições com a resina epóxi, porém com maior intensidade, pois houve deslocamento desde 104 °C até 65 °C. Portanto, as interações do poliuretano com a epóxi, aparentemente, são muito mais intensas do que as com a poliéster. Além desta diferença de aproximadamente 40 °C, há que se

[137] SEYMOUR, R. W.; COOPER, S. L. Thermal Analysis of Polyurethane Block Polymers. **Macromolecules**, v. 6, n. 1, p. 48-53, Jan.-Feb. 1973.

considerar que esta alteração, ocorre mesmo para baixas concentrações de poliuretano (1%) sendo que o aumento do teor de poliuretano dentro da matriz epóxi, praticamente não altera o valor da Tg. Aparentemente, há formação de um novo material com transição vítrea diferente dos componentes, em separado. Por outro lado, o deslocamento da transição vítrea nas composições com poliéster, aparentemente aumenta com a quantidade de poliuretano adicionada. Isto é indicativo de que a presença do poliuretano interage com a poliéster, mas parece não ter reagido com a mesma[138].

O comportamento apresentado pela Tg das composições indica que se o poliuretano reagido, não fosse reticulado, ele seria solúvel nas resinas.

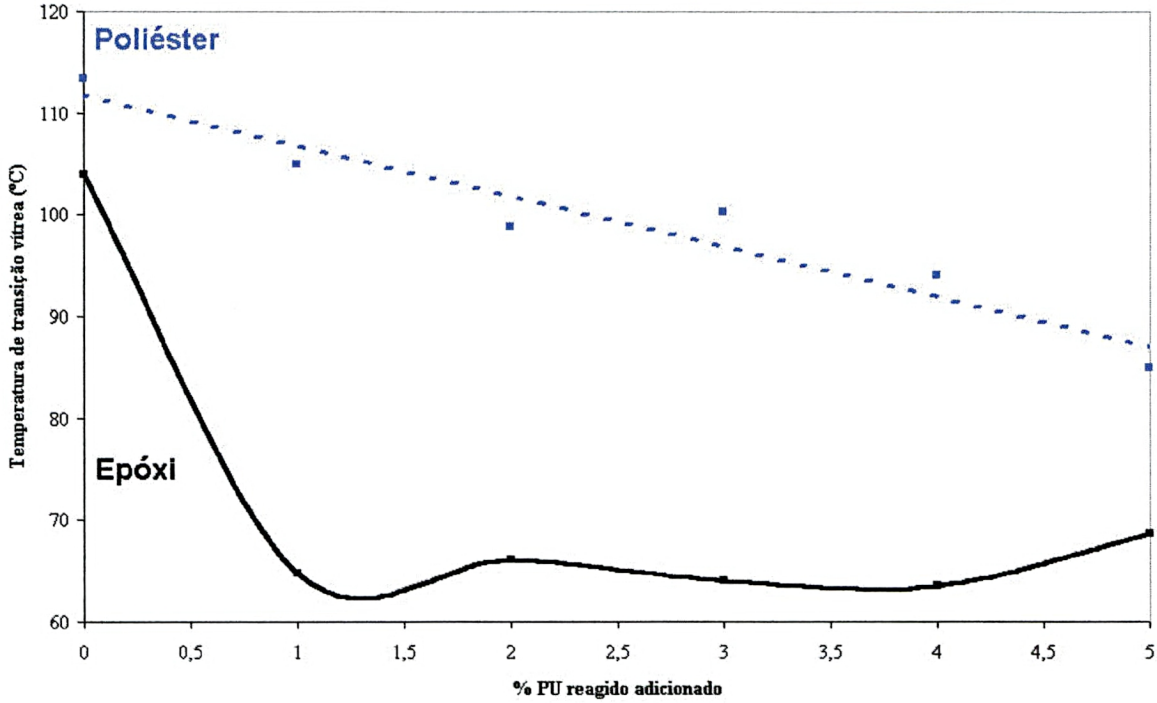
TABELA 6-10 - TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA (TG) OBTIDAS

	TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (Tg) (°C)
Poliuretano original	20,2 e 101
Poliuretano reagido	46,1
Poliéster	113,4
Poliéster + 1% PU	105
Poliéster + 2% PU	98,8
Poliéster + 3% PU	100,3
Poliéster + 4% PU	94,1
Poliéster + 5% PU	85
Epóxi	104
Epóxi + 1% PU	64,8
Epóxi + 2% PU	66,1
Epóxi + 3% PU	64,1
Epóxi + 4% PU	63,5
Epóxi + 5% PU	68,7

NOTA: PU reagido por 0,5 h e em temperatura ambiente.

[138] MOTHÉ, C. G.; ARAÚJO, C. R. Properties of polyurethane elastomers and composites by thermal analysis. **Thermochimica acta**, p. 321-325, 2000.

GRÁFICO 6-29 - TG DAS RESINAS E DE SUAS COMPOSIÇÕES



NOTA: gráfico da variação do valor da Tg das resinas epóxi e poliéster com a adição do PU reagido: linha pontilhada azul resina poliéster e linha continua preta epóxi.

GRÁFICO 6-30 - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA DA POLIÉSTER PURA E DE SUA COMPOSIÇÃO COM PU REAGIDO (TERMOGRAMA TÍPICO)

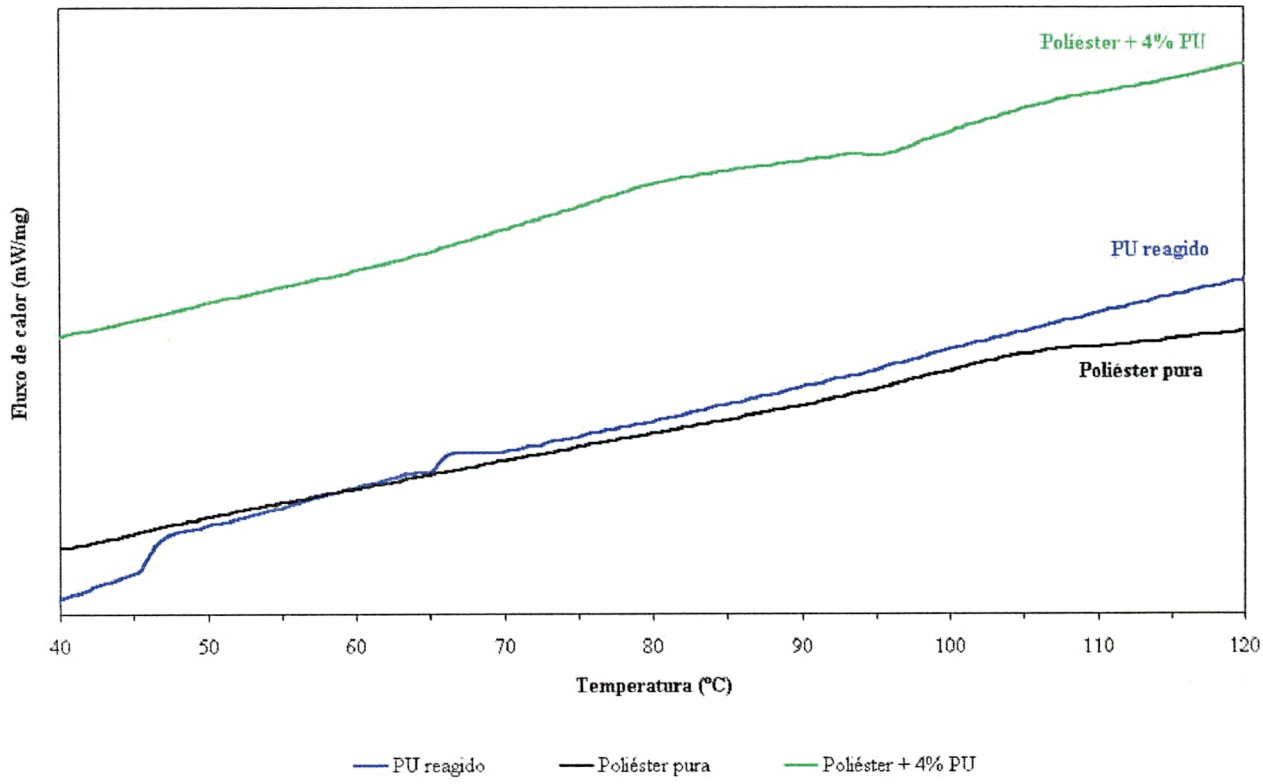
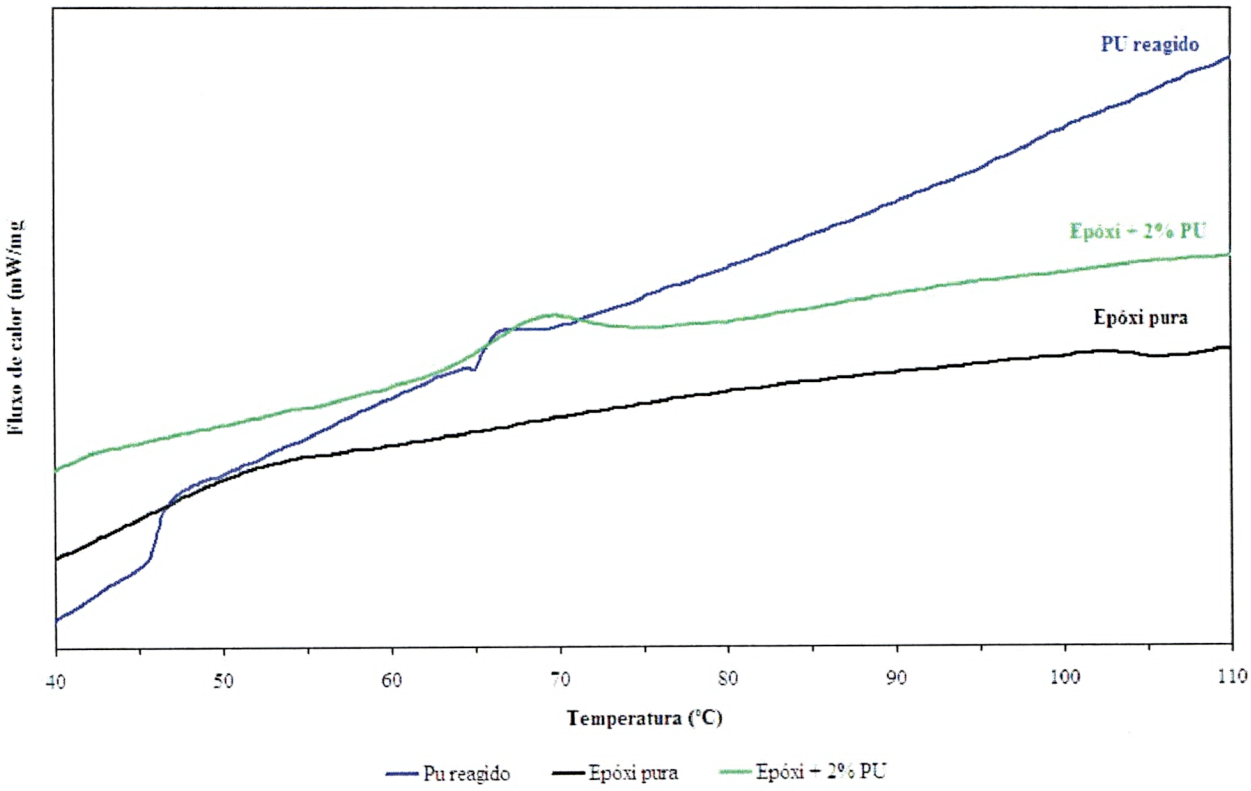


GRÁFICO 6-31 - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA DA EPÓXI PURA E DE SUA COMPOSIÇÃO COM PU REAGIDO (TERMOGRAMA TÍPICO)



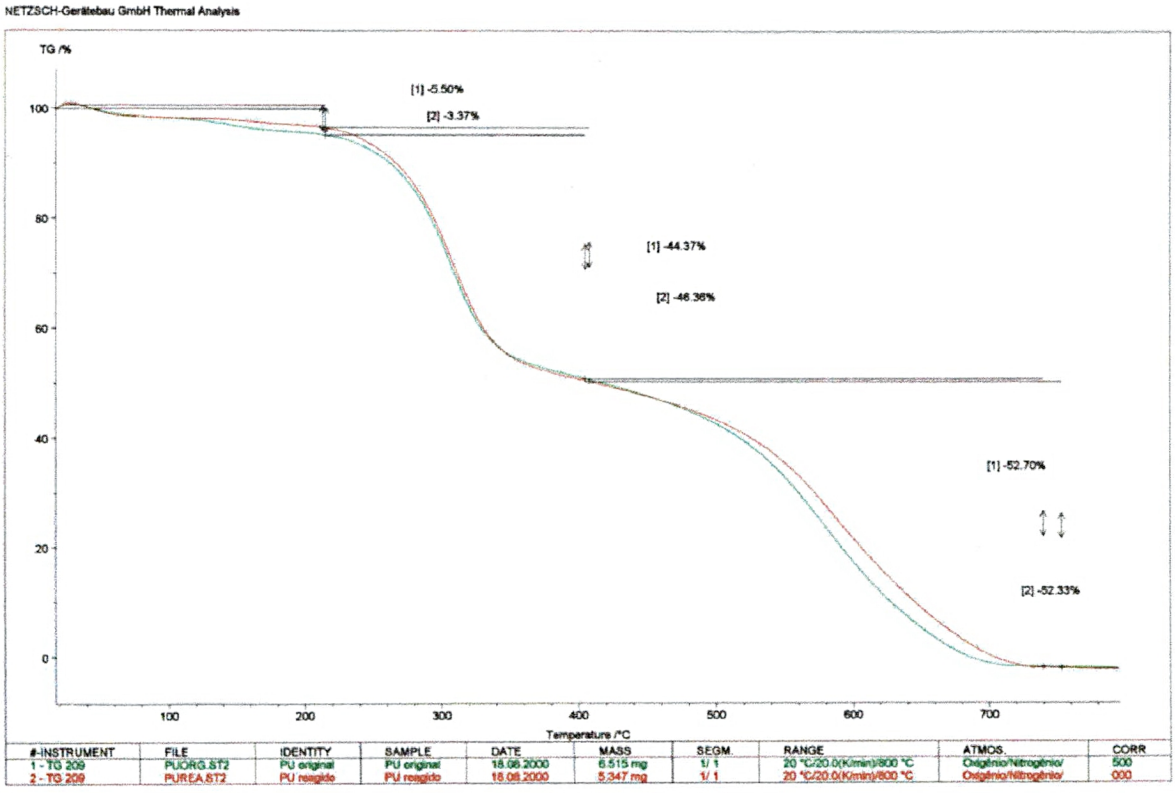
6.5.2 Termogravimetria (TGA)

De acordo com o termograma obtido para o PU original ver Gráfico 6-32, em atmosfera de oxigênio/nitrogênio, a temperatura inicial de degradação foi de, aproximadamente, 220 °C e sofreu degradação de 46,36 %, até 400 °C e 52,3 % até 800 °C para uma taxa de aquecimento de 20 °C/min (para procedimento ver seção 5.3.8.2).

Verifica-se, também, que o PU reagido durante 30 min a 25 °C não apresenta diferença significativa na estabilidade térmica, pois não há alteração relevante na temperatura de degradação, bem como na porcentagem de massa perdida durante o processo de aquecimento. A temperatura de degradação inicial foi de,

aproximadamente 220 °C e a perda de massa foi de 44,37% até 400 °C e 52,7% até 800 °C[139].

GRÁFICO 6-32 - TERMOGRAMA DO PU ORIGINAL E REAGIDO



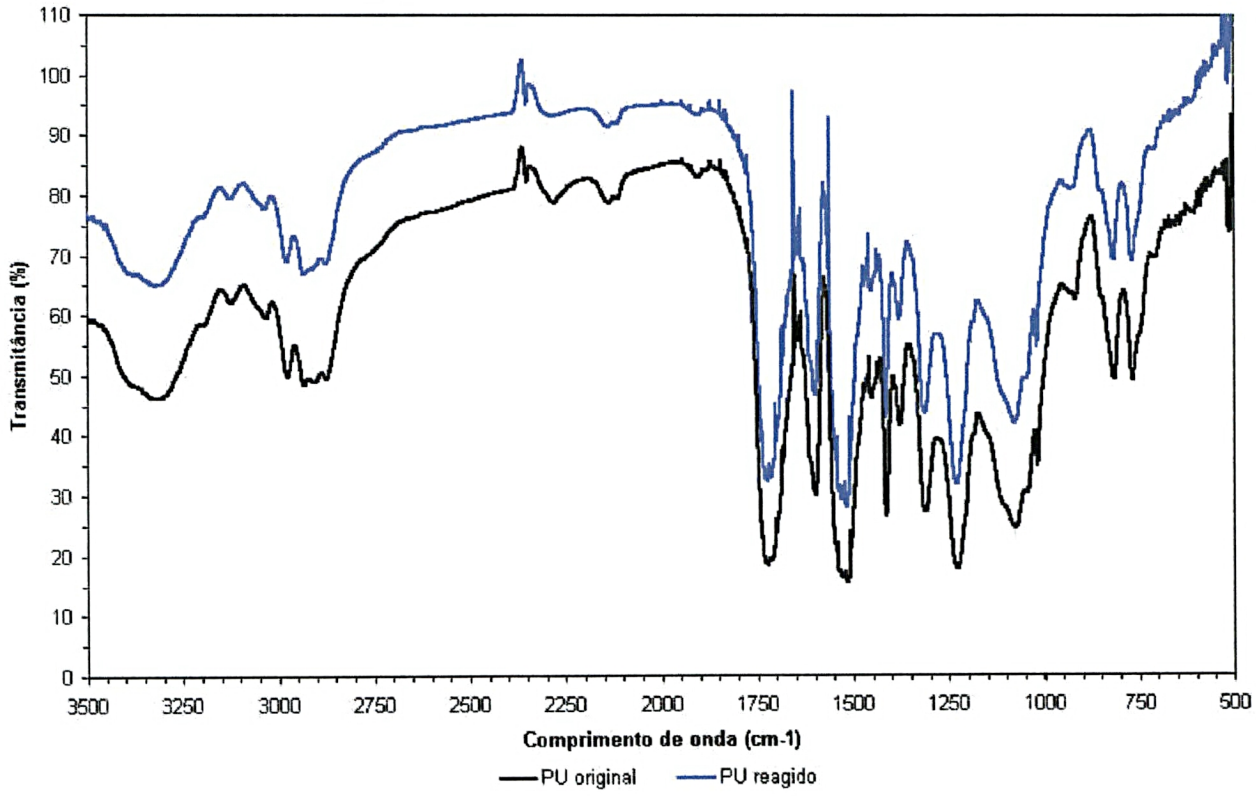
NOTA: linha verde poliuretano original; linha vermelha poliuretano reagido.

Estes resultados estão dentro do esperado, tendo em vista que a estrutura do poliuretano mantém-se praticamente inalterada após a hidrólise alcalina parcial durante 30 min., em temperatura ambiente. Porém, embora seja pequena a diferença de massa entre o poliuretano original e o reagido, este último apresenta maior estabilidade até 220 °C, provavelmente, devido ao aumento das interações intermoleculares, ocasionadas pela cisão das ligações cruzadas (tipo alofanato e biureto) e pela formação de ligações uréia, no processo de degradação por hidrólise alcalina parcial, conforme abordado anteriormente, na seção 6.1.6.

[139] BILBAO, R. et al Kinetics of thermal decomposition of polyurethane foams in nitrogen and air atmospheres. **Journal of Analytical and applied Pyrolysis**, v. 37, p. 69-82, 1996.

Os espectros de FTIR do poliuretano original e do reagido permitem a confirmação da interpretação acima tendo em vista que a estrutura do polímero foi mantida, após a hidrólise alcalina parcial (ver Espectro 6-5), pois não há aparecimento/desaparecimento de bandas, nem deslocamentos significativos.

ESPECTRO 6-5 - FTIR DO PU ORIGINAL E DO REAGIDO

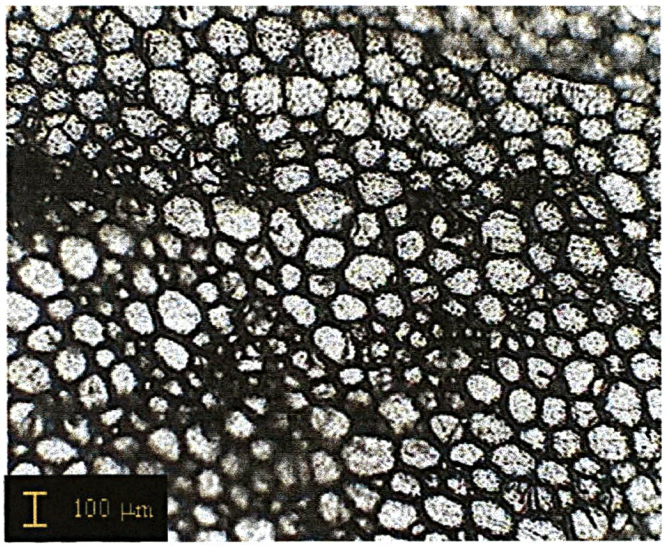


6.6 MORFOLOGIA

6.6.1 Microscopia Ótica

A micrografia da espuma original sem tratamento é mostrada na Figura 6-19. O tamanho dos poros ou células da espuma é relativamente homogêneo provavelmente devido à utilização do surfactante. O tamanho das células está, de um modo geral, compreendido entre 150 e 50 μm. A espuma foi micronizada e peneirada de modo que todas as partículas fossem menores do que 150 μm. Com isso, a estrutura celular foi destruída, como poderá ser visualizado nas micrografias das composições poliméricas, apresentadas a seguir.

FIGURA 6-19 - MICROGRAFIA ÓTICA DA ESPUMA SEM TRATAMENTO



NOTA: aumento 10 vezes.

A análise por micrografia ótica das composições revelou uma certa irregularidade quanto à forma e ao tamanho das partículas de poliuretano reagido, como pode ser visto nas micrografias das composições, muito embora tendam a apresentar forma acicular similar à da fibra de vidro moída.

A inspeção visual dos corpos de prova obtidos e as suas respectivas micrografias (Figuras 6-20 a 6-24) indicam que a distribuição do poliuretano reagido nas matrizes poliméricas é uniforme. Não foi observada tendência à aglomeração das partículas de poliuretano, dentro da matriz polimérica, como ocorre com outros materiais reciclados, tais como o poliéster[140].

Observa-se a distribuição do poliuretano em toda a amostra formando-se vários planos de visualização como pode ser observado na Figura 6-20. Em função disso, quanto mais poliuretano é adicionado à matriz, maior opacidade é observada, e esta é a causa das sombras observadas, porém não devem ser confundidas com micro bolhas de ar, que podem estar presentes, devido ao processo de cura e de mistura. Estas micro bolhas podem ser a causa de alguma sombra observada.

[140] GAUSS **Reciclagem de Termofixos & Fiberglass**, 1998.

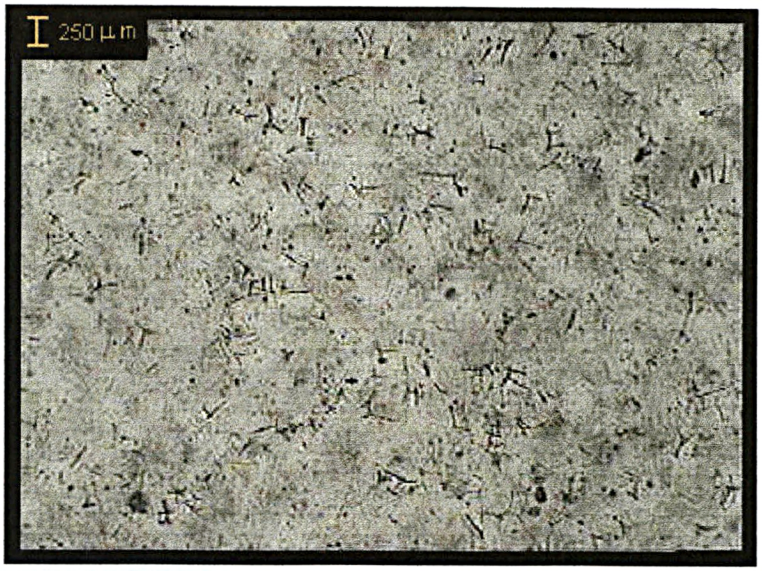
FIGURA 6-20 - MICROGRAFIA ÓTICA DA COMPOSIÇÃO EPÓXI/ 1% PU REAGIDO - 2 PLANOS DE OBSERVAÇÃO

NOTA: micrografia 10 X de aumento. A (esquerda) um plano de visualização e B (direita) outro plano de visualização superior.

FIGURA 6-21 - MICROGRAFIA COMPOSIÇÃO EPÓXI 1% PU REAGIDO

NOTA: aumento 4 X, mostrando uma área maior e a uniformidade da distribuição do poliuretano na matriz.

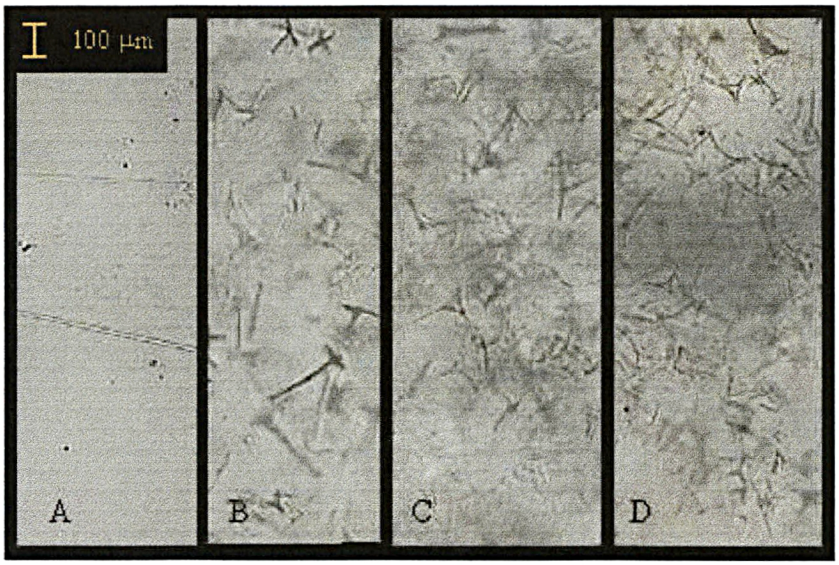
FIGURA 6-22 - MICROGRAFIA COMPOSIÇÃO POLIÉSTER 1% PU REAGIDO



NOTA: aumento 4 X, mostrando uma área maior e a uniformidade da distribuição do poliuretano na matriz.

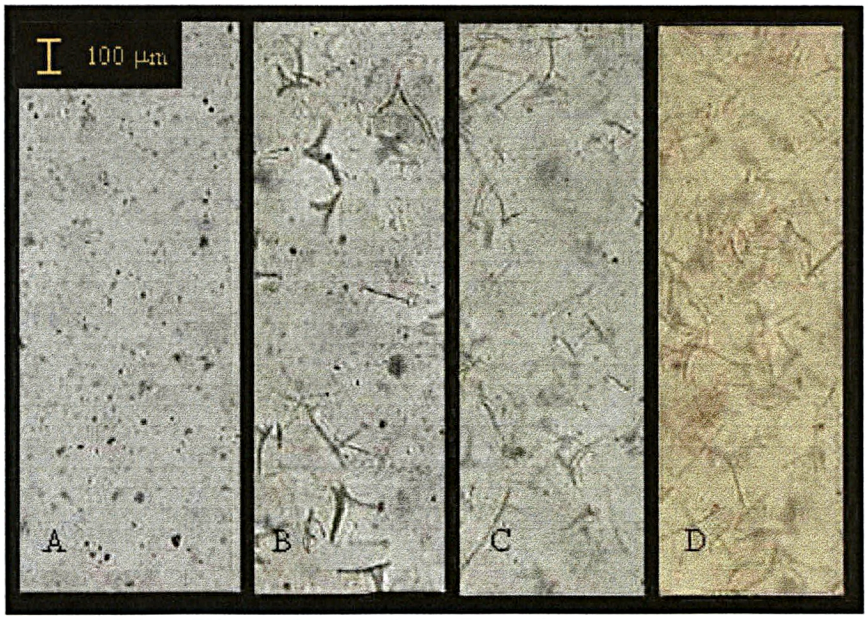
Nas Figuras 6-23 e 6-24, pode ser observado o aumento da quantidade de poliuretano na amostra em função da quantidade de poliuretano reagido adicionado. A Figura 6-24 parece indicar que a adição do poliuretano diminui, a quantidade de bolhas de ar na amostra de poliéster.

FIGURA 6-23 - MICROGRAFIAS DA RESINA EPÓXI PURA E DE SUAS COMPOSIÇÕES COM PU REAGIDO



NOTA: micrografias com 10 X de aumento. (A) epóxi pura; (B) composição 1% poliuretano reagido; (C) composição 3% poliuretano reagido; (D) composição 5% poliuretano reagido.

FIGURA 6-24 - MICROGRAFIAS DA RESINA POLIÉSTER PURA E DE SUAS COMPOSIÇÕES COM PU REAGIDO



NOTA: micrografias com 10 X de aumento. (A) poliéster pura; (B) composição 1% poliuretano reagido; (C) composição 3% poliuretano reagido; (D) composição 5% poliuretano reagido.

A boa distribuição do poliuretano reagido nas amostras é indicativa da boa compatibilidade do mesmo com as matrizes poliméricas estudadas. Após a preparação das composições com poliuretano reciclado, estas apresentaram alguma separação de fase após 15 dias, ou mais, enquanto que composições feitas com poliuretano não reagido apresentaram separação de fases em menos de duas horas. A observação visual dos corpos de prova, feitos com o poliuretano original, após a cura, revelou um material bifásico com separação de fases macroscópica e grosseira, enquanto que os preparados com poliuretano reagido mostraram-se homogêneos. Isto se deve ao fato de que o surfactante utilizado na formulação do poliuretano, um polidimetilsiloxano, cobre totalmente a superfície do poliuretano e este é incompatível com as resinas estudadas. Como será abordado na seção 6.7 o poliuretano é muito compatível com as resinas estudadas mas, devido à presença do recobrimento de poli(dimetilsiloxano) o poliuretano original é incompatível com as resinas, bem como não sofre hidrólise. Porém, o poli(dimetilsiloxano) é solúvel em meio alcalino, por isso durante a reação de hidrólise alcalina parcial, ele é solubilizado ficando então o poliuretano exposto para a reação de hidrólise e interação com as resinas estudadas. Por estas razões além,

das já abordadas anteriormente, o poliuretano reagido tem propriedades bem diferentes daquelas do poliuretano original, apesar das condições brandas de reação utilizadas.

A presença deste recobrimento insolúvel é uma das causas para a grande dificuldade encontrada por outros pesquisadores para proceder a hidrólise do poliuretano, o que levou ao desenvolvimento de processos que utilizam vapor de água supercrítico com temperatura acima de 200 °C. Nesta temperatura começa a ocorrer a degradação térmica do poli(dimetilsiloxano), após a degradação do PDMS começa a ocorrer a hidrólise do poliuretano, bem como a degradação térmica, a termoxidação, entre outras reações paralelas, conforme abordado anteriormente na seção 6.2.

6.6.2 Difração de Raios-X

Usualmente, o gráfico de difração de Raios-X de um polímero totalmente amorfo, consiste apenas de um pico amorfo largo, que, em um primeiro momento, parece conter pouca informação útil, em comparação ao gráfico de um polímero cristalino. Porém, uma análise mais detalhada fornece bastantes informações úteis sobre o estado de empacotamento das moléculas do polímero, dentro dos polímeros amorfos[141].

Devido à dificuldade de visualização da temperatura de transição vítrea dos materiais reticulados, utilizados neste trabalho, o que poderia levar a conclusões erradas, a utilização de outra técnica para a confirmação de seus resultados, quanto à morfologia e ao empacotamento das moléculas seria interessante. Neste caso, a difração de Raios-X, poderia cumprir este papel, pela observação do aparecimento/desaparecimento de picos, deslocamento e/ou mudança de intensidade. Esses parâmetros são indicativos de mudança na forma de empacotamento das moléculas e/ou de suas interações, e isto permite confirmar os dados obtidos pela calorimetria diferencial de varredura (DSC).

[141] RYONG, J. R. X-ray Diffraction. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering** 2. ed. New York: John Wiley, v. 17, p. 943-990, 1988.

Observando o Gráfico 6-33, tem-se o halo amorfo da resina epóxi pura centrado em 2θ = 18,11°, o da poliéster pura em 2θ = 18,13° e dois pequenos picos de cristalinidade em 2θ = 26,51° e 44,39°, além de um ombro amorfo entre 2θ = 5° e 12°. O halo amorfo do poliuretano reagido pode ser observado em 2θ = 18,97°. Observa-se, também, que a intensidade do halo amorfo obedece a seguinte ordem: poliuretano reagido < poliéster < epóxi.

Os difratogramas da poliéster e sua composição com 5% de poliuretano reagido, mostrados no Gráfico 6-34, revelam um aumento na intensidade do halo amorfo em 2θ = 18,13° e, também, do ombro entre 2θ = 5° e 12°, uma atenuação dos pequenos picos de cristalinidade em 2θ = 26,51° e 44,39° além do aparecimento de um ombro amorfo na região do halo do poliuretano. Estas diferenças entre os difratogramas da resina pura e sua composição com poliuretano são indicativos de uma diminuição na cristalinidade da amostra com o conseqüente aumento na quantidade de material amorfo. Isto corrobora, com os dados de DSC, os quais mostraram que, apesar de interagir com a resina poliéster, o poliuretano diminuiu as interações das cadeias de poliéster, apresentando efeito similar ao de um plastificante. Este comportamento, também foi observado nas propriedades mecânicas.

GRÁFICO 6-33 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X RESINAS PURAS E DO POLIURETANO REAGIDO

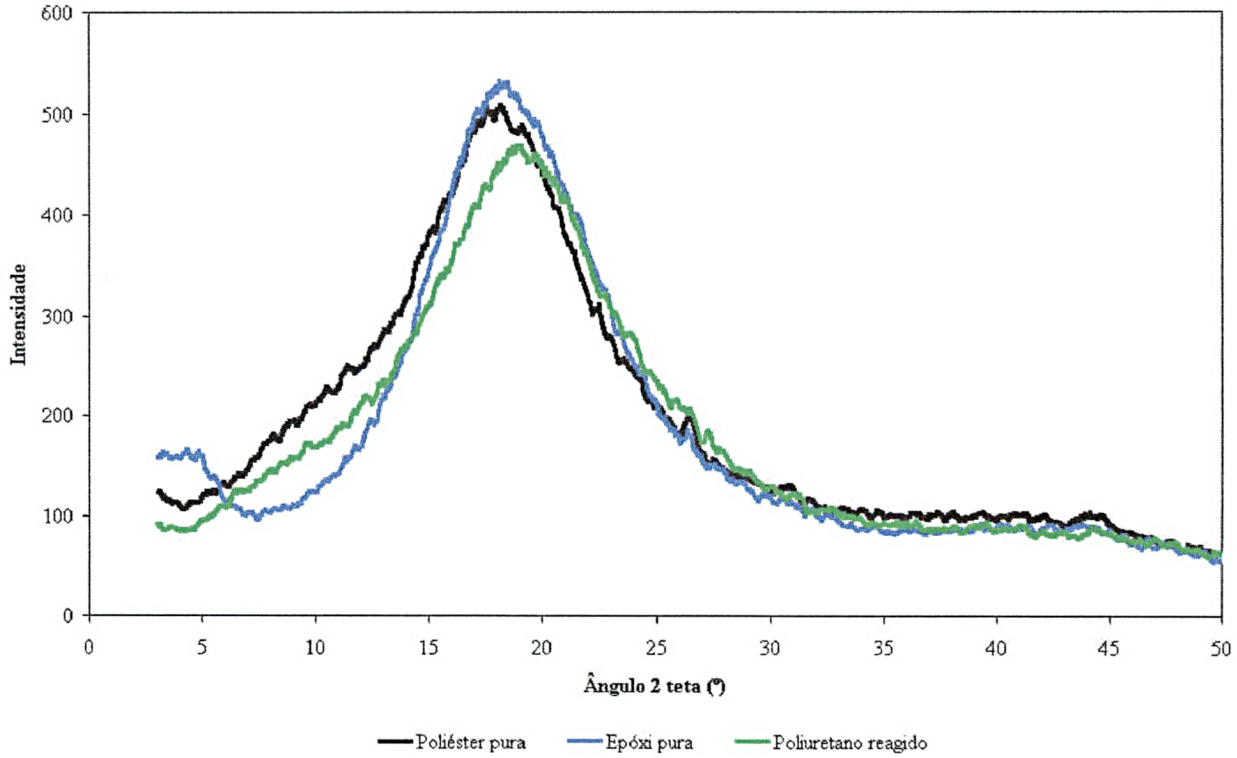
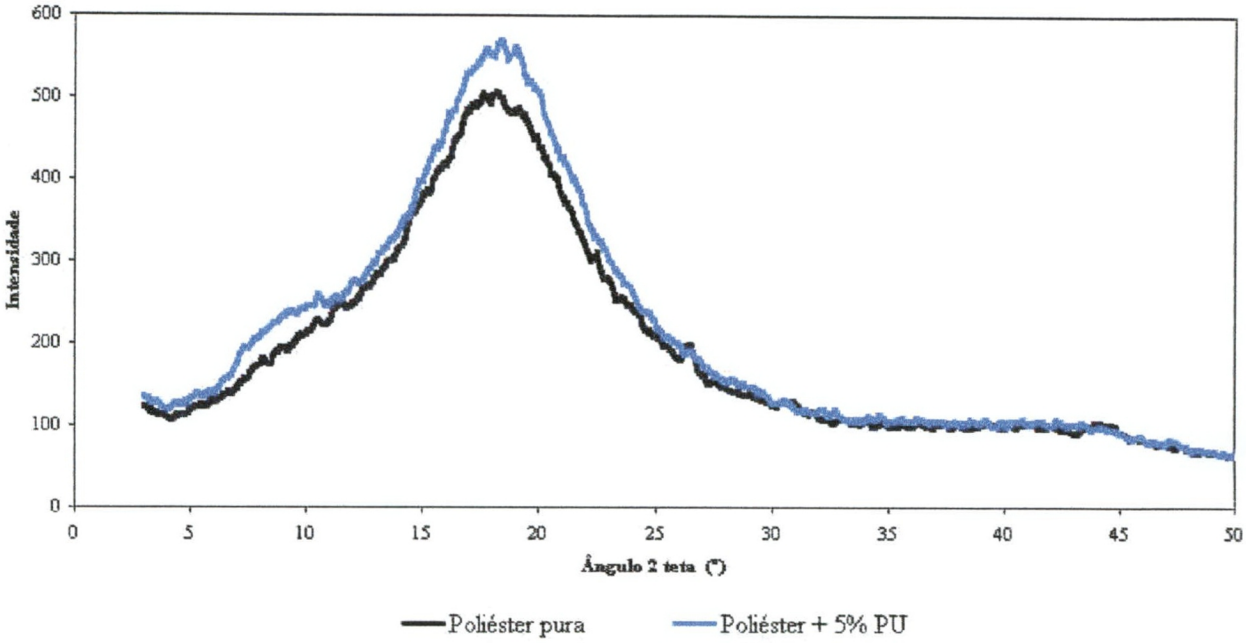
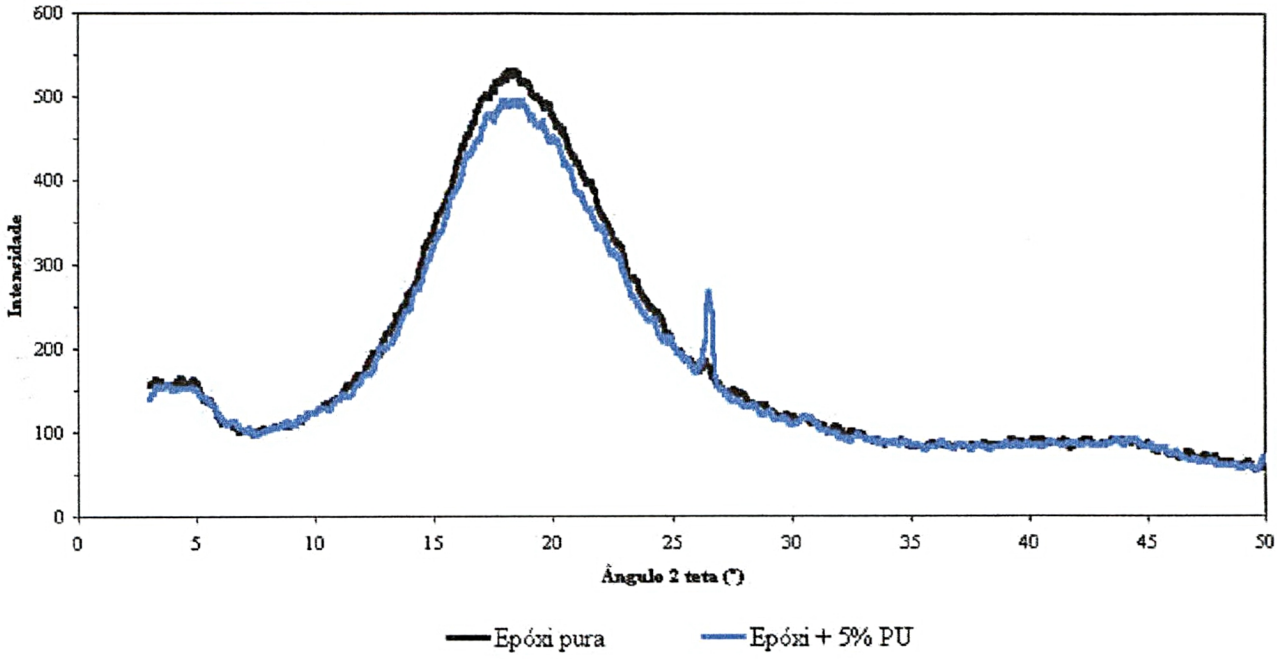


GRÁFICO 6-34 - DIFRATOGRAMA DA POLIÉSTER E DE SUA COMPOSIÇÃO COM 5% DE PU REAGIDO



Os resultados dos difratogramas da resina epóxi e sua composição com 5% de poliuretano mostrados no Gráfico 6-35, apresentam uma diminuição no halo amorfo em $2\theta = 18{,}11°$ e um aumento significativo no pico de cristalinidade em $2\theta = 26{,}51°$, com a adição do poliuretano reagido. Estas diferenças indicam que há uma diminuição da quantidade de material amorfo e um aumento na cristalinidade. Portanto, deve haver uma interação muito forte entre o poliuretano reagido e a resina epóxi que acaba por forçar um ordenamento das moléculas com o aparecimento da cristalinidade. Estes indícios corroboram com os dados de DSC, que apontam a forte interação entre o PU reagido e a epóxi, além da possibilidade de que esses dois polímeros possam ter reagido efetivamente. A principal maneira pela qual a cristalinidade pode ser induzida neste caso, já que os materiais foram submetidos ao mesmo tratamento térmico, é a formação de um copolímero segmentado ou em bloco PU reagido-epóxi, ou ainda graft.

GRÁFICO 6-35 - DIFRATOGRAMA DA EPÓXI E DE SUA COMPOSIÇÃO COM 5% DE PU REAGIDO



Não foram observadas mudanças na região do ângulo baixo, com a adição do poliuretano reagido, sendo que aparece pico em ângulo baixo (até $2\theta \sim 5°$) somente para a resina epóxi, indicando a presença de domínio cristalino de longo alcance na mesma.

Uma análise mais detalhada dos difratogramas é possível para a obtenção de mais informações sobre o empacotamento das moléculas do polímero, o que não está dentro do contexto da proposta deste trabalho. A análise feita foi suficiente para cumprir os objetivos propostos.

6.7 INTERAÇÕES ENTRE O POLIURETANO REAGIDO E AS MATRIZES POLIMÉRICAS

6.7.1 Interações do Poliuretano

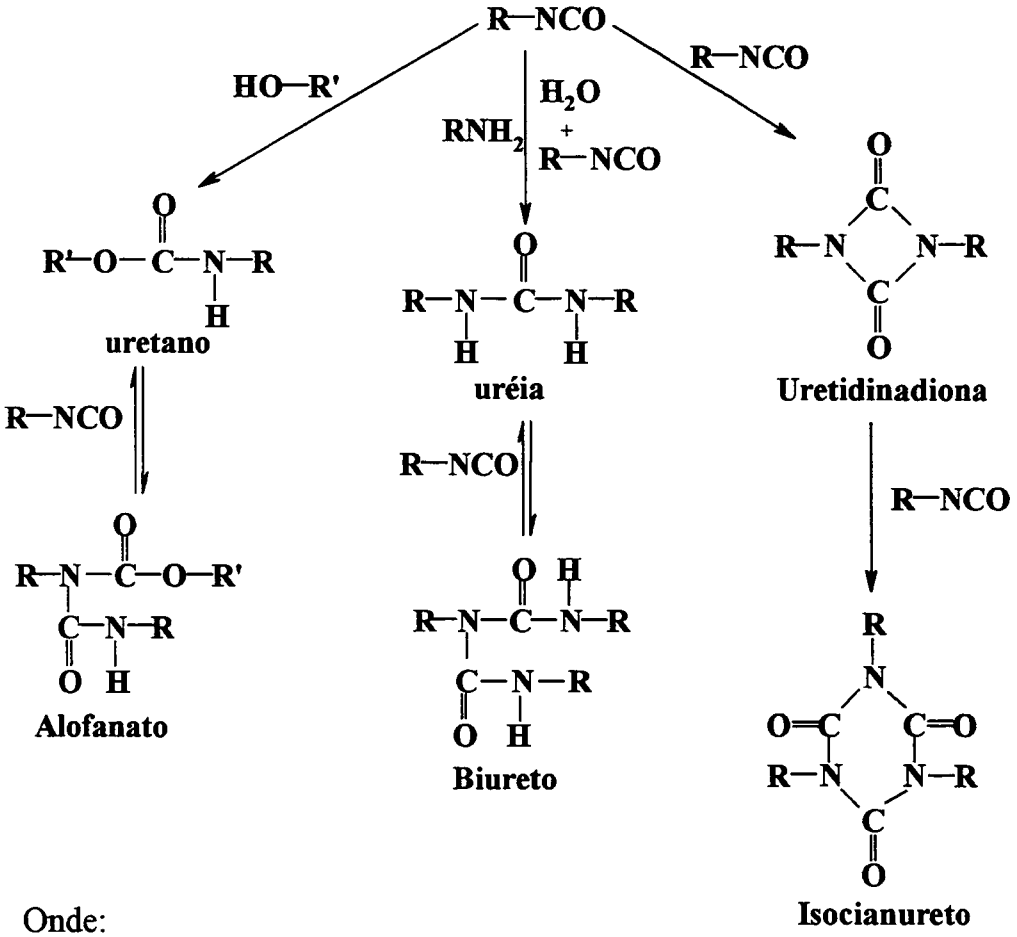
As reações de maior interesse que ocorrem durante a formação da espuma e os tipos de ligação formados, estão mostrados na Figura 6-25, embora as estruturas formadas pela reação de NCO com NCO, já estarem presentes no MDI polimérico utilizado.

Dependendo da natureza química, do tamanho dos segmentos rígidos (estrutura primária) e do grau de segregação, regiões organizadas tridimensionalmente podem ser formadas (estrutura secundária). Esta estrutura secundária depende da proximidade da região de interação entre os segmentos rígidos e é caracterizada, principalmente, pela ligação hidrogênio entre grupos uretanos adjacentes (ver Figura 6-18). Outra importante interação é a chamada interação elétron-π, entre anéis aromáticos adjacentes de isocianatos simétricos (ver Figura 6-33)[142]. As ligações hidrogênio causam interações relativamente fortes, mesmo quando o segmento rígido é curto. A estrutura é controlada por múltiplos fatores, como por exemplo: as condições de preparação e a história térmica do polímero. Blackwell propôs a configuração das cadeias na porção de segmento rígido do produto (A) da reação entre o MDI e 1,4-butano diol e (B) MDI e 1,4-butano diamina, baseado na análise de Raios-X de cristais do diuretano modelo, previamente preparado (ver Figura 6-26)[1,143].

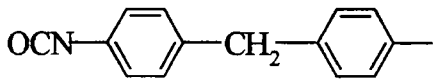
[142] SEEFRIED, C. G.; KOLESKE, J. V.; CRITCHFIELD, F. E. Thermoplastic Urethane Elastomers. III. Effects of variations in Isocyanate Struture. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 19, n. 10, p. 3185-3191, 1975.

[143] CAMBERLIN, Y.; et al Synthesis and DSC Study of Model Hard Segments from Diphenyl Methane Diisocyanate and Butane Diol. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition,** v. 20, p. 383-392, 1982.

FIGURA 6-25 - REAÇÕES MAIS PROVÁVEIS DURANTE A FORMAÇÃO DA ESPUMA



Onde:

R =  ou R-NH_2 (quando reação com amina)

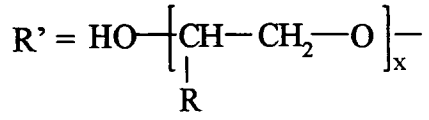
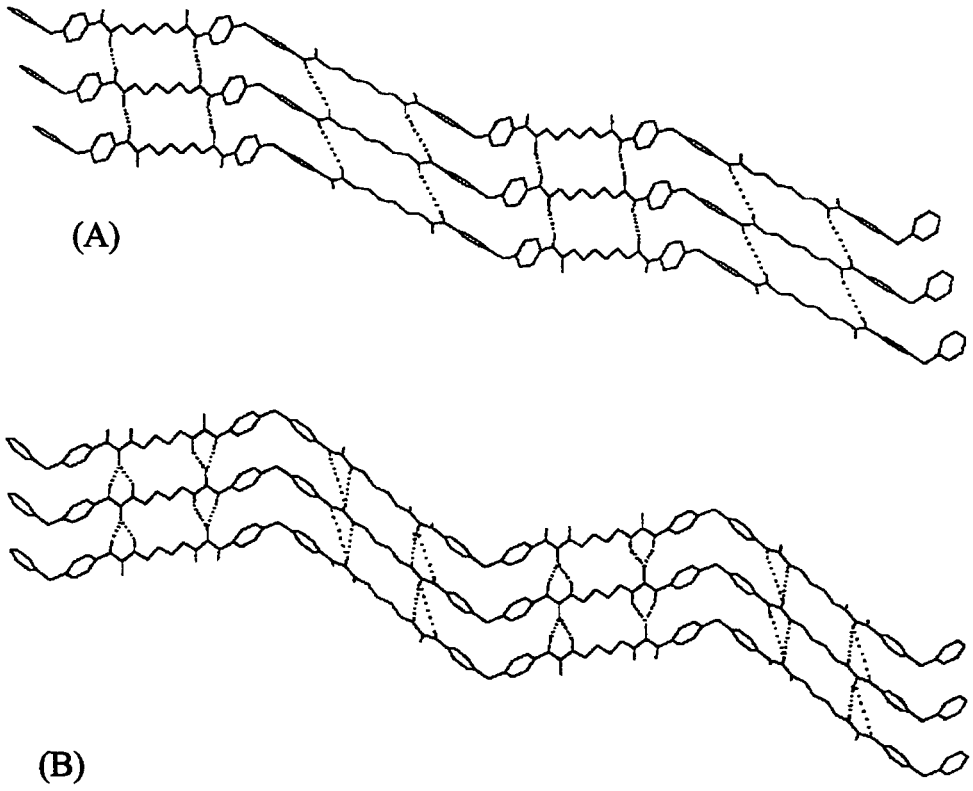
R' = 

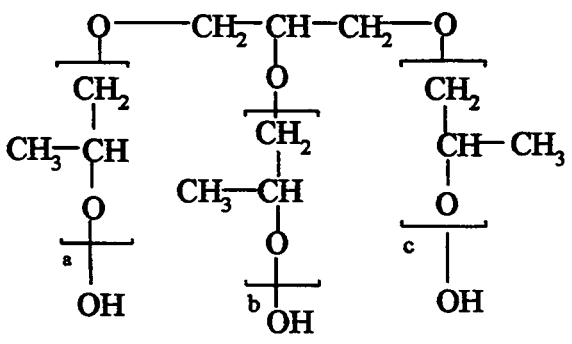
FIGURA 6-26 - ESTRUTURA SECUNDÁRIA DO SEGMENTO RÍGIDO



NOTA: segmento rígido modelo preparado com (A) MDI + butano diol; (B) MDI + butano diamina. As linhas pontilhadas representam as ligações hidrogênio. Estruturas derivadas da análise de difração de Raios-X.

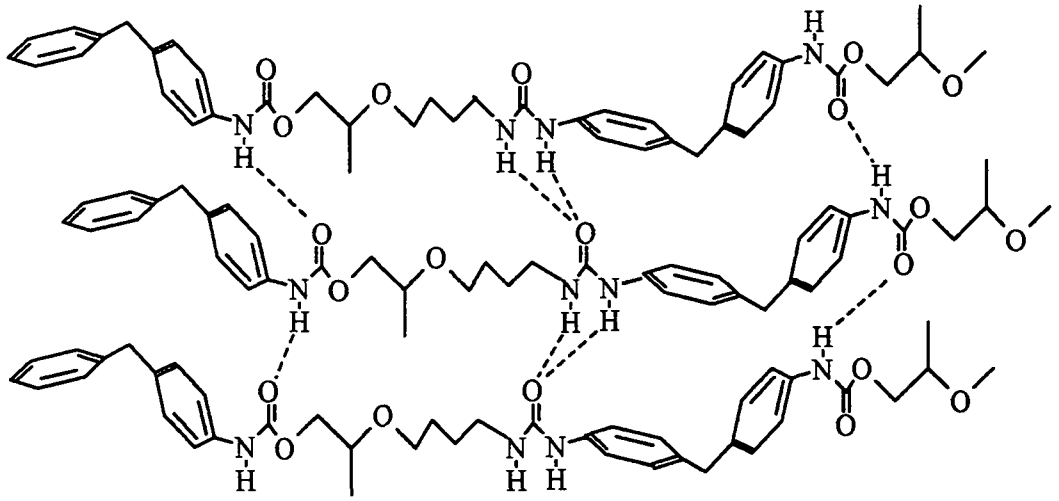
A espuma em estudo contém glicerina propoxilada, cuja fórmula estrutural está representada na Figura 6-27 e uma diamina e/ou um amino-álcool, utilizados como extensores de cadeia. A utilização do poliol poliéter à base de propileno glicol de cadeia linear e da glicerina propoxilada como extensor de cadeia (f = 3) promove a reticulação do poliuretano, apenas no segmento rígido, visto que as ligações alofanato e biureto também ocorrem neste segmento. Estas considerações aliadas à baixa massa molecular do poliol utilizado, fazem com que a espuma obtida seja altamente reticulada.

FIGURA 6-27 - GLICERINA PROPOXILADA



Esta reticulação através do segmento rígido, prejudica a orientação do segmento rígido, cuja estrutura secundária teórica está ilustrada na Figura 6-28. Apesar disso, o ângulo do halo amorfo em torno de $2\theta = 18$ °, coincide com o obtido para estruturas similares, o que indica uma certa orientação molecular, com distância interplanar de 4-5 Å, provavelmente originária do ordenamento de pequeno alcance do segmento rígido. O mesmo tipo de orientação molecular foi observado para as resinas epóxi e poliéster, em função dos ângulos obtidos pela difração de Raios-X serem muito próximos[144,145,146].

FIGURA 6-28 - MODELO TEÓRICO DA ESTRUTURA SECUNDÁRIA DO SEGMENTO RÍGIDO DA ESPUMA



NOTA: estrutura secundária teórica do segmento rígido formado pelo MDI, glicerina propoxilada e uma amino-álcool, as linhas pontilhadas representam as ligações hidrogênio.

[144] YONTZ, D. J.; HSU, S. L. A Mass Spectrometry Analysis of Hard Segment Length Distribution in Polyurethanes. **Macromolecules**, v. 33, p. 8415-8420, 2000.

[145] SUNG, C. S. P.; HU, C. B.; WU, C. S. properties of Segmented Poly(urethaneureas) Based on 2,4-Toluene Diisocyanate. 1. Thermal Transitions, X-ray Studies, and Comparison with Segmented Poly(urethanes). **Macromolecules**, v. 13, n. 1, p. 111-116, jan.-feb. 1980.

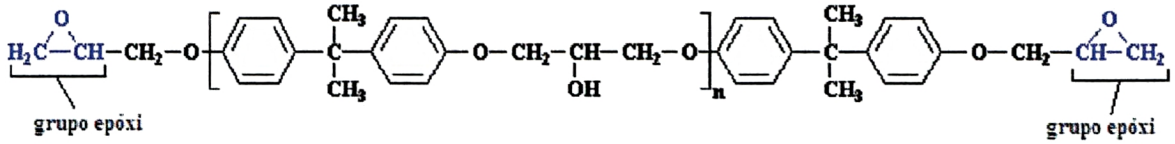
[146] KAZMIERCKAC, M. E. et al Investigations of a Series of PPDI-based Polyurethane Block Copolymers. I. General Morphology. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 27, p. 2173-2187, 1989.

6.7.2 Interações da Resina Epóxi

As resinas epóxi compreendem uma classe genérica de materiais de baixo peso molecular, que podem ser entrecruzados e que têm anéis epirano ou epóxi, como principal grupo funcional. Esta classe não inclui os poliéteres formados através da polimerização por abertura de anel dos óxidos de etileno e propileno[147].

As resinas epóxi líquidas são oligômeros com grupos epóxi nas pontas da cadeia (Figura 6-29). Estas resinas são convertidas, através da reação de cura, através dos grupos epóxi, em um sólido duro, insolúvel e infusível, um termorrígido[65].

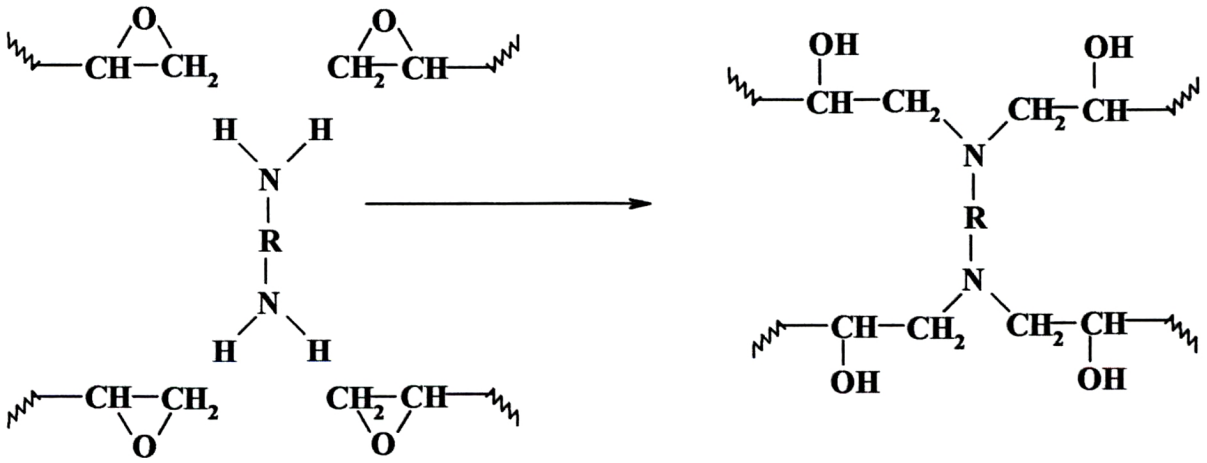
FIGURA 6-29 - MODELO DE RESINA EPÓXI LÍQUIDA



NOTA: mostrando os grupamentos epóxi terminais na cadeia principal.

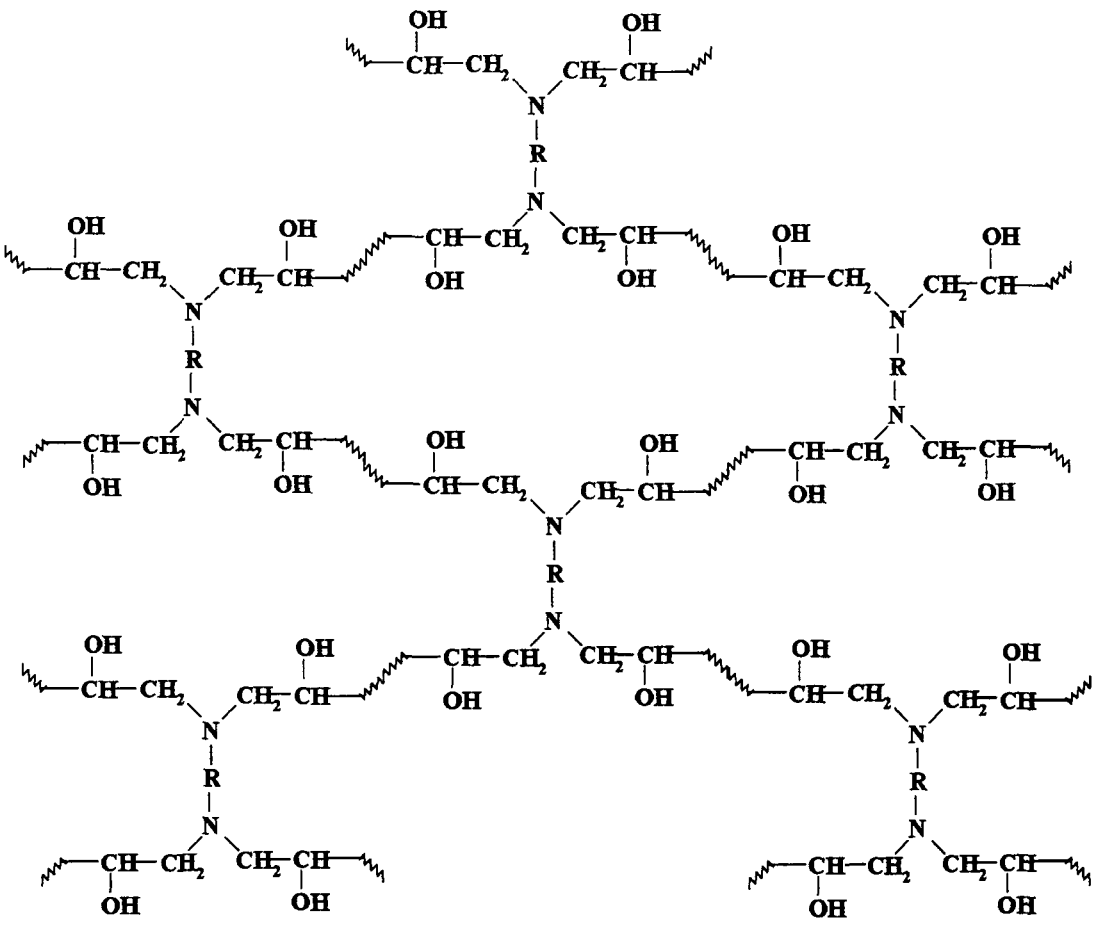
O catalisador é, normalmente, uma diamina que também funciona como agente de ligações cruzadas. Quando um diepóxi e uma diamina são misturados, eles reagem formando a cadeia polimérica, como ilustrado nas Figuras 6-30 e 6-31[11].

FIGURA 6-30 - MODELO DA REAÇÃO DE UM DIEPÓXI COM UMA DIAMINA



[147] RAVVE, A. **Principles of Polymer Chemistry**. New York: Plenum, p. 335-342.

FIGURA 6-31 - MODELO DE RESINA EPÓXI SÓLIDA



Os grupos epóxi são muito reativos. Dependendo das condições, podem reagir com outros grupos funcionais, tais como: hidroxila, anidrido, ácido carboxílico, amida, entre outros[65].

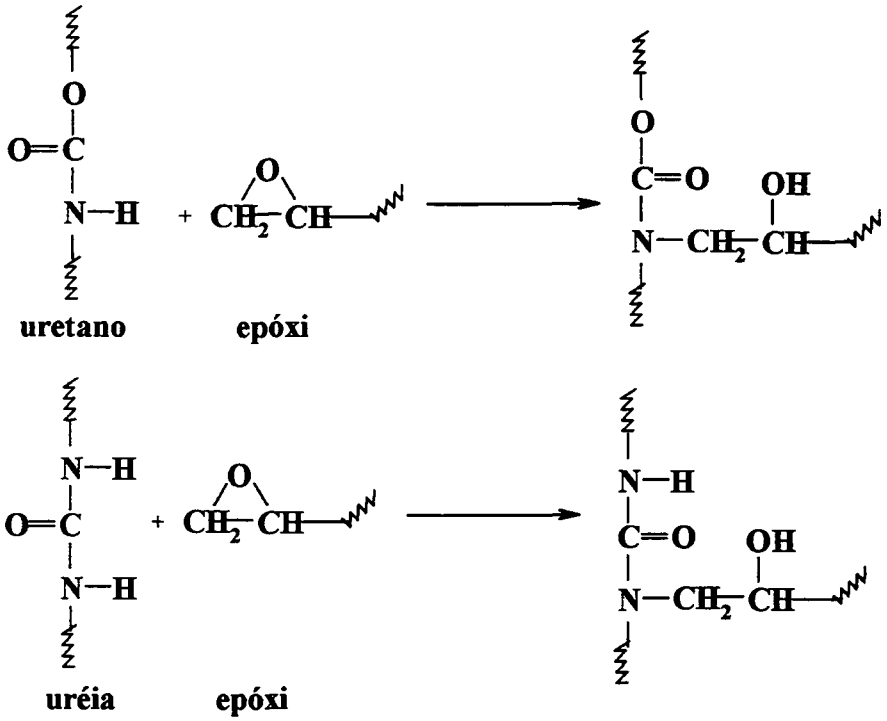
A reação com a hidroxila pode ser catalisada por aminas terciárias. Entretanto, a amina terciária formada pela reação epóxi-amina secundária é, aparentemente, muito impedida para atuar como catalisador. Assim, a presença de hidroxilas, tem uma função importante, pois auxiliam na abertura do anel epirano[65].

6.7.3 Interações Poliuretano-Epóxi

O grupo epóxi reage com hidrogênio ativo, assim como o grupo isocianato. Logo, teoricamente, os hidrogênios ativos, presentes nas ligações uretano, uréia, biureto, alofanato e hidroxila, podem reagir com a terminação epóxi. A reação com a

hidroxila, nas condições de reação utilizadas, é pouco provável. Por outro lado, sua presença favorece outras reações do grupo epóxi. Na Figura 6-32 são mostradas, esquematicamente, algumas das prováveis reações entre os grupamentos supracitados e o anel oxirânico. As condições de catálise utilizadas para a cura da resina epóxi, favorecem estas reações[1,11].

FIGURA 6-32 - REAÇÃO URETANO E URÉIA COM EPÓXI



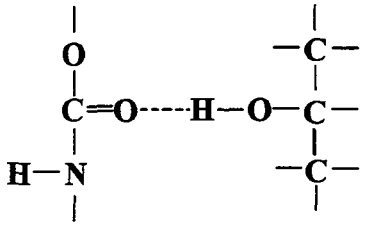
A reação do grupo epóxi com o poliuretano cria novas possibilidades para a formação de ligação hidrogênio intermolecular, como mostrado na Figura 6-33. Existem outras possibilidades de reação ou de interação, sendo que sua ocorrência é pouco provável[148].

Entretanto, as várias possibilidades para a formação de ligação hidrogênio e de outras interações entre a resina epóxi e o poliuretano (ver Figura 6-33) podem ser a razão de uma maior orientação das moléculas, pela interação entre as estruturas com

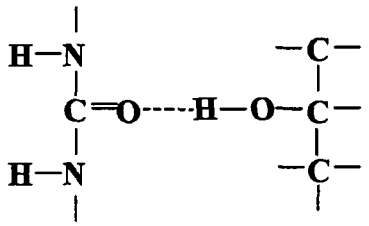
[148] LI, Y.; MAO, S. Study on the Properties and Application of Epoxy Resin/Polyurethane Semi-interpenetrating Polymer Networks. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, p. 2059-2063, 1996.

certa organização molecular da resina epóxi com o segmento rígido do poliuretano reagido, causando o aumento da cristalinidade observado nos ensaios de difração de Raios-X.

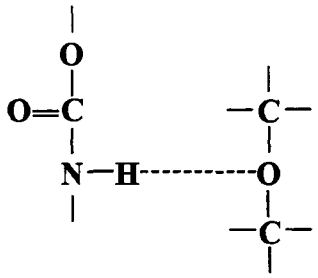
FIGURA 6-33 - LIGAÇÕES HIDROGÊNIO POLIURETANO/RESINA EPÓXI



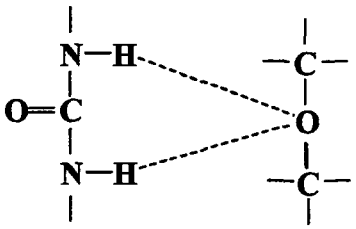
uretano-hidroxila



uréia-hidroxila

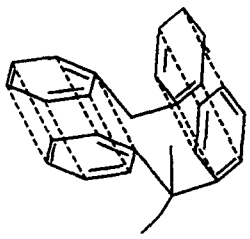


uretano-éter



uréia-éter

Interação anéis aromáticos



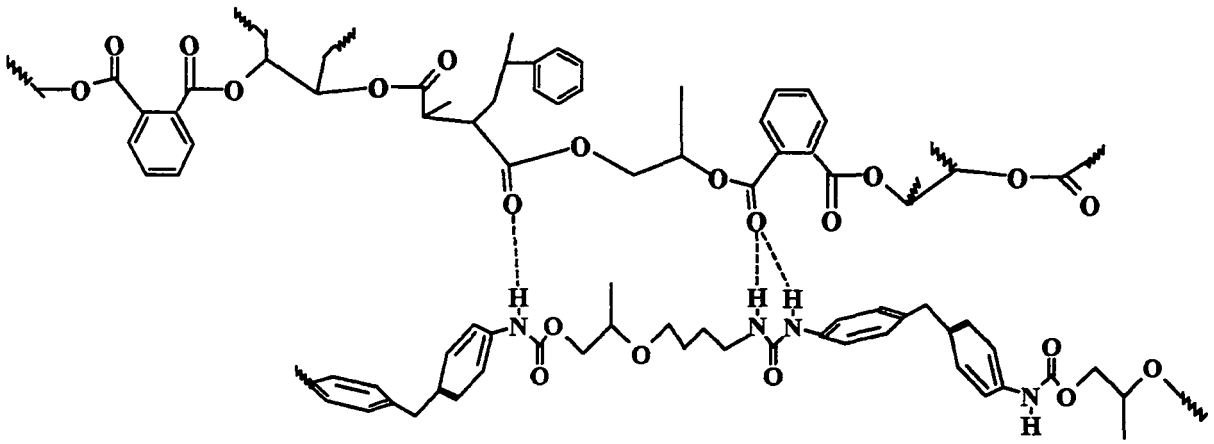
NOTA: as linhas pontilhadas representam as ligações hidrogênio.

6.7.4 Interações Poliuretano-Poliéster

A resina poliéster pura não forma ligação hidrogênio, suas interações são as do tipo dipolo. Por outro lado, as interações possíveis entre a resina poliéster e o poliuretano reagido ficam, praticamente, restritas às ligações hidrogênio do uretano e da uréia com a carbonila do éster, que são bastante impedidas pelas ligações cruzadas

formadas pelo estireno. Neste caso, não há interação significativa com o segmento flexível, ao contrário da epóxi com a qual podem ser formadas ligações de hidrogênio com o poliol poliéter do segmento flexível do poliuretano. A reação com os grupos terminais hidroxila e/ou ácido carboxílico, são improváveis, a não ser que sejam utilizados condições e catalisadores apropriados[149].

FIGURA 6-34 - LIGAÇÕES HIDROGÊNIO RESINA POLIÉSTER COM POLIURETANO



Por essas razões, provavelmente, o poliuretano não reage com a resina de poliéster, formando poucas ligações hidrogênio, de modo que, quando ocorre o processo de cura, o poliuretano fica posicionado entre as cadeias do poliéster, afastando-as, causando um efeito similar ao de um plastificante, já discutido nas seções anteriores.

Com essas análises e observações foi possível cumprir os objetivos deste trabalho. Para finalizar, na próxima seção estão apresentadas as principais observações e conclusões.

[149] REICHHOLD **Guia de Resistência Química**, 1994.

7 OBSERVAÇÕES E CONCLUSÕES

A espuma de poliuretano microcelular precisa ser micronizada para promover homogeneização do tamanho das partículas e maior velocidade da reação de hidrólise alcalina parcial.

O recobrimento de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) sobre a superfície da espuma, torna o poliuretano incompatível com as resinas epóxi e poliéster. Este recobrimento é insolúvel, de difícil hidrólise e estável até altas temperaturas (200 °C), o que torna inviável a utilização do poliuretano, sem algum tipo de tratamento prévio. Por outro lado, a hidrólise alcalina do poliuretano mostrou-se viável, pois o recobrimento de PDMS é facilmente solubilizado em meio alcalino.

Sem o recobrimento de PDMS o poliuretano fica disponível para a reação de hidrólise e para interação com as resinas. Como conseqüência, o poliuretano reagido torna-se compatível com as resinas, viabilizando a sua utilização em composições poliméricas.

Os produtos da hidrólise total da espuma de poliuretano são mais complexos do que os indicados na literatura corrente e, também, sofrem reações seqüenciais como a aminólise e a glicólise, efeitos não relacionados, na literatura, até o momento para a hidrólise dos poliuretanos.

Para as reações de hidrólise parcial alcalina, a temperatura foi a única variável estatisticamente significativa. O tempo de reação quase não tem efeito. A radiação ultravioleta utilizada favorece a quebra da ligação C-N, sendo que não há efeito importante, em relação à quantidade de NH_2.

Não há efeito sinérgico entre os fatores analisados.

Quando o objetivo é evitar a formação de NH_2, que pode causar efeitos catalíticos indesejados, quando o produto é utilizado em composição, por exemplo, com poliol ou resinas epóxi, as condições menos enérgicas, como o menor tempo de reação, são as mais indicadas. Obtendo-se, em conseqüência, um aumento na compatibilidade com as outras resinas e abrindo novas perspectivas para a reciclagem

das espumas rígidas de poliuretano microcelular. Este tipo de abordagem não foi relatado até o momento.

As condições da hidrólise alcalina parcial mais interessantes, com esse objetivo, foram de 30 min. a temperatura ambiente e sem irradiação com luz ultravioleta.

A viscosidade das resinas aumentou linearmente, com o aumento da porcentagem de PU reagido adicionado.

A adição do poliuretano reagido não afeta o comportamento reológico da resina poliéster, enquanto torna a resina epóxi tixotrópica, o que é vantajoso quando a sua aplicação.

O poliuretano reagido não tem efeito catalítico adverso, nem afeta o processo de cura, das resinas estudadas.

O poliuretano reagido tem efeito de plastificante sobre a resina poliéster e de agente de reforço sobre a resina epóxi.

A adição do poliuretano causa um aumento na cristalinidade da resina epóxi, através da formação de copolímeros em bloco ou graft. Possivelmente, nem todo o poliuretano reage com a epóxi, porém a formação de copolímero em bloco faz com que a compatibilidade do PU com a epóxi aumente.

A adição do poliuretano reagido diminui a temperatura de transição vítrea das resinas. O efeito da adição do poliuretano reagido sobre Tg das resinas indica que se o poliuretano não fosse reticulado, ele seria solúvel nas resinas estudadas.

A estrutura do poliuretano é mantida, assim como sua estabilidade térmica, após da hidrólise alcalina parcial. Há maior possibilidade de reação na superfície onde são formados grupos funcionais como a hidroxila, tornando o poliuretano reagido antiestático.

O poliuretano reagido apresenta as seguintes características: pó fino, amarelo claro, estável, antiestático e compatível com as resinas estudadas, enquanto que o original não é antiestático e é incompatível com as resinas não podendo ser utilizado em composições poliméricas, como as estudadas neste trabalho.

Todos os objetivos deste trabalho foram cumpridos. O processo desenvolvido para a reciclagem do poliuretano foi bem sucedido, tendo em vista que o produto não causa efeitos indesejáveis nas resinas, pelo contrário, pode melhorar as suas propriedades, e, ainda, considerando que o processo é relativamente rápido, de fácil execução e de baixo custo. Existe mercado local, para este material de fácil preparação e utilização.

Embora, existam processos similares, o processo desenvolvido é inédito considerando-se os materiais estudados e as condições de reação utilizadas.

Além do exposto, a baixa densidade do poliuretano, aliada à sua alta polaridade, são características que facilitam a incorporação de outras cargas e permitem que as vantagens da sua utilização sejam ainda maiores.

8 REFERÊNCIAS

1 OERTEL, G. **Polyurethane Handbook**. 2. ed. Cincinnati: Hanser Gardner, 1993.

2 SEYMOUR, R. B.; KAUFFMAN, G. B.; Polyurethanes: a class of Modern Versatile Materials. **Journal of Chemical Education,** v. 69, n. 11, p. 909-910, 1992.

3 BACKUS, J. K.; et al Polyurethane block copolymers In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.** 2. ed. New York: J. Willey, 1988, v. 13, p. 243-287.

4 DOMBROW B. A. **Polyurethanes** 2. ed. New York :Reinhold, 1965.

5 PIGOTT, K. A. Polyurethanes Plastics. Resins. Rubbers and Fillers. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, New York: J. Willey, 1969, v. 11, p. 506-563.

6 ALLIANCE FOR THE POLYURETHANES INDUSTRY **Technical bulletin Polyol Resin Blends Safety and Handling Guidelines**. Arlington: 2000.

7 SACHER, E. A. Re-examination of the polyurethane reaction. **Journal of Macromolecular Science – Physics,** v. B16, n. 4, p. 525-538, 1979.

8 WANG, F. **Polydimethylsiloxane Modification of Segmented Thermoplastic Polyurethanes and Polyureas.** Blacksburg, 1998. 215 f. Tese (Doutorado de Filosofia em Química) - Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University.

9 SIVAKAMASUNDARI, S.; GANESAN, R. Kinetics and Mechanism of the reaction between Phenyl Isocyanate and Alcohols in Benzene Medium. **Journal of Organic Chemistry,** v. 49, p. 720-722, 1984.

10 ROBERTSON, W. G. P.; STUTCHBURY, J. E. Kinetics of Some Alcohol-Isocyanate Reactions. **Journal of Chemical Society C,** p. 4000-4003, 1964.

11 UNIVERSITY OF SOUTHERN MISSISSIPPI. Department of Polymer Science CD-ROM **Macrogallery**, 1993.

12 ARSHADY, R.; GEORGE, M. H. The allophanate link in polyurethane synthesis, **Polymer Communications,** v. 31, n. 12, p. 448-450, 1990.

13 KAJI, A.; et al ^{13}C-NMR Study of Anomalous Linkages in Polyurethane. **Journal of polymer Science Part A: Polymer Chemistry,** v. 30, p. 287-297, 1992.

14 KOTHANDARAMAN, H.; et al Crosslinking Studies of Polyether-ester-based Polyurethane Systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 39, p. 943-954, 1990.

15 LUDWIG, B. W.; URBAN, M. W. Quantitative Determination of Isocyanate Concentration in Crosslinked Polyurethane Coatings. **Journal of Coatings Technology**, v. 68, n. 857, p. 93-97, 1996.

16 FANGXING, L. et al The design, synthesis and characterization of polyurethane with super macromolecular size. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 193-199, 2001.

17 LICHTENBERG F. W., **Polyurethanes Market Statistics,** Society of Plastics Industry, Polyurethane Division, Washington DC, 1997.

18 THE DOW CHEMICAL COMPANY, Kuhn; E.; Boer; J.; Thoen; J. **Polyurethane and urethane-modified isocyanurate foams and a polyol composition useful in their preparation.** Int. C08G 018/14; C08G 018/32. U. S. n. 4,661,529. 16 Dec. 1985, 28 Abr. 1987.

19 THE DOW CHEMICAL COMPANY, Nelson F. Molina. **Polyols useful for preparing water blown rigid polyurethane foam.** Int. C07C 043/11. U.S. n. 6,281,393, 3 Sep. 1999, 28 Aug. 2001.

20 THE DOW CHEMICAL COMPANY. Bhattacharjee, et al. **Use of bo polyols to improve compatibility of pentane and cyclopentane in rigid polyurethane foams.** Int. C09K 003/00. U.S. n. 6,322,722, 4 May 1999, 27 Nov. 2001.

21 BRASTEMP, S. O. Souto; et al. **Rigid polyurethane preparation process.** Int. C08G 018/14. U.S. n. 4,927,861, 8 Feb. 1989, 22 May 1990.

22 IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, Andréa Cappella; et al. **Process for rigid polyurethane foams.** Int. C08G 018/48; C08G 018/50. U.S. n. 6,339,110, 10 June 1997, 15 Jan. 2002.

23 HUNTSMAN INTERNATIONAL, Thomas Heinrich Sieker; et al. **Rigid polyurethane foams.** Int. C09K 003/00. U.S. n. 6,346,205, 12 Jan. 2001, 12 Feb. 2002.

24 THE DOW CHEMICAL COMPANY, Harris; R. F.; DePorter; C. D. **Amino-functional polyethers containing urea, biuret, thiourea, dithiobiuret, thioamide, and/or amide moieties in their backbone and urethane/urea prepolymers and polymers made therefrom.** Int. C08G 018/32. U.S. n. 4,916,201. 21 Sep. 1988, 10 April 1990.

25 BASF CORPORATION, Fishback; T. L. **Polyurethane foams containing high levels of silicone-containing surfactant polymer to improve flame retardance and aged K-factors.** Int. C08G 018/34, C08J 009/14. U.S. n. 5,686,499. 27 Oct. 1995, 11 Nov. 1997.

26 SOJECKI, R.; TRZCINSKI, S. The synergetic effect of catalytic systems in 2,4-tolylene diisocyanate reactions with macrodiols. II. A reaction model with vatying catalysts molar ratios and general approach. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 1511-1517, 2000.

27 THE DOW CHEMICAL COMPANY, Williams; D. J. **Stabilization of reactivity of polyester polyol based polyurethane foam components.** Int. C08G 018/30. U.S. n. 4,758,605. 12 Mar. 1987, 19 Jul. 1988.

28 THE DOW CHEMICAL COMPANY, Harris; R. F.; et al. **Amino-functional polyesters containing urea, biuret, thiourea, dithiobiuret, thioamide, and/or amide moieties in their backbone and urethane/urea prepolymers and polymers made therefrom**. Int. C08G 018/00. U.S. n. 5,055,544. 27 Feb. 1990, 8 Out. 1991.

29 THE DOW CHEMICAL COMPANY, Tucker; B. W.; et al. **Rigid polyurethane foams with low thermal conductivities.** Int. C08G 018/14. U.S. n. 5,169,877. 8 Jan. 1991, 8 Dec. 1992.

30 WEIGAND, E. **Recycling and Recovery of Polyuretanes.** Bayer AG, Leverkusen: Apr. 2000.

31 FRISCH, K. C.; KLEMPNER, D.; PRENTICE, G. **Advances in Plastics Recycling** Lancaster: Technomic Publishing, 1999. v. 1: Recycling of Polyurethanes.

32 STANKIEWICZ GMBH, **Recycling of thermosetting polyurethane soft foam,** Int. C08J 011/04; C08J 011/06. U. S. n. 5,185,380. 21 June 1991, 9 Fev. 1993.

33 POLYURETHANE RECYCLE AND RECOVERY COUNCIL Recycling polyurethanes. **Automotive Engineering,** v. 103, n. 8, p. 36-38, 1995.

34 FARRISSEY, W. J.; et al Plastics recycling: status. **Automotive Engineering,** v. 99, n. 5, p. 21-25, 1991.

35 SUSOROV, I. A.; et al Recycling of moulded polyurethane waste in the production of saturated polyester resins. **International Polymer Science and Technology,** v. 23, n. 1, p. 74-76, 1996.

36 SIMS, G. L. A.; ANGUS, M. W.; Manufacture and Use of Pulverized Flexible Polyester Polyurethane Foam Particles. **Polymer Engineering and Science,** v. 37, n. 6, p. 1065-1072, 1997.

37 RASSOFER, W.; LIMAN, U.; WAGNER, J. Material recycling of RIM-polyurethanes. **Rubber World**, v. 206, n. 6, p. 20-23, Sep. 1992.

38 MAHONEY, L. R.; WELNER, S. A.; FERRIS, F. C. Hydrolysis of Polyurethane Foam Waste. **Environmental Science & Technology**, v. 8, n. 2, p. 135-139, Feb. 1974.

39 CAMPBELL, G. A.; MELUCH, W. C. Polyurethane foam recycling Superheated steam hydrolysis. **Environmental Science & Technology,** v. 10, n. 2, p. 182-185, 1976.

40 IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, Hopper, J. F. G.; et al. **Process for hydrolyzing polyurethane degradation products.** Int. C08J 011/04. U.S. n. 5,714,523. 21 January 1997, 03 February 1998.

41 TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA, Matsushita, M.; et al. **Cross-linked polyurethane resin powder and process for producing the same.** Int. C08J 011/14, U.S. n. 5,958,988. 6 nov. 1996, 28 sep. 1999.

42 FORD MOTOR COMPANY, Olin B. Johnson. **Method for continuous hydrolysis of polyurethane foam in restricted tubular reaction zone and recovery**. Int. C07C 087. U.S. n. 4,025,559. 18 dec. 1972, 24 may 1977.

43 FORD MOTOR COMPANY, Mahoney, L. R. **Hydrolysis of polyurethane foams** C07C 085/20; C07C 085/26. U.S. n. 4,196,148. 16 March 1979, 01 April 1980.

44 CASTRO, E. A.; MOODIE, R. B.; SANSOM, P. J. The Kinetics of hydrolysis of methyl and Phenyl Isocyanates. **Journal of Chemical Society Perkin Transactions I,** p. 737-742, 1985.

45 BENDER, M. L.; HOMER, R. B. The Mechanism of the Alkaline Hydrolysis of p-Nitrophenyl N-Methylcarbamate. **Journal of Organic Chemistry**, v. 30, p. 3975-3978, Nov. 1965.

46 BROXTON, T. J.; CHUNG, R. P. T. Micellar Catalysis of Organic Reactions. 19. Basic Hydrolysis of Carbamates in the Presence of Hydroxy-Funcionalized Micelles. **Journal of Organic Chemistry**, v. 51, n. 16, p. 3112-3115, 1986.

47 HEGARTY A. F.; FROST, L. N. Elimination-addition Mechanism for the Hydrolysis of Carbamates. Trapping of an Isocyanate Intermediate by an o-amino-group. **Journal of the Chemical Society Perkin Transactions II,** p. 1719-1728, 1973.

48 SARTORÉ, G.; BERGON, M.; CALMON, J. P. Kinetics and Mechanism of hydrolysis of O-Aryl N-Phenylthiocarbamates. **Journal of Chemical Society Perkin Transactions II**, p. 650-653, 1977.

49 CHAPMAN, T. M. Models for Polyurethane Hydrolysis under Moderately Acidic Conditions: A Comparative Study of Hydrolysis Rates of Urethanes, Ureas, and Amides. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 27, p. 1993-2005, 1989.

50 MATUSZAK, M. L.; FRISCH; REEGEN S. L. Hydrolysis of Linear Polyurethanes and Model Monocarbamates. **Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition**, v. 11, p. 1683-1690, 1973.

51 JOHNSON, S. L.; MORRISON, D. L. Kinetics and Mechanism of Decarboxilation of N-Arylcarbamates. Evidence for Kinetically Important Zwitterionic Carbamic Acid Species of Short Lifetime. **Journal of the American Chemical Society**, v. 94, p. 1323-1334, Feb. 1972.

52 CAPLOW, M. Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown. **Journal of the American Chemical Society,** v. 90, p. 6795-6803, Nov. 1968.

53 GREEN, R. J.; et al Investigation of the Hydration Kinetics of Novel Poly(ethylene oxide) Containing Polyurethanes **Langmuir**, v. 16, p. 2744-2750, 2000.

54 THE DOW CHEMICAL COMPANY, Van der Wall; R. Hanno. **Process for conversion of polyurethane polymer to polyol and fresh polyurethane polymer therefrom.** Int. C08J 011/24. U.S. n. 5,274,004. 15 June 1992, 28 Dec. 1993.

55 AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INC, Reinaldo M. Machado; Brian E. Farrell. **Process for modifying the glycolysis reaction product of polyurethane scrap.** Int. C08G 018/14. U.S. n. 5,300,530. 11 Dec. 1992, 5 Apr. 1994.

56 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Munzmay, T. **Process for the production of compounds containing hydroxyl groups from (polyurethane) polyurea waste materials.** Int. C08J 011/04. U. S. n. 5,508,312. 26 April 1995, 16 April 1996.

57 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Munzmay, T.; et al. **Process for the decompostion of polyurethane plastics.** Int. C08J 011/04. U.S. n. 5,616,623. 20 Nov. 1995, 1 Apr. 1997.

58 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Georg Niederdellmann. **Process for the continuous high temperature glycolytic cleavage of polyurethane plastics waste in screw machines.** Int. B29C 029/00; C08J 011/00; C08L 075/00; B09B 003/00. U.S. n. 4,511,680. 24 Aug. 1983, 16 Apr. 1985.

59 BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Falke P.; et al. **Production of rigid to semirigid polyurethane foams having an increased proportion of open cells and reduced shrinkage.** Int. C08J 011/04; C08G 008/04. U. S. n. 5,654,344. 3 Apr. 1995, 5 Aug. 1997.

60 KACPERSKI, M.; SPYCHAJ, T. Rigid Polyurethane Foams with Poly(ethylene terephthalate)/Triethanolamine Recycling Products. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 10, p. 620-624, 1999.

61 KELLY, A. **Concise Encyclopedia of Composite Materials.** Revised ed. Oxford: Pergamon, 1995.

62 THE NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST) **Standard Reference Database 69** - July 2001.

63 MORITA T.; ASSUMPÇÃO R. M. V. **Manual de soluções, reagentes & solventes.** 2. ed. São Paulo: Edgrad Blücher, 1990.

64 PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F. **Purification of Laboratory Chemicals**. 3. ed. Oxford: Pergamon Press, 1992.

65 DOW PLASTICS. **Dow Liquid Epoxy Resins**, 2001.

66 REICHHOLD. **Boletim Técnico RESAPOL 10-228**, 23/09/99.

67 REICHHOLD. **Certificado de análise** Lote 023556 n° 170406600-7, 25/06/2001.

68 DOW QUÍMICA. **Folha de informações sobre segurança de produto (FISP) VORATEC SD 179 POLIOL**, 1999.

69 DOW QUÍMICA. **Folha de informações sobre segurança de produto (FISP) VORATEC SD 100 ISOCIANATO**, 1999.

70 GOMIDE, R.; **Operações Unitárias,** v. 1 Operações com Sistemas Sólidos Granulares, ed. do autor São Paulo: 1983.

71 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 1622-93** Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics, 1993.

72 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 3132-84** Standard Test Method for Solubility Range of Resins and Polymers, 1990.

73 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 5226-92** Standard Practice Method for Dissolving Polymer Materials, 1992.

74 KREVELEN, D. W. V. **Properties of Polymers** 3. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1994.

75 MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments** 3. ed. Toronto: John Wiley & Sons, 1991.

76 MARCH, J. **Advanced Organic Chemistry** Reactions, Mechanism and Structure, 4. ed. New York: Wiley, 1992.

77 MCMANUS S. P.; et al Studies of the Catalyzes Reaction between Alcohols and Alkyl Isocyanates Evidence for a Light-Assisted Reaction **Journal of Organic Chemistry**, v. 42, n. 8, p. 1428-1433, 1977.

78 STALEY,H. B.; DAVID D. J. **Analytical Chemistry of the Polyurethanes**. High Polymers v. XVI Part III. Reprint Ed. Huntington: John Wiley & Sons, 1979.

79 DAWSON, B.; HOPKINS S.; SEWELL, P. R. The Analysis of Polyurethane Foams. I. Identification of Components. **Journal of Applied Polymer Science** v. 14, p. 35-43, 1970.

80 DAWSON, B.; HOPKINS S.; SEWELL, P. R. The Analysis of Polyurethane Foams. II. Chemical Constitution of the Polymer. **Journal of Applied Polymer Science** v. 14, p. 45-51, 1970.

81 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **E 1790-00** Standard Practice for Near Infrared Qualitative Analysis, 2000.

82 ROBINSON; J. W. **Practical Handbook of Spectroscopy**. Boston: CRC Press, 1991.

83 SETTLE, F. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry.** New Jersey: Prentice Hall, 1997.

84 SIGGIA, S; HANNA, J. G.; KERVENSKI, I. R. Quantitative Analysis of Mixtures of Primary, Secondary, and Tertiary Aromatic Amines. **Analytical chemistry,** v. 22, n. 10, p. 1295-1297, 1950.

85 SIGGIA, S.; **Quantitative Organic Analysis via Functional Groups.** 3 ed. New York: Wiley, 1963.

86 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 2572-91** Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers, 1991.

87 CERSA. **Método de análise: % de sólidos e solventes**, 2001.

88 CERSA. **Método de análise: Gel time, intervalo de reação e pico exotérmico**, 2001.

89 BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES. **More solutions to sticky problems** A guide to getting more from your Brookfield viscometer. Stoughton, 1996.

90 NIELSEN, L. E. **Polymer Rheology** New York: Marcal Dekker, 1977.

91 PATTON, T. C. **Paint Flow and Pigment Dispersion**. 2. ed., John Wiley & Sons, 1982.

92 FAZANO, C. A. T. U. **Tintas métodos de controle de pinturas e superfícies**. 5. ed. São Paulo: Hemus, 1998.

93 CAHN, R. W. **Concise Encyclopedia of Materials Characterization**. Oxford: Pergamon Press, 1993.

94 QUADRANT ENGINEERING PLASTIC PRODUCTS. **Design and Fabrication Reference Guide,** 2001.

95 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 2240-00** Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness, 2000.

96 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 256-93a** Standard Test Methods for determining the Pendulum Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics, 1993.

97 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 638-97** Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 1997.

98 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 790-96a** Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, 1996.

99 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **D 3418-97** Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers by Thermal Analysis, 1997.

100 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **E 1356-91** Standard Test Method for Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry or Differential Thermal Analysis, 1991.

101 GIACOVAZZO, C.; et al **Fundamentals of Crystallography**. Oxford: International Union of Crystallography, 1994.

102 MARCK, J. E. **Physical Properties of Polymers Handbook.** New York: American Institute of Physics, 1996.

103 FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**, 2. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1992.

104 CORISH, P. J. Identification and Analysis of Polyurethane Rubbers by Infrared Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 8, p. 1298-1306, Aug. 1959.

105 FURER, V. L. Hydrogen bonding in ethyl carbamate studied by IR spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, n. 449, p. 53-59, 1998.

106 NAKAYAMA, K.; INO, I.; MATSUBARA, I. Infrared Spectra and Struture of Polyurethane Elastomers from Polytetrahydrofuran, Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, and Ethylenediamine. **Journal of Macromolecular Science - Chemistry**, v. A3, p. 1005-1020, Aug 1969.

107 WOO, S.; LIU, T. The Absorption Spectra and Dissociation Energies of Cyanic Acid and Some Isocyanates. **Journal of Chemical Physics**, v. 3, p. 544-546, Sep. 1935.

108 SUNG, C. S. P.; SCHNEIDER, N. S. Infrared Studies of Hydrogen Bonding in Toluene Diisocyanate Based Polyurethane. **Macromolecules**, v. 8, n. 1, p. 68-72, Jan.-Fev. 1975.

109 YEN, F; HONG, J. Hydrogen-Bond Interactions between Ester and Urethane Linkages in Small Model Compounds and Polyurethanes. **Macromolecules**, v. 30, p. 7927-7938, 1997.

110 SUNG, C. S. P.; SMITH, T. W.; SUNG, N. H. Properties of Segmented Polyether Poly(urethaneureas) Based on 2,4-Toluene Diisocyanate. 2. Infrared and Mechanical Studies. **Macromolecules,** v. 13, p. 117-121, 1980.

111 WANG, S.; SUNG, C. S. P. Spectroscopic Characterization of Model Urea, Urethane Compound, and diamine Extender for Polyurethane-Urea. **Macromolecules**, v. 35, n. 3, p. 877-882, 2002.

112 WANG, S.; SUNG, C. S. Fluorescence and IR Characterization of Cure in Polyurea, Polyurethane, and Polyurethane-Urea. **Macromolecules**, v. 35, n. 3, p. 883-888, 2002.

113 LIU, J.; MA, DEZHU; LI, Z. FTIR studies on the compatibility of hard-soft segments for polyurethane-imide copolymers with different soft segments. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 661-665, 2002.

114 ELWELL, M. J.; et al In-Situ Studies of Structure Development during the Reactive Processing of Model Flexible Polyurethane Foam Systems Using FT-IR Spectroscopy, Synchroton SAXS, and Rheology. **Macromolecules,** v. 29, p. 2960-2968, 1996.

115 SILVERSTEIN, R. M.; et al. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos,** 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991.

116 MEHL, J. T.; et al Characterization of polyether and Polyester Polyurethane Soft Blocks Using MALDI Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 11, p. 2490-2498, June 2000.

117 ZAWADZKI, S. F.; PAULUS, V. M. Reavaliação da degradação parcial por hidrólise alcalina de espumas rígidas de poliuretano In: **ANAIS 6 ° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS**, IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM, Gramado, 2001. p. 789-792.

118 BORDA, J.; PÁSZTOR, G.; ZSUGA, M. Glicolysis of polyurethane foams and elastomers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 68, p. 419-422, 2000.

119 MENGER, F. M.; GLASS, L. E. Dominance of an Ionic Mechanism over a Cyclic Concerted Process in a Hydrocarbon Solvent. **Journal of Organic Chemistry**, v. 39, n. 16, p. 2469-2470, 1974.

120 XUE, S.; et al Preparation of Epoxy Hardeners from Waste Rigid Polyurethane Foam and their Application. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 56, p. 127-134, 1995.

121 KANAYA, K.; TAKAHASHI, S. Decomposition of Polyurethane Foams by Alkanolamines. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 51, p. 675-682, 1994.

122 GRASSIE, N.; ZULFIQAR, M. Thermal degradation of the Polyurethane from 1,4-Butanediol and Methylene Bis(4-Phenyl Isocyanate). **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 16, p. 1563-1574, 1978.

123 MATUSZAK, M. L.; FRISCH, K. C. Thermal Degradation of Linear Polyurethanes and Model Biscarbamates. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Ed.**, v. 11, p. 637-648, 1973.

124 LATTIMER, R. P.; et al MALDI-MS analysis of pyrolysis products from a segmented polyurethane. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 48, p. 1-15, 1998.

125 LATTIMER, R. P.; WILLIANS, R. C. Low-Temperature pyrolysis products from a polyether-based urethane. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 63, p. 85-104, 2002.

126 GUIGNOT, C.; et al Degradation of segmented poly(etherurethane) Tecoflex induced by electron beam irradiation: Characterization and evaluation. **Nuclear Instruments and Materials in Physics Research B**, n. 185, p. 100-107, 2001.

127 NEWMAN, C. R.; FORCINITI, D. Modeling the Ultraviolet Photodegradation of Rigid Polyurethane Foams. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 40, n. 15, p. 3346-3352, 2001.

128 BEACHELL, H. C.; CHANG, I. L. Photodegradation of Urethane Model Systems. **Journal of Polymer Science**, v. 10, p. 503-520, 1972.

129 SCHNEIDER, N. S.; et al Thermal Transition Behavior of Polyurethanes based on Toluene Diisocyanate. **Macromolecules**, v. 8, n. 1, p. 62-67, Jan-Feb. 1975.

130 LIN, C. L.; et al Multinuclear Solid-State NMR, DSC, and Conductivity Studies of Solid Polymer Electrolytes Based on Polyurethane/Poly(dimethylsiloxane) Segmented Copolymers. **Macromolecules,** ASAP, 2002.

131 CHEN, T. K.; SHIEH, T. S.; CHUI, J. Y. Studies on the First DSC Endotherm of Polyurethane Hard Segment Based on 4, 4'-Diphenylmethane Diisocyanate and 1,4-Butanediol **Macromolecules**, v. 31, p. 1312-1320, 1998.

132 CHEN, T. K.; CHUI, J. Y.; SHIEH, T. S. Glass Transition Behaviors of a Polyurethane Hard Segment based on 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethane and 1,4-Butanediol and the Calculation of Microdomain Composition. **Macromolecules**, v. 30, p. 5068-5074, 1997.

133 YEGAMCH, H.; et al Synthesis and properties of novel thermoplastic poly(urethane-imide)s. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 2207-2211, 2000.

134 VELANKAR, S.; COOPER, S. L. Microphase Separation and Rheological Properties of Polyurethane Melts. 1. Effect of Block Length. **Macromolecules**, v. 31, n. 26, p. 9181-9192, 1998.

135 JIMENEZ, G.; et al Effect of the segment on the fatigue behavior of segmented polyurethanes. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 2039-2050, 2000.

136 LEE, B. S.; et al Structure and Thermomechanical Properties of Polyurethane Block Copolymers with Shape Memory Effect. **Macromolecules**, v. 34, p. 6431-6437, 2001.

137 SEYMOUR, R. W.; COOPER, S. L. Thermal Analysis of Polyurethane Block Polymers. **Macromolecules**, v. 6, n. 1, p. 48-53, Jan.-Feb. 1973.

138 MOTHÉ, C. G.; ARAÚJO, C. R. Properties of polyurethane elastomers and composites by thermal analysis. **Thermochimica acta,** p. 321-325, 2000.

139 BILBAO, R.; et al Kinetics of thermal decomposition of polyurethane foams in nitrogen and air atmospheres. **Journal of Analytical and applied Pyrolysis**, v. 37, p. 69-82, 1996.

140 GAUSS. **Reciclagem de Termofixos & Fiberglass**, 1998.

141 RYONG, J. R. X-ray Diffraction. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering** 2. ed. New York: John Wiley, v. 17, p. 943-990, 1988.

142 SEEFRIED, C. G.; KOLESKE, J. V.; CRITCHFIELD, F. E. Thermoplastic Urethane Elastomers. III. Effects of variations in Isocyanate Struture. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 19, n. 10, p. 3185-3191, 1975.

143 CAMBERLIN, Y.; et al Synthesis and DSC Study of Model Hard Segments from Diphenyl Methane Diisocyanate and Butane Diol. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Ed.,** v. 20, p. 383-392, 1982.

144 YONTZ, D. J.; HSU, S. L. A Mass Spectrometry Analysis of Hard Segment Length Distribution in Polyurethanes. **Macromolecules**, v. 33, p. 8415-8420, 2000.

145 SUNG, C. S. P.; HU, C. B.; WU, C. S. Properties of Segmented Poly(urethaneureas) Based on 2,4-Toluene Diisocyanate. 1. Thermal Transitions, X-Ray Studies, and Comparison with Segmented Poly(urethanes). **Macromolecules**, v. 13, n. 1, p. 111-116, Jan.-Feb. 1980.

146 KAZMIERCKAC, M. E.; et al Investigations of a Series of PPDI-based Polyurethane Block Copolymers. I. General Morphology. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 27, p. 2173-2187, 1989.

147 RAVVE, A. **Principles of Polymer Chemistry**. New York: Plenum, p. 335-342.

148 LI, Y.; MAO, S. Study on the Properties and Application of Epoxy Resin/Polyurethane Semi-interpenetrating Polymer Networks. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, p. 2059-2063, 1996.

149 REICHHOLD. **Guia de Resistência Química**, 1994.