

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Ronaldo Pedro da Silva

**Utilização de pó de poli(tereftalato de etileno) pós-consumo e do óleo de
mamona (*Ricinus Communis*) no desenvolvimento de espuma flexível**

Campina Grande – PB

2017

Ronaldo Pedro da Silva

Utilização de pó de poli(tereftalato de etileno) pós-consumo e do óleo de mamona (*Ricinus Communis*) no desenvolvimento de espuma flexível

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientadores: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira:

Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586u Silva, Ronaldo Pedro da.
Utilização de pó de poli (tereftalato de etileno) pós-consumo e do óleo de mamona (*Ricinus communis*) no desenvolvimento de espuma flexível / Ronaldo Pedro da Silva. – Campina Grande, 2017.
76 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira, Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo".
Referências.

1. Polímeros. 2. Poliuretano - Espumas. 3. Pós-Consumo – Reciclagem de PET. 4. Óleo de Mamona. I. Lira, Hélio de Lucena. II. Melo, Tomás Jeferson Alves de. III. Título.

CDU 678.7(043)

CURRICULUM VITAE

- Tecnologia em Agronegócio pela Universidade de Uberaba (2009).
- MBA em Gestão de Empreendimentos Inovadores pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG/PaqTc-PB (2010).
- Licenciatura Ciências Biológicas pela Universidade Estadual da Paraíba – UEPB (2013).

RONALDO PEDRO DA SILVA

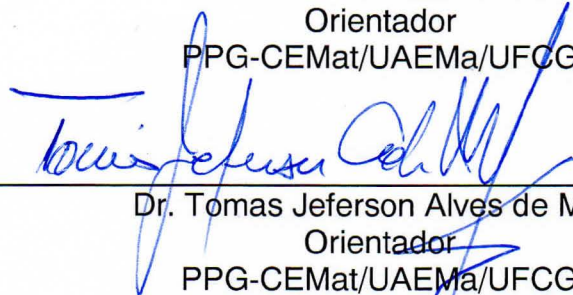
UTILIZAÇÃO DE PÓ DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) PÓS - CONSUMO
E ÓLEO DE MAMONA (RICINUS COMMUNIS) NA PRODUÇÃO DE ESPUMA
FLEXIVEL”.

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de **Mestre
em Ciência e Engenharia de
Materiais**.

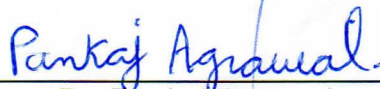
Aprovado em: 23/02/2017



Dr. Hélio de Lucena Lira
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Tomas Jeferson Alves de Melo
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Pankaj Agrawal
Examinador Externo
UFCG



Dr.ª Maria Aparecida Ribeiro Bonifácio
Examinadora Externa
UFCG

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a Terezinha Duarte, minha companheira de cada momento de construção dessa nova etapa da minha vida. Pelo seu carinho, paciência e por mais escuro que seja o meu caminho ela está a ilumina-lo. A você Terezinha o meu afeto,

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Dr. **Hélio de Lucena Lira** e Dr. **Tomas Jeferson Alves de Mélo**, pela generosidade de me aceitar como aluno, por terem sido pacientes na minha orientação, fizeram com que eu superasse as dificuldades encontradas durante essa jornada.

Ao Dr. **Pankaj Agrawal**, pela sua disponibilidade em tirar minhas dúvidas na utilização dos laboratórios e de softwares que facilitaram o desenvolvimento do meu trabalho.

Ao Prof. Dr. **Marcus Vinicius Lia Fook**, por ter me indicado ao Prof. Dr. **Hélio de Lucena Lira** e disponibilizar os laboratórios do CERTBIO para algumas análises.

Aos **técnicos e funcionários** dos laboratórios de ensaios mecânicos, termologia e reologia da UFCG.

Aos meus pais, **Geneton Pedro da Silva** e **Beatriz Dias da Silva**, pelas valiosas benções.

A minha esposa e companheira **Terezinha**, pela dedicação e incentivos altamente necessários.

As minhas irmãs **Rosilene Montenegro**, **Rosalva Dias** e **Rosane Dias**, pelo apoio e pela torcida em todo o tempo dessa jornada.

Aos meus filhos **Carlos Moreno**, **Pedro Afonso** e **Daniel Pedro**, pela inspiração do arcanjo **Miguel** sentir um Amor sublime.

A **CAPES** pelo apoio financeiro.

RESUMO

O presente trabalho envolve o desenvolvimento de espumas flexíveis de poliuretano utilizando matérias primas oriundas da reciclagem de PET pós-consumo e de recursos sustentáveis como o de óleo de mamona. Neste trabalho foram preparadas espumas flexíveis com diferentes proporções de pó de PET pós-consumo e óleo de mamona. A caracterização das amostras foi realizada através das seguintes técnicas; microscopia ótica, análise térmica de TG e DTG, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e ensaios mecânicos de densidade e resistência à tração. A morfologia aberta dos poros das espumas e com células heterogêneas não alteraram significativamente as propriedades avaliadas por termogravimetria, análise FTIR e ensaios de resistência à tração demonstram considerável influência com as mudanças nas proporções do polióis alternativos adotadas nas formulações das espumas flexíveis. A partir dos resultados das curvas termogravimétricas foi observado que há similaridade entre às formulações de espumas flexíveis produzidas neste estudo com de PU petroquímico. Assim como, na análise mecânica, a temperatura de transição vítrea apresentou-se mais elevada com o aumento na proporção do pó de PET e do óleo de mamona. Os ensaios mecânicos de resistência à tração mostraram que com uma maior quantidade de materiais alternativos houve um aumento da resistência à tração, enquanto diminuiu o alongamento. Os resultados apresentados indicaram viabilidade econômica à produção de PU com pó de PET pós-consumo e o óleo de mamona para serem utilizadas como substitutos de parte do poliálcool petroquímico.

Palavras-chave: PET pós-consumo. Óleo de Mamona. Espuma Flexível. Poliuretano.

ABSTRACT

The present work involves the development of flexible polyurethane foams using raw materials derived from recycling and sustainable resources after PET consumption, such as castor oil. In this work, flexible foams with different proportions of PET powder and castor oil were prepared. The characterization of the samples was carried out by the following techniques: Optical microscopy, TG and DTG thermal analysis, infrared absorption spectroscopy (FTIR) and mechanical tests for tensile and tensile strength. The morphology of the open pores of the foams and heterogeneous cells did not significantly alter the properties evaluated by thermogravimetry, FTIR analysis and tensile strength tests demonstrate a considerable influence on variations in proportions of alternative polyols Adopted in flexible foam formulations. From the results of the thermogravimetric curves, it was observed that there is a similarity between the flexible foam formulations produced in this study with petrochemical PU. As in mechanical analysis, the glass transition temperature was higher with the increase in the proportion of PET powder and castor oil. Mechanical tensile strength tests showed that with a greater amount of replacement materials there was an increase in tensile strength while elongation decreased. The results presented indicate an economic feasibility for the production of PU with post-consumer PET powder and castor oil to be used as a substitute for a portion of the petrochemical polyol.

Keywords: Post-consumer PET. Castor oil. Flexible Foam. Polyurethane.

PUBLICAÇÃO

SILVA, Ronaldo P., LIRA, H. L., MÉLO, T. J. A. ***Uso do pó de polietileno tereftalato pós-consumo e óleo de mamona (*ricinus communis*) como inovação na produção de espuma flexível.*** Pedido de patente ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Brasil. Número do Processo, N° BR 10 2016019031 2, agosto de 2016.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Principais reações químicas envolvidas na formação de uma espuma de poliuretana (Vilar, 2004). Os reagentes possuem funcionalidade ¹ 1, mas para formação da poliuretana essa funcionalidade deve ser maior.....	4
Figura 2- Reação de poliadição entre isocianato e poliol (Cangemi, 2006).	4
Figura 3 - Reação de obtenção dos isocianatos (Bolsoni, 2008).	6
Figura 4 - Estrutura do TDI e MDI (Bolsoni, 2008).	7
Figura 5 - Estrutura de ressonância do grupo isocianato (Bolsoni, 2008).	7
Figura 6 - Estrutura dos isômeros do diisocianato de tolueno (TDI 80/20).....	8
Figura 7 - Representação da estrutura do triglicerídeo do ácido ricinoléico (Cangemi, 2006).	10
Figura 8 - Unidade de repetição do PET (Bannach et al, 2011).	16
Figura 9 - Fluxograma da obtenção de espuma flexível.....	28
Figura 10 - Caixote com filme plástico.	29
Figura 11 - Aditivos	29
Figura 12 - Ensaio de resistência à tração e ao rasgo.	32
Figura 13 - Representação esquemática para o ensaio de queima horizontal e vertical (Ribeiro et al, 2013).....	33
Figura 14 - Micrografias óticas obtidas a partir das formulações estudadas (A) formulação F0; (B) formulação F1; (C) formulação F2; (D) formulação F3.	35
Figura 15 - Curvas TG/DTG poliuretano vegetal (Cangemi, 2006).	41
Figura 16 - Curvas TG/DTG poliuretano petroquímico (Cangemi, 2006).	42
Figura 17 - Curva TG/DTG de F0.....	42
Figura 18 - Curva DTG do PET (Lucas <i>et al</i> , 2001).	43
Figura 19 - Curva TG de PET (Bannach <i>et al</i> , 2011).	43
Figura 20 -Curvas de TG/DTG da formulação F1.	44
Figura 21- Curvas de TG/DTG da formulação F2.	44

Figura 22 - Curvas de TG/DTG da formulação F3.	45
Figura 23 - Curvas de TG/DTG do pó de PET.	45
Figura 24 - Espectros de FTIR da espuma F0 e o PET.	47
Figura 25 - Espectros de FTIR da espuma F1 e o PET.	48
Figura 26 - Espectros de FTIR da espuma F2 e o PET.	49
Figura 27 - Espectros de FTIR da espuma F0 e o PET.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Matérias primas.....	26
Tabela 2 - Formulações	28
Tabela 3 - Densidade aparente das espumas flexíveis de poliuretano obtidas com óleo de mamona e PET pós-consumo.	36
Tabela 4 - Deformação permanente por compressão das espumas flexíveis de poliuretano obtidas com óleo de mamona e PET pós-consumo.	37
Tabela 5 – Propriedades mecânicas das espumas flexíveis de poliuretano obtidas com óleo de mamona e PET pós-consumo.....	38
Tabela 6 - Resistência ao rasgo das espumas flexíveis de poliuretano obtidas com óleo de mamona e PET pós-consumo.	39
Tabela 7 - Tempo de queima dos corpos de prova na posição horizontal das espumas flexíveis de poliuretano obtidas com óleo de mamona e PET pós-consumo.	40
Tabela 8 - Comparação entre as bandas de absorção encontradas nas espumas e o PET.	50

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 EVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Poliuretano.....	3
2.2 Isocianato	6
2.3 Poliol	8
2.4 Óleo de Mamona	9
2.4.1 Usos do óleo de mamona no processamento de alimentos.....	11
2.4.2 Uso do óleo de mamona na medicina.....	11
2.4.3 O óleo de mamona como um biodiesel.....	12
2.4.4 Usos do óleo de mamona na indústria química	12
2.4.5 O óleo de mamona para cosméticos.....	12
2.4.6 O óleo de mamona para lubrificação.....	13
2.4.7 O óleo de mamona para tintas e adesivos	13
2.4.8 Usos do óleo de mamona em poliuretano.....	13
2.5 O Poli(tereftalato de etileno) - PET	15
2.5.1 Benefícios da reciclagem do PET	16
2.5.1.1 Benefícios sociais	16
2.5.1.2 Benefícios econômicos.....	16
2.5.1.3 Benefícios ambientais.....	17
2.5.2 Reciclagem de PET.....	17
2.5.2.1 Reciclagem química	17
2.5.2.2 Reciclagem energética	17
2.5.2.3 Reciclagem mecânica.....	18
2.5.3 O PET micronizado	18
2.5.4 Aditivos.....	18
2.5.4.1 Agente de expansão.....	18
2.5.4.2 Catalizadores.....	19
2.5.4.3 Silicones	20
2.5.4.4 Retardantes de chama	20
2.5.4.5 Outros.....	20
2.6 Tipos de Poliuretanos	21
2.7 Espuma flexível	21

2.7.1 Estrutura das células ou poros das espumas flexíveis.....	21
2.7.2 Espumas flexíveis de polióis e isocianatos	22
2.7.2.1 Reações químicas	22
2.7.3 Aplicações das espumas flexíveis.....	23
2.7.4 Processo de fabricação de espumas flexíveis	23
2.8 Revisão Bibliográfica Específica.....	24
2.8.1 Espuma flexível de poliuretano utilizando óleo de mamona.....	24
2.8.2 Uso PET pós-consumo em poliuretano.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1 Materiais	26
3.2 Metodologia	26
3.2.1 Fator de caixa	26
3.2.2 Preparação das espumas	27
3.2.3 Caracterização das espumas.....	30
3.2.3.1 Morfologia.....	30
3.2.3.1 Determinação da densidade.....	31
3.2.3.2 Determinação da deformação permanente à compressão	31
3.2.3.3 Ensaio Mecânico de Tração	32
3.2.3.4 Ensaio de Flamabilidade	32
3.2.2.5 Análise térmica	33
3.2.2.6 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1 Caracterizações das espumas.....	34
4.1.1 Morfologia das espumas flexíveis	34
4.1.2 Densidade aparente	35
4.1.3 Deformação permanente por compressão	36
4.1.4 Ensaio mecânico de tração e resistência ao rasgo	37
4.1.4.1 Tração	37
4.1.4.2 Resistência ao rasgo	39
4.1.5 Flamabilidade.....	39
4.1.6 Análises Térmicas	40
4.1.7 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	46
5. CONCLUSÕES	54
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
----------------------------------	----

1 INTRODUÇÃO

O poliuretano (PU) é um polímero obtido pela reação de poliadição, de isocianatos com polióis. Ele foi inicialmente estudado e desenvolvido pelo químico alemão Otto Bayer em 1937. Na década de 1950 a espuma de poliuretano foi desenvolvida, o que contribuiu para torna-la um dos materiais poliméricos mais populares. O PU tem muitas vantagens devido a diferentes formulações e processos de produção que podem ser ajustados para as mais diversas utilidades, conforme as características físicas desejadas (Bolsoni, 2008).

A espuma flexível de PU é um produto de larga utilidade e de grande aceitação por suas excelentes propriedades, bem como um custo razoável e um processo de produção fácil e simples de ser controlado. O PU ocupa a sexta posição no mercado dos plásticos mais vendidos no mundo, com índice em torno de cinco por cento, comprovando ser um dos produtos mais versáteis empregados pela indústria de plásticos (Vilar, 2004).

O crescimento do mercado brasileiro de PU entre 2008 e 2012 foi de 6% ao ano. Para o período de 2012 a 2016 estima-se uma taxa anual de crescimento semelhante àquela observada entre 2008 e 2012 (Bain & Company, 2014). O seu uso crescente na indústria de materiais plásticos é devido à sua excelente resistência à abrasão, flexibilidade a baixa temperatura e excelentes propriedades químicas, mecânicas e físicas (Wang *et al*, 2015).

A produção de PU depende das duas matérias primas principais derivadas do petróleo, ou seja, polióis e isocianatos. Com o notável crescimento e desenvolvimento do mercado de PU, atualmente mais atenção tem sido dada para sua obtenção com recursos de fontes renováveis. Assim, a substituição de matérias primas à base de petróleo por recursos renováveis tornou-se um grande desafio contemporâneo em termos de meio ambiente e economia (Wang *et al*, 2015).

O uso de materiais alternativos é de grande importância para o mercado de espumas flexíveis de poliuretano, tendo em vista que hoje quase toda a sua totalidade é produzida por derivados do petróleo. A utilização de óleo de mamona na produção desse poliuretano constitui uma alternativa à produção de espumas por se tratar de um material renovável de base biológica e biodegradável, além de contribuir para a geração de renda. Uma das vantagens da utilização do óleo de

mamona na produção do PU flexível é a redução de uso de poliol petroquímico (Freire, 2006).

No óleo de mamona, o grupo hidroxilo no átomo de carbono 12 do ácido ricinoléico, o principal ácido graxo deste óleo, reage com isocianatos para formar a estrutura de reticulação. Portanto, é possível para o óleo de mamona formar poliuretano sem qualquer pré-tratamento (Benes *et al*, 2012).

O poli(tereftalato de etileno) - PET é um polímero termoplástico que possui excelentes propriedades mecânicas, de barreira e transparência e, com o crescimento populacional, houve um grande aumento na utilização desse plástico em embalagens de refrigerantes, águas, sucos e óleos. A indústria de embalagens cresceu trazendo novas alternativas para um imenso e crescente mercado urbano juntamente com a necessidade de reciclar os resíduos sólidos do PET pós-consumo (Mello *et al*, 2009).

A indústria de reciclagem surgiu com objetivo de preservar o meio ambiente, desenvolvendo novas técnicas de processos, possibilitando muitas atividades industriais, tornando a reciclagem também uma alternativa de investimento e geração de trabalho e renda. As vantagens proporcionadas pela reciclagem dos plásticos decorrem do fato de que é mais econômica a produção a partir desta forma, pela diminuição dos custos com energia, matéria-prima e recursos hídricos (Silva *et al*, 2008).

O PET pós-consumo reciclado tem diversos fins. No Brasil como em todo o mundo, só uma pequena fração desse material produzido é reaproveitada, necessitando assim de um maior estímulo para a sua reciclagem (Silva *et al*, 2008).

O PET pós-consumo pode ser empregado na formulação de espumas rígidas e flexíveis (Duarte *et al*, 2003; Sousa, 2006).

Portanto, este trabalho tem como objetivo a utilização de duas matérias primas alternativas, sendo uma o óleo de mamona oriunda de fonte renovável a outra o polímero de PET pós-consumo, na produção de espuma flexível de poliuretano. Espera-se com isso, contribuir com o desenvolvimento de um material ambientalmente responsável e sustentável.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poliuretano

O Poliuretano (PU) é um dos produtos poliméricos mais empregados e versáteis, compreendendo uma ampla gama de aplicações como espumas e elastômeros flexíveis até plásticos rígidos. (Bolsoni, 2008).

O PU é formado a partir da reação de isocianatos, principalmente o diisocianato de difenilmetano (MDI) e o diisocianato de tolueno (TDI), com polióis, poliéteres polióis ou poliésteres polióis, na presença de catalisadores e aditivos. Entre os principais catalisadores e aditivos, estão os agentes de expansão, os surfactantes e os pigmentos (Univar Polyurethane, 2014).

Os compostos contendo hidroxilas são os mais importantes reagentes para os isocianatos, sendo normalmente chamados de polióis. As diferentes combinações de isocianatos, polióis e aditivos geram uma variedade de poliuretanos, suas aplicações são voltadas, para as indústrias de mobiliário, de construção civil, de eletrodomésticos, automóveis e de calçados (Vilar, 2005).

Os polióis são adicionados em condições controladas aos isocianatos, formando ésteres do ácido carbâmico. O nome trivial uretana que é utilizado pelos compostos do etil-carbamato, deram a toda química do poliuretano seu nome: poliisocianato e polióis formam poliuretanos.

O TDI é mais utilizado para produção de espumas flexíveis. Tanto poliéteres polióis quanto poliésteres polióis podem ser utilizados em todos os tipos de poliuretano (Univar Polyurethane, 2014).

Aminas primárias e secundárias (amônia, hidrazina, aminas aromáticas e alifáticas primárias e secundárias) com seu caráter nucleofílico, reagem vigorosamente com isocianatos, formando poliuréias. Apesar das duas reações anteriores (grupos aminas com isocianatos e hidroxilas com isocianatos) serem de grande importância para a polimerização, existe ainda uma terceira reação de grande importância, a reação de isocianato com água resultando em um ácido carbâmico, que por possuir baixa estabilidade se dissocia em dióxido de carbono e a amina correspondente. Esta amina reage imediatamente com o isocianato presente no meio reacional, como descrito anteriormente, formando uma ureia simétrica. O

dióxido de carbono formado age como agente de expansão durante o processo de polimerização (Vilar, 2004).

A reação de síntese do uretano é ilustrada na Figura 1 abaixo, através da reação química entre grupo isocianato e um grupo hidroxila.

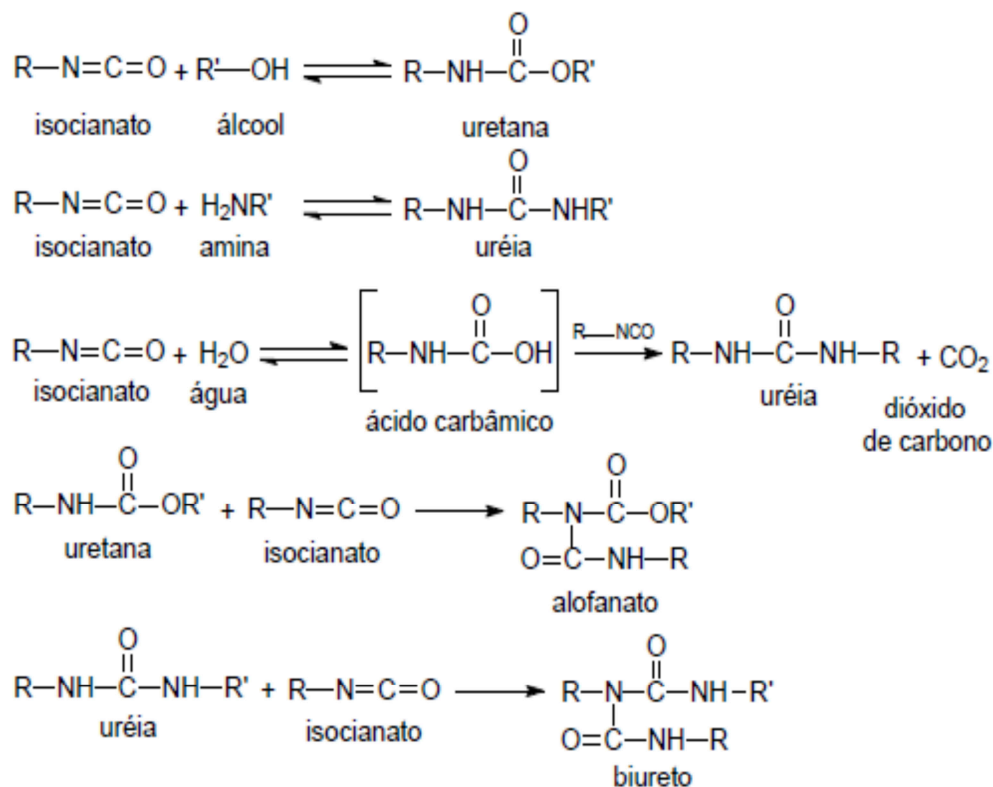


Figura 1- Principais reações químicas envolvidas na formação de uma espuma de poliuretana (Vilar, 2004). Os reagentes possuem funcionalidade¹ 1, mas para formação da poliuretana essa funcionalidade deve ser maior

Os poliuretanos são formados pela reação de poliadição entre um isocianato (di ou polifuncional) e um poliálcool, ou seja, um álcool polifuncional, como mostrado na Figura 2.

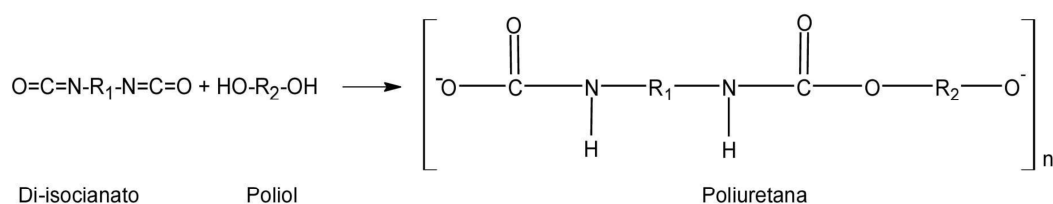


Figura 2- Reação de poliadição entre isocianato e poliálcool (Cangemi, 2006).

Os isocianatos e polióis são as duas partes principais do conteúdo químico na síntese de espumas de poliuretano. Os agentes de expansão, catalisadores, tensores ativos e outros produtos químicos também são necessários para modificar os processos e propriedades.

A proposta original para poliuretanos era utilização como substituto às fibras de nylon, mas seu maior sucesso foi alcançado na forma de espumas. (Serves, 2007).

A comercialização dos poliuretanos teve início na Alemanha no final da década de 30, com a fabricação de espumas rígidas, adesivos e tintas. Os elastômeros de poliuretano originaram-se no início da década de 40, na Alemanha e Inglaterra. As primeiras espumas flexíveis de poliuretano foram fabricadas na década de 50. Durante a década de 60 o uso de clorofluorcarbonos (CFC) como agentes de expansão das espumas rígidas resultou no grande emprego deste material como isolante térmico (Xing, 2014).

Na década de 70, as espumas semirrígidas revestidas com materiais termoplásticos foram largamente utilizadas na indústria automobilística. Na década de 80, o crescimento do interesse comercial por poliuretanos foi a moldagem por injeção e reação (RIM), que forneceu ímpeto aos estudos da relação entre a estrutura molecular e as propriedades dos poliuretanos. Na década de 90 devido à preocupação com o meio ambiente, pesquisas foram voltadas para a substituição dos clorofluorcarbonos, considerados danosos a camadas de ozônio. Nas últimas décadas foram obtidos poliuretanos com diferentes características, dentre as quais se destacam as pesquisas com poliuretanos de cristal líquido, blendas e compósitos com poliuretanos e poliuretanos derivados de monômeros extraídos de fontes naturais renováveis (vegetais) como alternativa aos derivados do petróleo (Xing, 2014).

Grande parte dos polióis é utilizada na preparação de espumas, que são materiais de baixa densidade com elevada área superficial cujas aplicações, em geral, requerem uma cadeia de poliéter que é hidroliticamente mais estável. Poliéteres são menos viscosos que poliésteres e mais fáceis de serem processados. Finalmente, espumas flexíveis à base de poliéteres são macias e mais resilientes, propriedades desejáveis em aplicações de assentos e colchões (Pereira, 2010).

2.2 Isocianato

Em 1848, Wurtz foi o primeiro a sintetizar isocianatos pela reação de dietilsulfato e cianeto de potássio, no entanto, o primeiro pesquisador a mencionar a síntese do isocianato por meio da fosgenação da amina foi Hentschel, em 1884.

Segundo Bolsoni (2008), muitos métodos de preparação dos isocianatos são reportados na literatura, porém a fosgenação de aminas tornou-se o único método de importância industrial, conforme mostrado na reação da Figura 3.

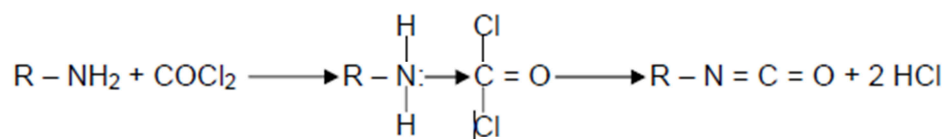


Figura 3 - Reação de obtenção dos isocianatos (Bolsoni, 2008).

Os isocianatos podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos. No mercado são encontrados diversos tipos de isocianatos, porém, cerca de 95% de todos isocianatos consumidos são derivados dos isômeros do tolueno diisocianato (2,4- ou 2,6-diisocianato de 1-metil-benzeno), conhecidos como 2,4-TDI e 2,6-TDI, e dos isômeros do difenilmetano diisocianato (MDI), conhecidos como 4,4-MDI, 2,4-MDI e 2,2-MDI. As razões para o amplo uso destes isocianatos estão na maior reatividade destes compostos frente aos isocianatos alifáticos e menores custos de obtenção (Vilar, 2004).

O MDI puro é um sólido branco-amarelado com ponto de fusão em torno de 38 °C, com tendência a formar dímero insolúvel quando armazenado acima de 40 °C é o isocianato mais consumido no mundo. A Figura 4 apresenta algumas das estruturas do TDI e MDI.

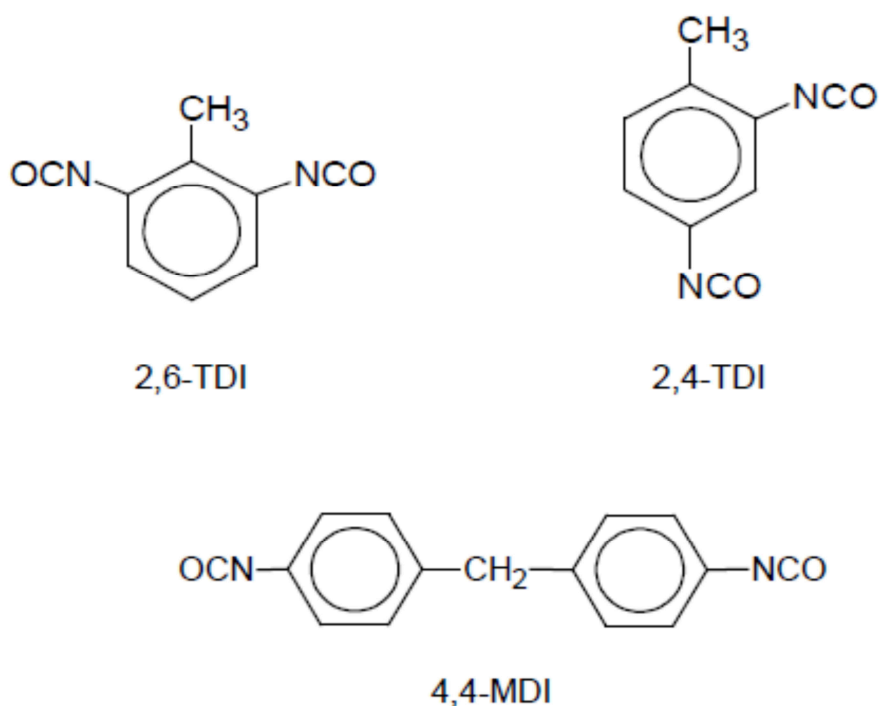


Figura 4 - Estrutura do TDI e MDI (Bolsoni, 2008).

A estrutura eletrônica do grupo isocianato indica os tipos de reações a que o grupo pode submeter-se. A consideração qualitativa de ressonância indica que a densidade de elétrons é maior no oxigênio e menor no carbono, sendo a densidade no átomo de hidrogênio intermediária com a rede de carga negativa (Bolsoni, 2008). A reação 2 apresenta a estrutura de ressonância do grupo isocianato, Figura 5.

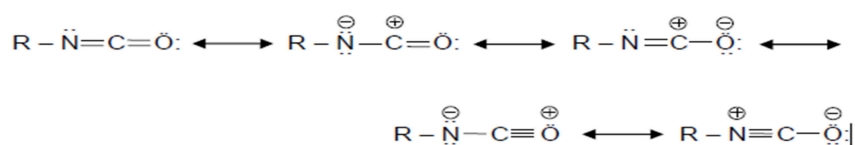


Figura 5 - Estrutura de ressonância do grupo isocianato (Bolsoni, 2008).

Além da reação do isocianato com polióis formando poliuretano, existem reações dos isocianatos formando outros compostos. Os isocianatos usados na indústria de poliuretanos têm, pelo menos, dois grupos isocianato (NCO). O isocianato usado na maioria das espumas flexíveis é o diisocianato de tolueno – TDI, como mostrado na Figura 6. O diisocianato de tolueno apresenta as seguintes formas isômeras, ou seja, mesma fórmula molecular com diferentes fórmulas estruturais:

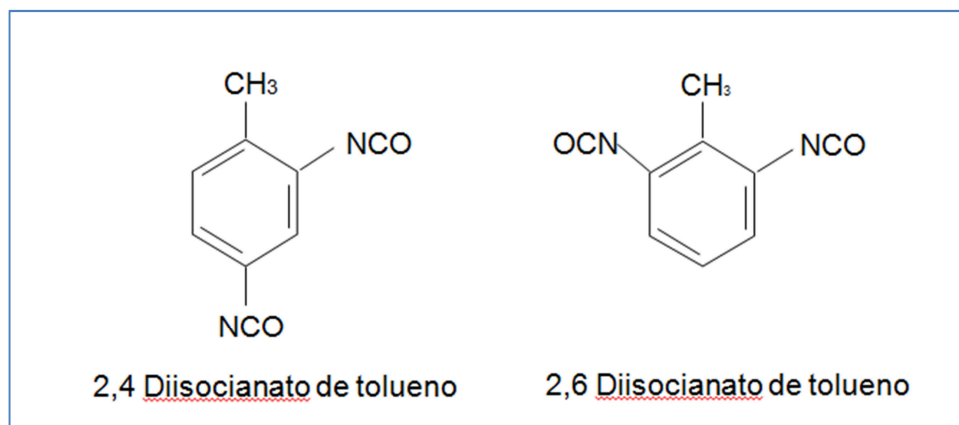


Figura 6 - Estrutura dos isômeros do diisocianato de tolueno (TDI 80/20).

2.3 Poliol

Os polióis mais simples são glicóis, tais como glicóis etilênicos, 1,4-butanodiol, e 1,6-hexanodiol. Estes reagentes de baixa massa molar resultam em segmentos poliméricos rígidos por causa da alta concentração de grupos uretânicos por unidade de cadeia polimérica (Pereira, 2010).

Polióis de massas molares maiores normalmente são poliéteres e poliésteres, oligoméricos ou poliméricos de baixa massa molar terminado por grupos hidroxilas. O processo de fabricação permite uma grande variedade de diferentes materiais de massas molares, estrutura da cadeia, funcionalidade e reatividade diferente. Polióis de cadeias longas (1000-6000 g/mol) com baixo número de hidroxila (1,8 – 3) resultam em poliuretanos elastoméricos (espumas flexíveis e elastômeros), enquanto que polióis de cadeias mais curtas e maior funcionalidade de hidroxila (3 - 12) resultam em produtos com maior densidade de reticulação e mais rígidos (espumas rígidas, revestimentos de alto desempenho) (Vilar, 2004). Além da massa molar e da funcionalidade, os polióis podem ser caracterizados pelo número de hidroxilas totais, número de hidroxilas primárias, equivalente em massa (massa molar/funcionalidade), viscosidade, pH, solubilidade em água e reatividade (Sato, 2002).

Polióis poliéteres são obtidos pela propoxilação ou etoxilação de uma variedade muito grande de materiais de partida, muito maior que a usada para polióis poliésteres. Grande parte dos polióis são utilizados na preparação de espumas, que são materiais de baixa densidade com elevada área superficial e cujas aplicações, em geral, requerem uma cadeia de poliéter que é hidroliticamente

mais estável. Poliéteres são menos viscosos que poliésteres e mais fáceis de serem processados. Finalmente, espumas flexíveis a base de poliéteres são macias e mais resilientes, propriedades desejáveis em aplicações de assentos e colchões. Atualmente, 90% de todas as espumas flexíveis produzidas no mundo utilizam polióis poliéteres em suas composições (Pereira, 2010).

2.4 Óleo de Mamona

Muitos produtos de base biológica, tais como gordura animal ou óleo vegetal, têm glicerídeos e ácidos graxos. A maioria dos ácidos graxos têm o potencial de adicionar ou substituir pelo menos um grupo de hidroxilas na sua cadeia de carbono. Isso significa que os triglicerídeos biológicos podem ser considerados como uma boa alternativa para substituir os polióis à base de petróleo (Xing, 2014).

A mamona (*Ricinus communis* L.) é uma cultura industrial explorada no Brasil, desde muito tempo atrás, em função do óleo contido em suas sementes. O óleo da mamona é um poliálcool natural que possui vasta utilidade industrial, com a vantagem de ser renovável. O óleo serve de matéria-prima para uma grande quantidade de aplicações, tais como: alimentação, química têxtil, papéis, plásticos e borrachas, perfumaria, cosméticos, farmácia, eletroeletrônicos e telecomunicações, tintas, adesivos e lubrificantes, etc. (Freire *et al*, 2006).

A utilização industrial do óleo de mamona é atualmente sugerida como matéria-prima para produção de biodiesel e de polímeros, tornando a mamoneira uma espécie de grande importância econômica e social (Freire *et al*, 2006). Do seu beneficiamento obtém-se com o produto principal, o óleo e, como subproduto, a torta, que possui, enquanto fertilizante, a capacidade de restauração de terras esgotadas. A torta possui alto teor de proteínas (32 a 40%), porém, ela é muito tóxica e só se presta à alimentação animal se passar por um processo de desintoxicação complexo e, muitas vezes, caro. Por esse motivo, muitas empresas preferem vender a torta apenas como fertilizante. Tal polímero é, portanto adequado à criação de “produtos verdes”, que atendem de forma sustentável a geração de trabalho e renda. O Poliuretano de óleo de mamona ganhou o reconhecimento internacional como biomaterial, por apresentar compatibilidade com tecidos vivos, e tem sido utilizado com sucesso na medicina para fabricação de próteses (Freire *et al*, 2006).

Atualmente o óleo de mamona tem possibilitado obter polímeros com uma grande diversidade de propriedades físicas, sendo possível o seu aproveitamento no mercado de poliuretanos, e na formulação de espumas flexíveis e rígidas (Xing, 2014).

O óleo de mamona possui em sua composição cerca de 89% do triglicerídeo derivado do ácido ricinoléico, que é um ácido graxo hidroxilado pouco frequente nos óleos vegetais, sendo os outros 11% constituídos de ácidos graxos não hidroxilados, tais como, ácido linoléico (4,2%), ácido oleico (3,0%), ácido estereático (1,0%), ácido palmítico (1,0%), ácido dihidroxiesteárico (0,7%) ácido linolênico (0,3%) e ácido eicosanóico (0,3%)¹⁰. A funcionalidade do óleo de mamona é cerca de 2,7 e massa molecular média de 950 g mol^{-1} (Vilar, 2004).

O ácido ricinoléico (Figura 7) apresenta a peculiaridade de ser um dos poucos ácidos graxos presentes na natureza, cuja estrutura química possui três grupos funcionais reativos: o grupo carbonila no 1° carbono, uma dupla ligação ou insaturação no 9° carbono e o grupo hidroxila no 12° carbono, que o caracteriza como um poliol natural trifuncional (Ogunniyi, 2006).

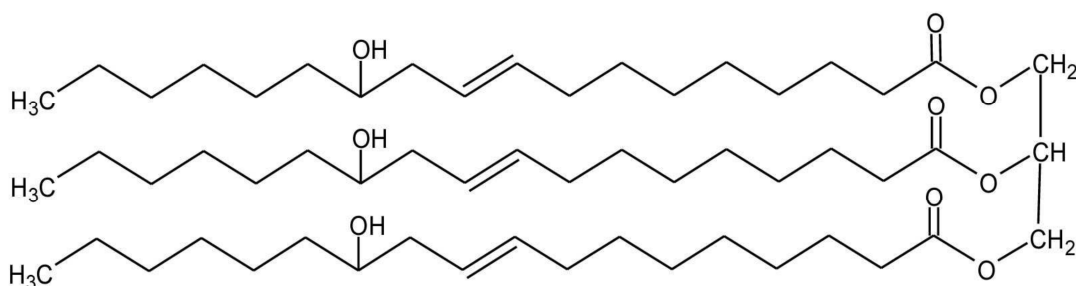


Figura 7 - Representação da estrutura do triglicerídeo do ácido ricinoléico (Cangemi, 2006).

Segundo Ogunniyi (2006) os polióis derivados do óleo de mamona são obtidos por modificações estruturais por meio de reações de transesterificação e esterificação direta do ácido ricinoléico resultando em produtos com considerável interesse para amplas aplicações na síntese de poliuretanos: Espumas – obtenção de polióis para espumas rígidas, semirrígidas e flexíveis com características biodegradáveis. Revestimentos e tintas – para aplicações onde se requer boa resistência à abrasão. Elastômeros – inclui desde adesivos e selantes, até tiras elásticas e compostos encapsulantes. Blendas poliméricas – compostos de poliácrlatos, PVC e polibutadieno.

2.4.1 Usos do óleo de mamona no processamento de alimentos

Embora as sementes da mamoneira contenham proteínas tóxicas de ricina, óleo retirado da semente (óleo de mamona) é utilizado com qualidade em alguns alimentos, devido ao desenvolvimento de métodos para desintoxicar sementes de mamona. A diminuição da ricina se dá com aquecimento a 80°C por 9 minutos (Wang, 2015). Então, aquecimento ou vapor é muito eficaz para desintoxicar ricina.

Na culinária o óleo de mamona é comumente aplicado como aditivos alimentares. No Sul da Ásia, o óleo de mamona é diretamente utilizado para revestir os grãos, como arroz e trigo, dessa forma esses grãos mantêm-se com maior tempo de conservação (Gana *et al*, 2013). Outro exemplo bem sucedido é o uso de poli-ricinoleato de poliglicerol (PGPR). O PGPR é preparado através da esterificação de ácidos ricinoléico com poliglicerol. É um bom agente de emulsão de água em óleo, ele provou ser seguro e comestível quando utilizado em emulsões de gordura láctea na cobertura de chocolate (R Wilson *et al*, 1998). Além disso, a torta de mamona, o subproduto da extração de óleo é também amplamente utilizado como alimento para o gado depois de totalmente cozinhado (Ogunniyi, 2005).

2.4.2 Uso do óleo de mamona na medicina

De acordo com o United States Food and Drug Administration (FDA), óleo de mamona é geralmente reconhecido como seguro e eficaz como um laxante estimulante. Quando no intestino delgado, o óleo de rícino pode ser digerido em ácido ricinoléico e estimular o intestino delgado. O óleo de rícino é também usado para aplicação externa como um protetor da pele ou verruga removedor (FDA OTC Ingrediente Lista, 2006). O óleo de mamona é utilizado para a produção de óleo de rícino polietoxilado, o qual é também conhecido como Cremophor EL e Kolliphor EL. Kolliphor EL é um agente tensor ativo não iônico normalmente aplicada em ambas às drogas e cápsulas líquidas (Zhang *et al*, 2001).

2.4.3 O óleo de mamona como um biodiesel

O óleo de mamona contém um comprimento médio (C18) de ácidos graxos e é possível de ser considerado como um biodiesel. Em comparação com outros óleos vegetais, o óleo de mamona consiste numa elevada quantidades de hidroxilas conferindo propriedades únicas ao óleo e Biodiesel produzido a partir dele. Os 10% de mamona éster metílico misturado com diesel de petróleo pode atingir todos os limites padrão em ASTM D6751 e D7467, mostrando-se um considerável potencial como combustível alternativo (Berman *et al*, 2011).

2.4.4 Usos do óleo de mamona na indústria química

O óleo de mamona tem várias aplicações na indústria química, como a fabricante de sabão, lubrificantes, adesivos, tintas, nylon, e muitos outros derivados úteis.

2.4.5 O óleo de mamona para cosméticos

Como um óleo de base biológica não comedogênico, o óleo de mamona é um ingrediente muito utilizado em cosméticos. Na fabricação de sabão, o óleo de mamona pode ser um excelente espumante de reforço. Devido ao grupo hidroxilo original no ácido ricinoléico, o óleo de mamona pode também atuar como um umectante em sabões, detergentes, shampoos, e ceras de cabelo. Cosméticos com óleo de mamona pode fornecer uma sensação especial de pele sedosa, diminuindo a sensação de pele ou cabelo oleoso. (Nagaraj, 2009).

Um dos produtos distinto de óleo de mamona é conhecido como Turquia óleo vermelho. Turquia óleo vermelho é óleo de mamona realmente sulfatada, que é preparado a partir de óleo e ácido sulfúrico concentrado. O produto é, em seguida, neutralizado com hidróxido de sódio formando uma solução. O óleo de mamona sulfatado é um poderoso agente umidificante e ajuda pigmentos e corantes. Portanto, por isso o óleo vermelho é frequentemente usado em coloração de cabelo. (Ogunniyi, 2005).

2.4.6 O óleo de mamona para lubrificação

Óleo de mamona apresenta uma excelente propriedade de lubrificação em escoamento a frio e também em alta temperatura. De 10 °C, a viscosidade do óleo de mamona é 2420 centipoise (Brady G *et al*, 1986). Algumas empresas de lubrificantes, tais como Castrol, utilizam o óleo de mamona para desenvolver uma alternativa atraente à base de vegetais para lubrificantes em motores a jato, diesel e carros de corrida. Ao contrário dos óleos químicos comuns, óleo de mamona não reage com borrachas naturais. Assim, o óleo de mamona também é considerado como um excelente lubrificante para bicicletas (Brady G *et al*, 1986).

2.4.7 O óleo de mamona para tintas e adesivos

Como um álcool graxo, o óleo de mamona tem propriedades de umedecimento do pigmento específico e é um componente significativo na impressão ou duplicação de tintas (Xing, 2014). Para tintas e adesivos, óleo de mamona e ricinoleato também são usados para ajustar a viscosidade. Em solvente não polar, as cadeias de carbono longas em óleo de mamona vai enrolar o outro para formar estruturas tixotrópicas e contribuem para uma viscosidade mais elevada, o que impede a precipitação a partir de corantes. Quando a força de cisalhamento acontece, estruturas tixotrópicas são desenroladas para oferecer menos viscosidade, o que ajuda a dispersar corantes uniformemente. (Shareef *et al*, 1985).

O óleo de mamona é um líquido não secante. No entanto, o óleo de mamona desidratado é normalmente utilizado na secagem ou semi-secagem de tintas e adesivos. Por remoção do grupo hidroxilo no ácido ricinoléico, óleo de mamona desidratado contém ligações duplas conjugadas. Por conseguinte, o óleo desidratado é convertido em um óleo de seco (Ogunniyi, 2005).

2.4.8 Usos do óleo de mamona em poliuretano

O óleo de mamona é um triglicerídeo com múltiplos grupos hidroxilas. Tal estrutura permite que seja utilizado para fazer poliuretano através da reação com isocianato. Poliuretano de base biológica como o óleo de mamona tem sido

amplamente pesquisado para produzir plásticos, elastômeros, nanopartículas, e espumas.

Nos últimos anos, as nanopartículas de poliuretano foram amplamente desenvolvida e estudada por causa de sua boa estabilidade, biocompatibilidade e propriedades mecânicas (Page *et al*, 2012). Assim, eles são adequados para o revestimento e na administração de fármaco. Uma vez que o Cremophor, o óleo de mamona hidrogenado que é vulgarmente aplicada em medicina, torna-se um material ideal para formar poliuretano. Morral-Ruiz (2014) indicaram que rede de poliuretano pode ajudar a minimizar o risco de reações de hipersensibilidade aguda e melhorar a biocompatibilidade de algumas drogas. Além disso, o poliuretano à base de óleo de mamona pode ser aplicado em engenharia de tecidos sem uma forte reação inflamatória (Laschke, 2009).

Para produção de espumas de poliuretano à base de óleo de mamona, a funcionalidade do óleo bruto é de 2,7. Lyon, Garrett e Frankel (1974) desenvolveram espumas de uretano rígidas a partir de óleo de mamona hidroximetilado com grande quantidade (20-65%) de agentes de ligação cruzada para fortalecer a estrutura e prevenir espumas de encolhimento. As propriedades térmicas de espumas rígidas de poliuretano que contêm óleo de mamona têm sido testadas em sistemas de telhado (Cardoso *et al*, 2008). Zhang *et al* (2013) desenvolveram o óleo de mamona glicerinado epoxidado com base poliol retardador de chamas e apresentá-los em espumas de poliuretano rígidas. Tais espumas mostraram um alto teor de células fechadas.

No entanto, em comparação com as espumas rígidas, as espumas flexíveis de poliuretano à base de óleo mamona são pouco estudadas. Usar diretamente o óleo de mamona para produzir espumas flexíveis de poliuretano conduz a uma baixa resistência e um módulo de elasticidade dependente da temperatura (Nozawa *et al*, 2005). Para polióis de espuma flexível, a faixa de dois grupos hidroxilo em óleo de mamona é muito curta. Ainda assim, é muito utilizado na produção de poliuretano (Zhang *et al*, 2007). Por conseguinte, o estudo de espumas de poliuretano flexíveis à base óleo mamona é significativo.

2. 5 O Poli(tereftalato de etileno) - PET

O Poli(tereftalato de etileno) - é um poliéster, polímero termoplástico. Devido as suas propriedades mecânicas, alta rigidez e transparência (Bolsoni, 2008) o PET é o melhor e mais resistente plástico para fabricação de garrafas, frascos e embalagens para refrigerantes, águas, sucos, óleos comestíveis, medicamentos, cosméticos, produtos de higiene e limpeza, destilados, isotônicos, cervejas, entre vários outros. Com uma alta resistência mecânica e química, o PET suporta o contato com agentes agressivos. Possui excelente barreira para gases e odores. Por isso é capaz de conter os mais diversos produtos com total higiene e segurança – para o produto e para o consumidor.

Com o crescimento populacional houve um grande aumento na utilização desse plástico. A indústria de embalagens cresce trazendo novas alternativas para um imenso e crescente mercado urbano juntamente com a necessidade de reciclar os resíduos provocados pelo descarte dessas embalagens dos produtos consumidos (Bolsoni, 2008).

A indústria de reciclagem surgiu com objetivo de preservar o meio ambiente, desenvolvendo novas técnicas de processos, possibilitando muitas atividades industriais, tornando a reciclagem também uma alternativa de investimento e geração de trabalho e renda. As vantagens proporcionadas pela reciclagem dos plásticos decorrem do fato de que é mais econômica a produção a partir desta forma, pois ocorre a diminuição dos custos com energia, matéria-prima e recursos hídricos. A Reciclagem de PET colabora para preservação ambiental, alcançando plenamente os três pilares do desenvolvimento sustentável que trazem: benefícios sociais, benefícios econômicos e benefícios ambientais. A Reciclagem das embalagens de PET pós-consumo criou todo um setor industrial. Essa indústria baseia-se, nas regras determinadas pelo próprio mercado que é oferta e procura. Surgindo uma forte demanda pela sucata de PET.

O PET reciclado tem diversos fins, entretanto, no Brasil como em todo o mundo, uma pequena fração do material produzido é reaproveitada em recobrimentos, uso que poderia estimular ainda mais o seu processo de reciclagem (Silva *et al*, 2008).

A micronização do PET em pó conserva as propriedades físico-químicas do políol, a figura 8 mostra a unidade de repetição do PET, podendo o mesmo ser

usado em vários compostos como o PET puro (Duarte *et al*, 2003). Polióis de poliéster, reciclados, utilizados em poliuretanos flexíveis apresentam vantagem com relação ao custo, mas mantêm a resistência à tensão ao rasgo e estabilidade dimensional, podendo ser empregado na formulação de espumas rígidas ou flexíveis (Sousa, 2006).

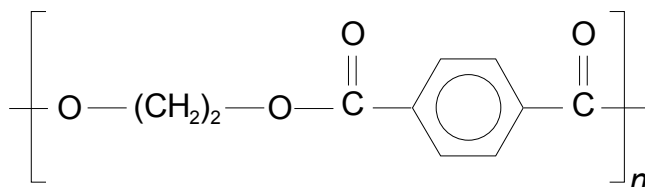


Figura 8 - Unidade de repetição do PET (Bannach et al, 2011).

2.5.1 Benefícios da reciclagem do PET

2.5.1.1 Benefícios sociais

Em qualquer lugar do mundo onde a reciclagem do PET aconteça a maior usuária do insumo é a indústria têxtil. Somente aqui no Brasil, a diversidade de usos permite que o valor pago pela sucata seja altamente atrativo, mantendo em atividade muitas empresas que comercializam sucata de PET, bem como inúmeras Cooperativas e seus catadores, permitindo que a rentabilidade destas permaneça em patamares aceitáveis, garantindo remuneração justa aos trabalhadores e a despeito da ausência de sistemas de coleta seletiva. <http://www.abipet.org.br/>

2.5.1.2 Benefícios econômicos

A Indústria Recicladora do PET pós-consumo no Brasil é economicamente viável, sustentável e funcional. Basta citar que cerca de um terço do faturamento de toda a Indústria Brasileira do PET provém da reciclagem. Gerando impostos, empregos, renda e todos os demais benefícios de uma indústria de base sólida. <http://www.abipet.org.br/>

2.5.1.3 Benefícios ambientais

A produção e uso das garrafas trazem vários benefícios para o meio ambiente. Sua reciclagem potencializa esses benefícios, pois a matéria-prima reciclada substitui resinas virgens que é uma tendência mundial, aprovado pela flutuação dos preços do petróleo e da competitividade do mercado de reciclagem. Não bastasse o reaproveitamento de milhares de toneladas de embalagens que seriam indevidamente destinadas, a reciclagem de PET economiza recursos naturais, muita água e energia. <http://www.abipet.org.br/>

2.5.2 Reciclagem de PET

Pode-se dividir a reciclagem do PET pós-consumo em 3 tipos:

2.5.2.1 Reciclagem química

A reciclagem química conduz à total despolimerização do PET aos monômeros, e pode ser realizada pelos processos de hidrólise, glicólise, metanólise e aminólise. A decomposição via hidrólise, em particular, além de colaborar com o propósito ambiental, também contribui economicamente, pois por meio dela é possível obter etilenoglicol (EG) e, principalmente, ácido tereftálico (PTA) com apenas uma reação (Fonseca *et al.* 2014).

2.5.2.2 Reciclagem energética

O PET tem alto poder calorífico (cerca de 20.000 BTU/kg), com a queima aproveita-se o calor para a geração de energia elétrica, alimentação de caldeiras e altos-fornos. O PET quando queimado exala substâncias como monóxido e dióxido de carbono, acetaldeído, benzoato de vinila e ácido benzóico. Outros materiais combustíveis também podem ser encontrados conforme literatura (MELO, 2004).

2.5.2.3 Reciclagem mecânica

As garrafas de PET pós-consumo são moídas, o produto que resulta desta fase é o floco, que pode ser produzido de diferentes maneiras, e os flocos mais refinados podem ser utilizados diretamente como matéria-prima para a fabricação de resina reciclada. A transformação do PET em flocos deixa o produto mais condensado, reduzindo o volume facilitando o transporte e aumentando o desempenho na transformação em outros produtos (Melo, 2004).

2.5.3 O PET micronizado

A produção de pó de PET, segundo Melo (2004), não tem uma cultura de abordagem explícita quanto aos processos de produção, o pó é normalmente definido como material reduzido a tamanhos micrométricos.

O PET micronizado em pó conserva as propriedades físico-químicas do poliálcool, podendo o mesmo ser usado em vários compostos como o PET puro (Duarte, 2003). Poliálcoois de poliéster, reciclados, utilizados em poliuretanos flexíveis apresentam vantagem com relação ao custo, mas mantêm a resistência à tensão ao rasgo e estabilidade dimensional, podendo ser empregado na formulação de espumas rígidas ou flexíveis (Sousa, 2006).

2.5.4 Aditivos

Além dos poliálcoois e isocianatos há outros componentes na obtenção de espumas de poliuretano: agentes de sopro, catalisadores, silicones, retardantes de chamas entre outros.

2.5.4.1 Agente de expansão

Os agentes de expansão produzem bolhas de gás dentro da estrutura de espumas de poliuretano, são conteúdos significativos na produção da espuma. A água é um agente de sopro amplamente utilizado, porque custa pouco e não prejudica o meio ambiente. O dióxido de carbono produzido a partir da água não

tóxico e pode contribuir para a melhoria de muitas propriedades, tais como densidade e condutividade térmica do PU (Bolsoni, 2008).

Além da água, há também outros tipos de agentes de expansão, tais como clorofluorocarbonos, que são líquidos em estado padrão e depois vaporizam quando absorvem calor produzido a partir da síntese de poliuretano. No entanto, uma vez que os clorofluorocarbonos são considerados uma das principais causas de destruição da camada de ozônio, a aplicação e a produção de clorofluorocarbonos foram estritamente limitadas (Xing, 2014).

2.5.4.2 Catalizadores

Na produção de poliuretanos usam-se catalisadores, estes têm importantes funções na formação das espumas. Os catalisadores aumentam a seletividade das diferentes reações químicas (ligações uretano, uréia, alofanato, biureto, isocianato) que ocorrem ao mesmo tempo na formação dos poliuretanos. As características dos poliuretanos dependem das reações e estas, dependem do tipo e concentração do catalisador ou mistura de catalisadores empregados. (Bolsoni, 2008).

As aminas terciárias são uns dos catalisadores mais usados na fabricação dos poliuretanos atuam diretamente na reação de expansão, são utilizadas nas reações de polimerização do isocianato com o poliál, formando poliuretano, e na reação de expansão do isocianato com a água, formando poliuréia e gás carbônico. Também controlam reações de formação de uréia, uretano/uréia, uretano/isocianato e isocianato/isocianato. Trietilenodiamina, dimetiletanolamina, pentametildietilenotriamina e dimetilciclohexilamina, são exemplos de algumas aminas terciárias utilizadas como catalisadores (Vilar, 2004).

Na reação de polimerização são empregados como catalisadores compostos organometálicos, como o estanho que é muito ativo na reação de polimerização, porém, são sensíveis à estabilidade hidrolítica, o estanho é facilmente oxidado na presença de água ou umidade. Octoato de estanho $[\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2]$ e dibutil dilaurato de estanho (DBTDL) são os catalisadores organometálicos mais utilizados, sendo o octato de estanho o mais utilizado em espumas flexíveis (Vilar, 2004).

2.5.4.3 Silicones

O Silicone é um agente tensoativo que exerce uma função chave como um dos estabilizadores e emulsificante da espuma flexível, emulsificante dos ingredientes da formulação, auxilia na nucleação, tem a função de estabilizar as células da espuma em crescimento e promover a abertura das células (poros). Os surfactantes de silicone baixam a tensão superficial permitindo a introdução na mistura, do ar que irá formar os núcleos das células da espuma. Concentrações adequadas de surfactante de silicone promovem a estabilidade tornando mais difícil a coalescência das bolhas. Os silicones também melhoram a dispersão da água no sistema hidrofóbico poliálcool/isocianato e ajudam na mistura dos isocianatos e polióis, funcionando como emulsificante facilitando o contato e mistura dos componentes da formulação (Bolsoni, 2008). Na produção da espuma é feita a pré mistura de água, silicone e amina (ASA).

O silicone usado nos poliuretanos celulares faz com que a espuma se agrupe dando assim um efeito estabilizante durante o seu crescimento, evitando desta maneira a coalescência das células e colapso (Vilar, 2004).

2.5.4.4 Retardantes de chama

Os PU's são inflamáveis, por isso usam-se os retardantes de chama. Os mais utilizados como retardantes de chama éster fosfato halogenados, a densidade do PU também influencia o comportamento de retardância de chama (Bolsoni, 2008) (Univar Polyurethane, 2014).

2.5.4.5 Outros

Outros aditivos como as cargas, agentes antienvelhecimento, corantes e pigmentos também são utilizados na produção de PU's (Bolsoni, 2009).

2.6 Tipos de Poliuretanos

Os poliuretanos são muitos versáteis e se apresentam de várias formas:

Espumas flexíveis; Espumas rígidas; Elastômeros; Adesivos;
Selantes; Tintas; Revestimentos.

Destes, dar-se-á ênfase às espumas flexíveis, objeto do presente trabalho.

2.7 Espuma flexível

Espumas flexíveis de poliuretano são materiais termorrígidos e podem ser fabricadas em diferentes escalas e com diversos tipos de equipamentos, possuem células abertas, permeáveis ao ar, são reversíveis à deformação e podem ser produzidas numa grande faixa de propriedades com diferentes densidades e maciez, oferecendo conforto dentre outros materiais.

As espumas flexíveis podem ser obtidas em blocos ou moldadas. As em bloco representam o maior segmento de mercado e são fabricadas por processos contínuos e descontínuos. As matérias primas podem ser usadas e misturadas com a utilização de equipamentos simples ou sofisticados. Dependendo do poliálcool empregado, podem ser espumas de poliéter ou poliéster (Vilar, 2004).

2.7.1 Estrutura das células ou poros das espumas flexíveis

teor de células abertas e fechadas afetam diversas propriedades físicas importantes. Entretanto, na espuma flexível de PU que utiliza água como agente de expansão, a reação da água com o isocianato forma gás CO_2 gerando os poros das células das espumas. A morfologia microscópica das espumas de poliuretanos flexíveis convencionais é obtida com baixo teor de água. O polímero está distribuído na união das interfaces e entre as paredes das células, sendo o resto da espuma preenchido com ar. Cada célula ou poro da espuma apresenta geometria pentagonal quase esférica.

2.7.2 Espumas flexíveis de polióis e isocianatos

Basicamente espumas flexíveis de poliuretano é a reação de polióis com o isocianato e água. O processo de espumação para a produção pode utilizar os polióis poliéteres ou poliésteres usados em poliuretanos são condensações similares. Nos poliéteres utilizam-se os óxidos de propeno e eteno na composição da cadeia oligomérica, juntamente com polióis como glicerina. Nos poliésteres, a condensação ocorre entre diácidos (ou diésteres), alifáticos ou aromáticos, e dióis como etileno glicol e dietilenoglicol, ou outros polióis. Ambos utilizam normalmente formulações com diversos polióis para obtenção das características necessárias para a criação dos produtos finais (Vilar, 2004 e Bain & Company, 2014).

O isocianato mais utilizado nas espumas flexíveis em bloco é o tolueno diisocianato (TDI) na mistura de isômeros 2,4 e 2,6 nas proporções 80:20 (TDI 80) ou também 65:35 (TDI 65). As quantidades de isocianato e as de polioliol e água utilizadas é chamada de índice 100, sendo normalmente usado um excesso de 5% a 25% de TDI (índice de 105 a 125). Este excesso resulta na formação de ligações cruzadas alofanato e biureto, acarretando aumento do suporte de carga, e diminuição da tensão de ruptura, alongamento e deformação permanente (Vilar, 2004).

2.7.2.1 Reações químicas

De acordo com Univar Polyurethane, (2014) as reações químicas para obtenção da espuma são:

Reação de polimerização - A reação de polimerização, também conhecida como reação de gelificação, ocorre em duas etapas sendo que a segunda etapa é favorecida pelas altas temperaturas desenvolvidas durante o processo de cura do polímero.

Reação primária

POLIOL + ISOCIANATO => URETANA

Reação secundária

URETANA + ISOCIANATO => ALOFANATO

Reação de expansão - A reação de expansão, ou reação de sopro, também ocorre em duas etapas sendo que na etapa inicial é produzido o dióxido de carbono que é o gás responsável pela expansão do polímero. Como na reação de polimerização vista acima, a

segunda etapa também é favorecida pelas altas temperaturas desenvolvidas durante o processo de cura do polímero.

Reação primária

ÁGUA + ISOCIANATO $\Rightarrow$ CO₂ + URÉIA DISSUSTITUÍDA

Reação secundária

URÉIA DISSUSTITUÍDA + ISOCIANATO $\Rightarrow$ BIURETO

2.7.3 Aplicações das espumas flexíveis

As principais características das espumas flexíveis de poliuretano são (Univar Polyurethane, 2014):

Baixo Peso; Alto Conforto; Excelente Acolchoamento; Boa Elasticidade; Boa Resistência ao Rasgamento; Ótima Resistência à Fadiga; Facilidade de Corte; Excelente Conformação; Bom Isolamento Térmico.

As espumas flexíveis podem ser produzidas numa ampla faixa de densidades, com os mais variados graus de dureza, o que as tornam o material preferido para o estofamento nas indústrias de móveis e colchões. Estas espumas apresentam ainda resistência à degradação consideravelmente maior do que as espumas baseadas em látex natural. Entre as inúmeras áreas de aplicações das espumas flexíveis destacam-se: Colchões; Travesseiros; Almofadas; Componentes Automotivos; Componentes para Calçados; Brinquedos; Vestuário; Artigos de Limpeza; Artigos de Higiene Pessoal; Artigos para Construção Civil; Embalagens.

2.7.4 Processo de fabricação de espumas flexíveis

As espumas flexíveis podem ser fabricadas em bloco, que é cortado nas dimensões e formas desejadas. Os equipamentos baratos de espumação (caixote) são os mais utilizados devido ao menor investimento e possibilidade de fabricação de pequenas quantidades de uma grande variedade de tipos de espuma (Vilar, 2004).

As Espumas flexíveis produzidas em bloco são as mais utilizadas no Brasil e é um processo simples, econômico e semelhante ao procedimento usualmente empregado em laboratório, com as seguintes vantagens:

- 1) baixo custo de capital;

- 2) produção de pequenas quantidades de diferentes espumas;
- 3) são fábricas pequenas empregando mão-de-obra pouco especializada;
- 4) permite a fabricação de blocos retangulares e cilíndricos.

A mistura da massa reagente é colocada num equipamento misturador dotado de agitação mecânica. Em seguida é feita a transferência rápida para um recipiente maior (caixote), antes de ocorrer aumento significativo da viscosidade da mistura. O crescimento da espuma é normalmente feito em um caixote de madeira ou metal, com superfícies planas laterais articuladas, podendo ser ou não coberto por um sistema de tampa móvel. O efeito da tampa móvel e o movimento viscoso, nas paredes do caixote levam à obtenção de espumas com densidades maiores (Vilar, 2004).

2.8 Revisão Bibliográfica Específica

2.8.1 Espuma flexível de poliuretano utilizando óleo de mamona

Wang *et al*, (2015) estudaram a síntese de espuma flexível de poliuretano de óleo de mamona e a influência de componentes bióticos no seu desempenho e observaram que, em geral, as propriedades físicas das espumas dependem não só da rigidez da matriz de polímeros, mas também das estruturas das células das espumas. Observaram também que as propriedades mecânicas das espumas PU de óleo de mamona sintetizadas dependem de muitos fatores, tais como a densidade da ligação cruzada, domínio cristalino dos poros e o conteúdo do segmento da célula, foi obtido maior alongamento de ruptura para PU de óleo de mamona a 40% pode ser atribuída à menor densidade de reticulação deste polímero entre os outros, devido ao aumento do número de ligações de hidrogénio. Os autores estudaram as propriedades térmicas das espumas de PU, através das curvas termogravimétricas de TG e DTG, onde todos os poliuretanos sintetizados revelaram duas ou três etapas principais de degradação, que dependem da estrutura química e das composições de polióis, diisocianatos e extensores de cadeia.

Ogunfeyitimi *et al*, (2012) estudaram a utilização de óleo de mamona como monómero reativo em síntese de espuma flexível de poliuretano e concluíram que há potencial econômico. O estudo indicou que o óleo de mamona pode ser

misturado até 25% com poliéter poliol na síntese de espuma flexível de poliuretano. Foi estabelecido que os produtos com a formulação de 25% de óleo de mamona pode ser utilizada para todas as aplicações de espuma flexível enquanto que a mistura a 30% de óleo de mamona mostrou uma grande variação dos valores padronizados em relação à densidade, porosidade e testes de compressão e alongamento. A análise de custos mostrou que a utilização de óleo de mamona (poliéter poliol) na produção de espuma de poliuretano é rentável comercialmente. A mistura a 25% de óleo de mamona com poliéter poliol deu os melhores resultados para todos os testes realizados em comparação com outras formulações.

2.8.2 Uso PET pós-consumo em poliuretano

Mello *et al*, (2009) avaliaram o efeito das partículas de PET pós-consumo sobre o desempenho de espumas flexíveis de poliuretano e verificaram que a substituição de resinas virgens por aqueles reciclados é uma tendência mundial, devido a flutuação dos preços do petróleo e da competitividade do mercado da reciclagem. Os autores descreveram um processo inovador utilizando resíduos de garrafa de PET pós-consumo como enchimento para espumas flexíveis de poliuretano para aplicações em espumas de amortecimento e de limpeza. Os autores caracterizaram as espumas com PET pós-consumo com testes mecânicos e morfológicos e concluíram que as espumas obtidas apresentaram um desempenho superior ao da formula padrão quanto à resistência à tração, deformação na ruptura e a resistência ao rasgo, com relação aos aspectos morfológicos as espumas não apresentaram variações significativas.

Petterle e Santana (2012) avaliaram a produção de espumas rígidas de poliuretano a partir de poliol na reciclagem química do PET e relataram que a medida que aumenta-se a proporção de poliol de PET reciclado, aumenta-se a densidade e diminui-se a deformação da espuma por compressão. Fato que pode ser atribuído aos índices de acidez e hidroxila, que foram maiores para o PET, aumentando a reticulação das espumas. Observaram também que a densidade diminuiu conforme o crescimento da espuma, mas a relação entre densidade e compressão se manteve. Assim, consideraram satisfatório o resultado obtido pela

possibilidade de produção de uma espuma mais resistente a partir de uma fonte ecológica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

As matérias-primas utilizadas na obtenção das espumas flexíveis neste trabalho estão apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1- Matérias primas.

<i>Matéria prima</i>	<i>Nome Comercial</i>	<i>Fornecedor</i>
Poliol 3010	Voranol 3010	Emanuel Colagens Ind. Ltda.
Catalizador de Estanho	Octoato de estanho	Emanuel Colagens Ind. Ltda.
Amina	Aricat AA805	Emanuel Colagens Ind. Ltda.
Silicone	Niax Copolimero L-540	Emanuel Colagens Ind. Ltda.
TDI	TDI	Emanuel Colagens Ind. Ltda.
Óleo de mamona	Óleo de mamona	Candinheiro Indústria Comercio e Exportação Ltda.
Pó de PET	Pó de PET	DePET Reciclagem Ltda.

3.2 Metodologia

3.2.1 Fator de caixa

A formulação padrão de uma espuma flexível é calculada sempre para 100 partes de poliols. Para calcular o fator de caixa (FC), requerido para preencher a caixa de espumação, deve-se conhecer a densidade da espuma, o volume da caixa e usar a formula a seguir (Univar Polyurethane, 2014):

$$FC = \frac{D \times V \times 1000}{S - (2,44 \times A + C)} \quad (1)$$

Onde: D: Densidade do bloco, em Kg/m³

V: Volume do caixote, em m³

S: Soma dos componentes

A: Partes de água

C: Partes de cloreto de metileno

3.2.2 Preparação das espumas

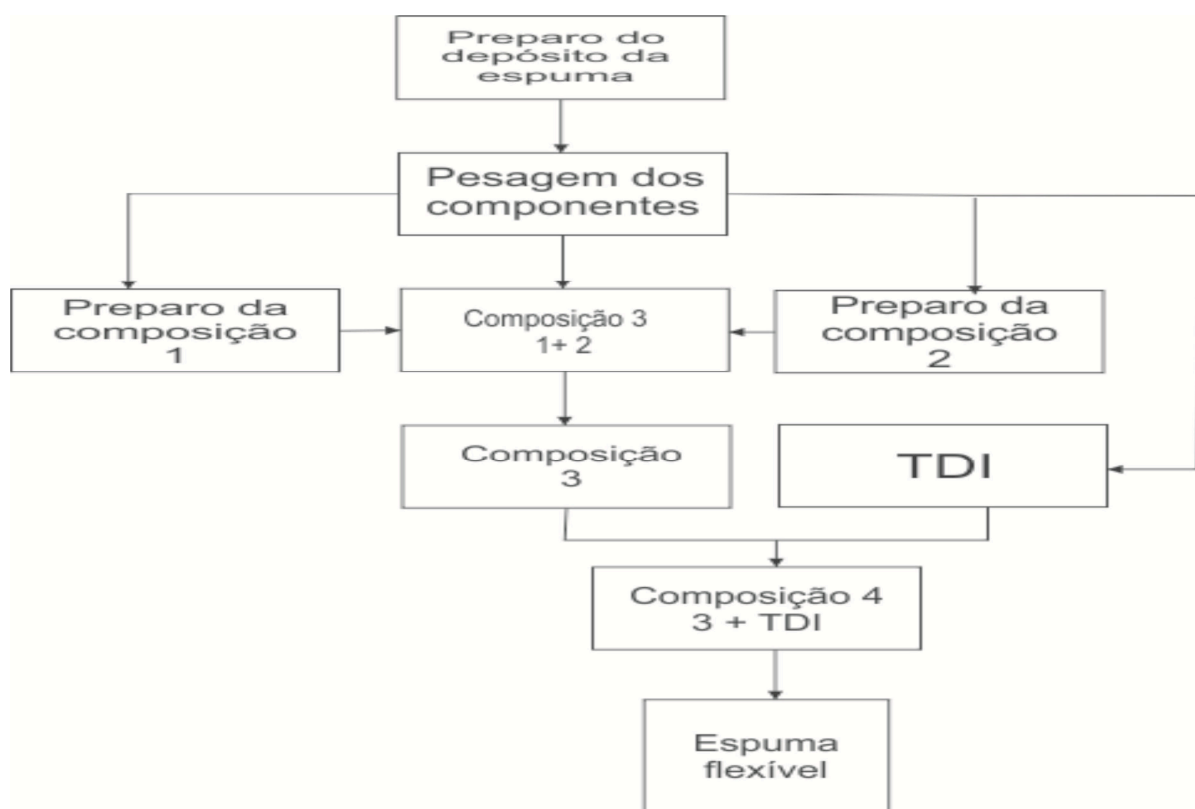
Para a preparação de espumas flexíveis de poliuretano a partir de matérias primas alternativas oriundas de fontes renováveis como o óleo de mamona e de reciclagem de PET pós-consumo foram definidas quatro formulações. Sendo a formulação “0” (F0) onde foram utilizados 100% de poliol 3010, nas demais se variou as quantidades do PET pós-consumo micronizado e óleo de mamona, os demais componentes na formulação foram mantidos constantes, como mostrado na Tabela 2. Tomou-se como referência a densidade D22 em função da limitação de matéria prima e o calculo do fator de caixa (FC), conforme equação 1. A quantidade do poliol foi calculada tomando como base o volume (45 cm³) do caixote.

Partiu-se do principio que o PET e o óleo de mamona são polióis, logo foi mantido 60% do peso de poliol 3010 para todas as formulações exceto para a formulação F0 que se utilizou 100% do peso do poliol. Para as demais formulações a variação do pó micronizado de PET foi de 10, 20 e 30% respectivamente, e do óleo de mamona de 30, 20 e 10% respectivamente.

Tabela 2 - Formulações

Componentes	Formulação 0	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3
	(F0)	(F1)	(F2)	(F3)
	Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)
Poliol	750	450	450	450
Óleo de mamona	-	225	150	75
PET	-	75	150	225
TDI	370	370	370	370
Silicone	8	8	8	8
Amina	1,5	1,5	1,5	1,5
Estanho 96	2,5	2,5	2,5	2,5
Água	28	28	28	28
Massa Total (g)	1.160	1.160	1.160	1.160

Foi utilizado o mesmo processo de produção das espumas flexíveis para todas as formulações como apresentado no fluxograma da figura 9.

**Figura 9 - Fluxograma da obtenção de espuma flexível.**

Preparo do depósito da espuma - O caixote foi forrado com filme plástico para facilitar o desmolde da espuma. O caixote normalmente é retangular e pode ser feito

de várias medidas, tomou-se como base o caixote mais utilizado na indústria de colchões de 5m de comprimento, 2m de largura e 1,2m de altura. Esse volume foi reduzido proporcionalmente ao volume do caixote do experimento (45cm^3).



Figura 10 - Caixote com filme plástico.

Pesagem dos componentes – A pesagem das matérias primas nos devidos recipientes foi feita com uso de balança digital de precisão BEL M503 e WELMY W15, de acordo com as composições definidas na Tabela 2.

Preparo da composição 1 - A composição 1 foi feita misturando-se o Poliol poliéster, o pó micronizado de PET pós-consumo e o óleo de mamona, de acordo com as quantidades especificadas na Tabela 2, seguido de homogeneização em misturador elétrico;

Preparo da composição 2 - A composição 2 foi feita misturando-se água + silicone + amina (de acordo com a Tabela 2), seguido de homogeneização;



Figura 11 - Aditivos

Obtenção da composição 3 - A composição 2 foi adicionada à composição 1 e homogeneizada por 30 segundos, em seguida adicionou-se o octoato de estanho homogeneizando-se por mais 30 segundos obtendo-se a composição 3;

Obtenção da composição 4 - A composição 3 foi acrescida do TDI e homogeneizada por mais 5 segundos e a substância formada foi depositada no caixote, onde ocorreu o processo de expansão livre. Aguardou-se o tempo de cura de 24 horas para o desmolde e obtenção da espuma flexível.

3.2.3- Caracterização das espumas

As espumas flexíveis de PU possuem células abertas, permeáveis ao ar, são reversíveis à deformação e podem ser produzidas numa grande faixa de propriedades incluindo maciez, firmeza e resiliência, oferecendo um conforto aos seres humanos. As propriedades físico-químicas são relacionadas diretamente com a estrutura molecular, celular e morfológica das células ou poros, que determinam o comportamento e sua aplicação. É importante o conhecimento das propriedades mecânicas para que se possa adequar às espumas flexíveis aos diferentes usos.

3.2.3.1 Morfologia

O tamanho e homogeneidade das células têm importante efeito nas propriedades físicas de espuma, todavia, a estrutura celular é um dos parâmetros mais difíceis de definir e medir. As células de uma espuma flexível não são circulares, mas alongadas no sentido da espumação. Por causa desta anisotropia as propriedades mecânicas dependem da direção do teste e apresentam melhores valores, no sentido da espumação. A dureza da espuma pode variar em até 15% com o tamanho das células, e cresce com o aumento do tamanho das células. Este efeito é aproximadamente linear na faixa de 10 a 20 células por centímetro, para espumas com células uniformes. Sosnoski (2012) estudou o tamanho das células e a influencia a tensão de ruptura e o alongamento, sendo que as espumas com células menores apresentam maiores valores.

Espumas com células pequenas e heterogêneas são ligeiramente mais macias que aquelas com tamanho uniforme e apresentam uma curva tensão/deformação mais linear. Esta é a razão para a injeção de excesso de ar na mistura reagente quando da fabricação de espumas de alta resiliência (Vilar, 2004). O aumento da quantidade de surfactante de silicone e da velocidade de agitação

resulta em diminuição do tamanho das células e no aumento do seu número. Todavia, o excesso de surfactante de silicone pode dificultar a abertura das células, enquanto uma velocidade elevada de agitação pode ocasionar nucleação excessiva durante a mistura, tornando as células demasiadamente delgadas, na etapa de crescimento, podendo causar coalescência e aparecimento de rachos na espuma.

3.2.3.1 Determinação da densidade

A densidade da espuma foi determinada segundo a norma da American Society for Testing and Materials (ASTM D3574).

A densidade de uma espuma é obtida pela relação massa/volume do corpo de prova.

A densidade aparente é calculada pela equação:

$$D = (m/v) \times 1000 \quad (2)$$

Onde:

D é a densidade aparente, expressa em quilogramas por metro cúbico (kg/m³);

m é a massa do corpo de prova, expressa em gramas (g);

v é o volume calculado do corpo de prova, expressa em centímetros cúbicos (cm³).

O resultado é a média dos ensaios efetuados, expresso em quilogramas por metro cúbico (kg/m³).

3.2.3.2 Determinação da deformação permanente à compressão

O ensaio realizado foi de acordo com a norma da American Society for Testing and Materials (ASTM D395). Para este ensaio foi confeccionado três dispositivos de compressão, que consiste em duas placas metálicas rígidas e planas equipadas com dispositivos espaçadores que permite manter as placas paralelas a uma distância previamente estabelecida.

A deformação permanente à compressão é expressa em porcentagem, de acordo com a equação:

$$DPC = \frac{(i_0 - i_1)}{i_0} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

DPC é a deformação permanente à compressão, expressa em porcentagem (%);

i_0 é a espessura inicial, expressa em milímetros (mm);

i_1 é a espessura final, expressa em milímetros (mm).

O resultado é dado pela média aritmética das determinações efetuadas e consideradas válidas.

3.2.3.3 Ensaio Mecânico de Tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados conforme norma da American Society for Testing and Materials (ASTM D 412). O equipamento utilizado EMIC DL 10000, com o uso do software Tesc para aquisição de dados.

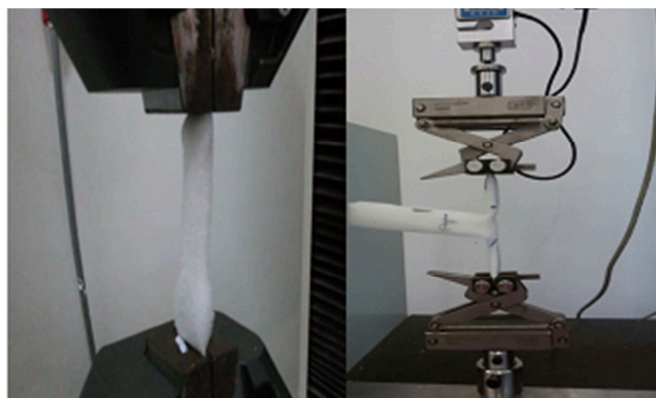


Figura 12 - Ensaio de resistência à tração e ao rasgo.

3.2.3.4 Ensaio de Flamabilidade

Foram preparados dez corpos de prova (C P), para a realização dos ensaios de flamabilidade, sendo cinco para ensaio vertical e cinco para o ensaio horizontal, de cada formulação da espuma flexível em estudo. Este ensaio foi realizado conforme a norma UL94, as mais utilizadas e aceitas internacionalmente.

Ensaio de queima vertical permitem estabelecer o tempo de permanência de chama. Ou seja, representam o tempo em que a degradação do material, pela temperatura da chama, libera compostos combustíveis. O ensaio de queima vertical avalia a capacidade do material de propagar a chama na mesma direção em que se propagam os produtos de pirólise (Cavani, 2008).

O teste de queima na posição horizontal visa determinar a taxa de queima (mm/min) dos materiais, de acordo com a norma UL-94. O cálculo da velocidade de queima é realizado através da seguinte equação (Alves, 2014):

$$V = \frac{60 \times L}{t} \quad (4)$$

Onde:

V é a velocidade de propagação de chama;

L é o comprimento danificado do corpo de prova;

t é o tempo necessário para que o corpo de prova seja danificado.

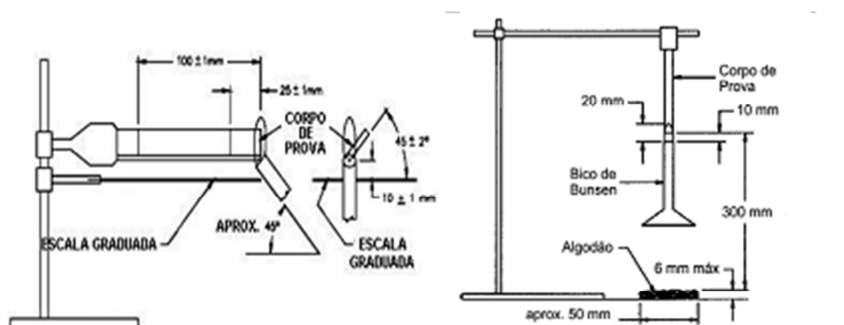


Figura 13 - Representação esquemática para o ensaio de queima horizontal e vertical (Ribeiro et al, 2013).

Figura 13 - Representação esquemática para o ensaio de queima horizontal e vertical (Ribeiro et al, 2013).

3.2.2.5 Análise térmica

As amostras foram analisadas sob atmosfera de nitrogênio, em equipamento DTG – 60 Analisador Térmico da SHIMADZU. A programação utilizada foi: Aquecimento da temperatura ambiente até 800°C à taxa de 10°C/min.

3.2.2.6 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para identificação dos grupos químicos presentes na espuma foi utilizado o espectrofotômetro Spectrum 400 da PerkinElmer. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4cm^{-1} , com varredura de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , no modo de absorbância.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações das espumas

A caracterização de um material, através de testes padronizados, é uma forma de entender a morfologia e a estrutura formada e correlacioná-la com as propriedades medidas visando às possíveis aplicações. As espumas flexíveis de PU podem ser formuladas para a obtenção de materiais com diferentes propriedades. O seu desempenho se relaciona com características como propriedades físicas, físico-químicas e químicas.

4.1.1 Morfologia das espumas flexíveis

Foram feitas 12 fotomicrografias, sendo três amostras de cada formulação produzida, na alinha A temos F0-1, F0-2 e F0-3; na alinha B temos F1-1, F1-2 e F1-3; na alinha C temos F2-1, F2-2 e F2-3 e na alinha D temos F3-1, F3-2 e F3-3. As imagens de microscopia ótica (MO) das amostras analisadas indicam a obtenção de células levemente heterogêneas, a adição de óleo de mamona e o pó PET pós-consumo mantém a heterogeneidade nas células com pouca influência na formulação. As membranas dos poros das células nas amostras F1 e F2 encontram-se mais rompidas com poros um pouco maiores enquanto que nas amostras F0 e F3 mantiveram-se mais intactas. Observando as células individualmente verifica-se que existe uma maior quantidade de poros nas células da espuma F0 do que na amostra das demais espumas. Pode-se observar na estrutura das espumas que, há a existência de áreas vazias interligadas por paredes contínuas, denominadas bordas do planalto (Macedo et al, 2017). A análise por MO também indicou que a adição do

teor de pó de PET pós-consumo e o óleo de mamona nas concentrações estudadas não modificou significativamente o tamanho e a forma das células. No entanto, a espuma padrão (controle) apresentou células heterogêneas e com poros menores com relação às demais espumas.

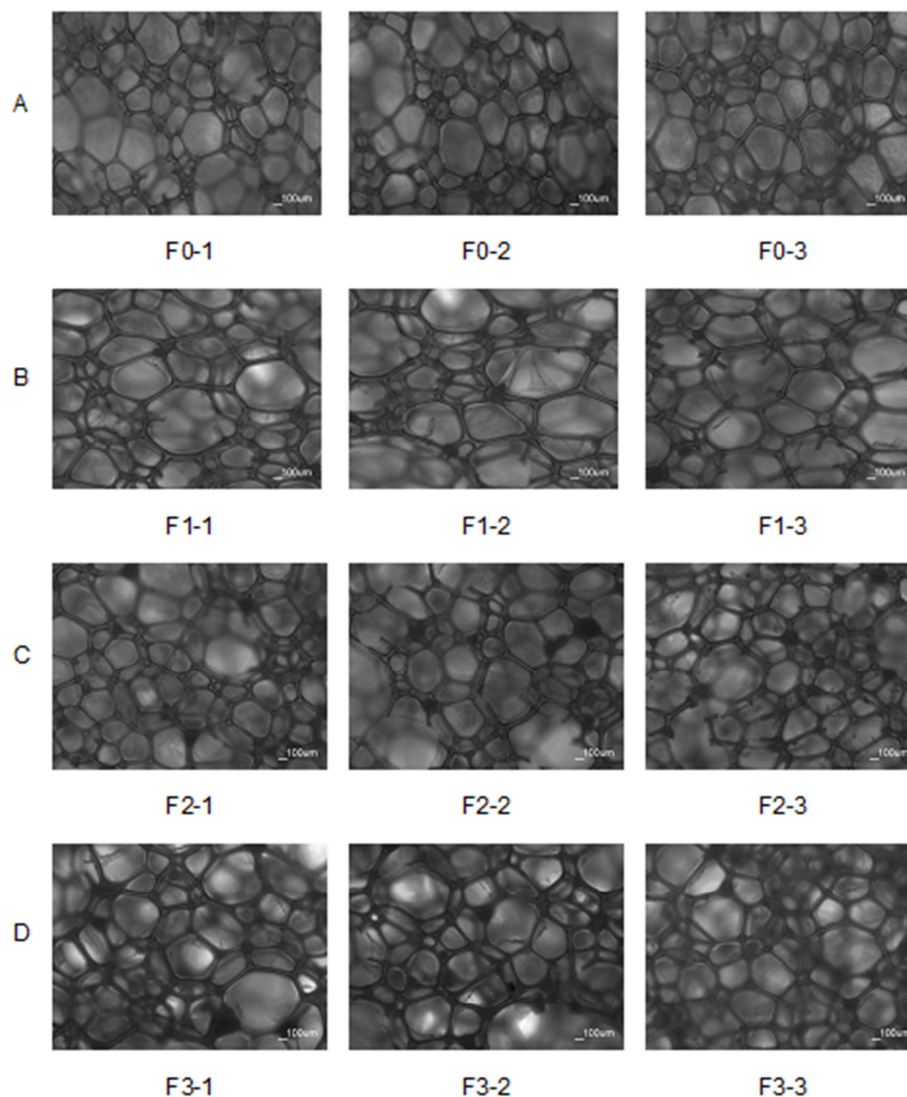


Figura 14 - Micrografias óticas obtidas a partir das formulações estudadas (A) formulação F0; (B) formulação F1; (C) formulação F2; (D) formulação F3.

4.1.2 Densidade aparente

Os resultados das medidas de densidade aparente em função da concentração de pó de PET e óleo de mamona, de acordo com as formulações definidas na Tabela 2, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Densidade aparente das espumas flexíveis de poliuretano obtidas com óleo de mamona e PET pós-consumo.

<i>Formulação</i>	<i>Densidade (kg/m³)</i>
F0	22,25
F1	26
F2	22
F3	26,88

Tomou-se como referencia a formulação F0 pelo cálculo do fator de caixa (FC) como uma espuma flexível de padrão comercial.

As formulações preparadas mostraram valores de densidade aparente entre 22 a 26,88 kg/m³. A densidade da formulação F2 (22 kg/m³) foi a que melhor se apresentou como uma espuma comercial de densidade D22, quando comparada com a formulação F0 considerada neste estudo o padrão comercial.

As formulações F1 e F3 apresentaram um bom desempenho, no entanto, houve a presença de racho considerado como um fator negativo comercialmente.

4.1.3 Deformação permanente por compressão

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados da deformação por compressão. Os valores variaram entre 5,56 para a formulação F2 a 7,3% para a formulação F3.

Tabela 4 - Deformação permanente por compressão das espumas flexíveis de poliuretano obtidas com óleo de mamona e PET pós-consumo.

<i>Formulação</i>	<i>Densidade (kg/m³)</i>	<i>DPC (%)</i>
F0	22,25	5,94
F1	26	5,6
F2	22	5,56
F3	26,88	7,3

Observa-se que a formulação F2 foi a que apresentou melhor resultado de DPC, visto que o percentual de deformação foi inferior aos demais, o que significa uma manutenção de sua forma ao longo do tempo.

Apesar da formulação F2 apresentar mesmo percentual de pó de PET e óleo de mamona, o resultado obtido para a densidade e DPC foi semelhante ao da formulação F0 que teve apenas o poliol petroquímico em sua composição.

4.1.4 Ensaio mecânico de tração e resistência ao rasgo

A Tabela 5 apresenta os resultados da resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade das espumas flexíveis de poliuretano obtidas com óleo de mamona e PET pós-consumo.

4.1.4.1 Tração

Pela observação das micrografias óticas e dos resultados da Tabela 5, verifica-se que a resistência à tração variou de 71 (formulação F1) a 84 KPa (formulação F2). Sabe-se que as propriedades mecânicas das espumas flexíveis são dependentes de vários fatores, como a densidade de ligação cruzada, densidade, morfologia dos poros das espumas e a microestrutura molecular dos constituintes. Portanto, a resistência à tração das formulações foram inferiores ao controle F0, provavelmente a presença do PET e do óleo de mamona alterou a

morfologia das células formadas e a densidade das ligações cruzadas provocando heterogeneidades dos poros.

O maior alongamento na tensão de ruptura foi em média 149% e o menor valor de módulo elástico em média de 67% para a formulação F0. Estes resultados geralmente estão associados a menor densidade de ligações cruzadas, conforme observado por Wang *et al*, 2015. Por outro lado, o aumento da densidade de ligações cruzadas restringe o movimento molecular das cadeias poliméricas e, assim, o alongamento na tensão de ruptura das espumas das formulações F1 e F3 diminuíram (Tabelas 4 e 5).

O comportamento das espumas flexíveis de poliuretano obtidas neste trabalho foram semelhantes ao descrito por Wang *et al*,(2015), para as espumas flexíveis de poliuretano de óleo de mamona, espumas flexíveis de base biológica e a influência do componente biótico no seu desempenho.

Tabela 5 – Propriedades mecânicas das espumas flexíveis de poliuretano obtidas com óleo de mamona e PET pós-consumo.

Formulação	Resistência à tração (KPa)		Alongamento (%)		Módulo Elástico (KPa)	
	Max.	Média - (%)	Min./Max.	Média - (%)	Min./Max.	Média - (%)
F0	80	78 ± 5,9	143 – 159	149 ± 6,1	66 – 72	67 ± 4,5
F1	71	61 ± 14	77 - 112	104 ± 14	63 – 82	150 ± 15
F2	84	68 ± 9,9	98 – 117	107 ± 7	71 – 124	86 ± 21
F3	79	71 ± 5,2	69 – 84	74 ± 6,5	121 – 208	152 ± 22

4.1.4.2 Resistência ao rasgo

Os resultados obtidos para o ensaio de resistência ao rasgo, em função do percentual do pó de PET pós-consumo e o óleo de mamona nas amostras podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resistência ao rasgo das espumas flexíveis de poliuretano obtidas com óleo de mamona e PET pós-consumo.

Formulação	Resistência à tração (KPa)		Alongamento (%)		Módulo Elástico (KPa)	
	Max.	Média - (%)	Min./Max.	Média - (%)	Min./Max.	Média - (%)
F0	20	$18 \pm 2,1$	45 – 111	63 ± 27	27 – 110	68 ± 31
F1	15	$11 \pm 2,7$	71 - 132	91 ± 24	38 – 92	53 ± 22
F2	22	$16 \pm 3,0$	66 – 180	114 ± 38	33 – 84	52 ± 20
F3	15	$10 \pm 3,1$	54 – 86	65 ± 12	42 – 117	68 ± 29

Os resultados de resistência ao rasgo para as espumas mostraram um intervalo esperado, considerando a espuma flexível comercial de densidade D22. As formulações F0 (espuma padrão) e F2 apresentaram resultados semelhantes, assim como F1 e F3 com relação à resistência ao rasgo. Em ambos os casos, existe um gradiente de densidade, onde a densidade está relacionada com a contração da espuma após a liberação de gases. Em relação ao módulo elástico as formulações F0 e F3 apresentaram resultados semelhantes aos valores relatados para materiais semelhantes em trabalho realizado por Edoga (2008).

4.1.5 Flamabilidade

As espumas flexíveis de poliuretano podem ser consideradas combustíveis em certas circunstâncias, embora as características de combustão possam ser modificadas, através de mudanças na formulação ou pelo uso de retardantes de

chama. Segundo Ribeiro *et al.* (2013), a temperatura de ignição das espumas flexíveis de poliuretano situa-se entre 375 e 475°C.

Os ensaios de flamabilidade das amostras produzidas nesse estudo foram feitos visando avaliar a resistência à propagação de chama conforme a norma UL 94 nas posições horizontal e vertical. A Tabela 7 apresenta os resultados do tempo de queima na posição horizontal.

Tabela 7 - Tempo de queima dos corpos de prova na posição horizontal das espumas flexíveis de poliuretano obtidas com óleo de mamona e PET pós-consumo.

Formulação	Tempo de queima (seg.)		
	Min. / Max.	Media $\pm$ desvio padrão	Velocidade de queima mm/min
F0	41,78 – 45,30	41,48 $\pm$ 1,57	V=180,81
F1	42,93 – 44,00	43,39 $\pm$ 0,41	V=172,85
F2	50,72 – 57,43	54,23 $\pm$ 2,93	V=138,30
F3	36,86 – 43,54	40,49 $\pm$ 2,75	V=185,18

Por não ter nenhum tipo de componente retardantes de chama na composição das espumas flexíveis de poliuretano analisadas, os corpos de prova se mostraram altamente infláveis e propagadoras de chamas. Resultado esse esperado pela falta de componente retardantes de chama.

O ensaio de flamabilidade vertical não tem o resultado mostrado em gráfico ou tabela, pois as amostras mantiveram a chama após a retirada da fonte de ignição, confirmando o caráter inflamável do material com propagação de chama.

4.1.6 Análises Térmicas

As curvas de DSC permitem identificar transformação de fases endotérmicas ou exotérmicas e as curvas de TG/DTG as perdas de massa em função da temperatura e tempo (Cangemi, 2005). Dessa maneira, os resultados da análise termogravimétrica (TG) serão apresentados e analisados em conjunto com suas respectivas curvas derivadas, com o intuito de fornecer uma interpretação mais

apurada dos processos térmicos. Na Figura 15 (Cangemi, 2005) observa-se as curvas termogravimétricas (TG e DTG) características de uma espuma PU-vegetal e na Figura 16 de uma espuma PU-petroquímico.

A Figura 17 mostra as curvas de TG/DTG obtidas da formulação F0 (espuma padrão) produzida com 100% de polioli petroquímico.

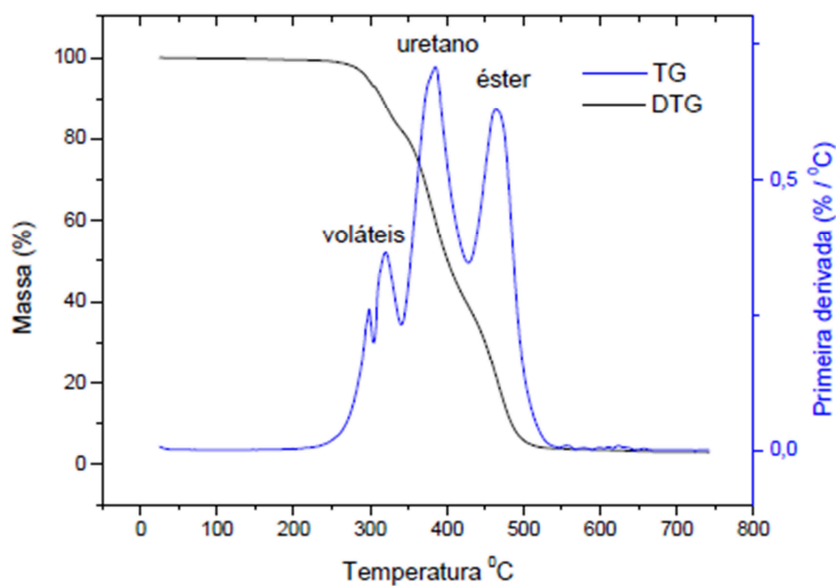


Figura 15 - Curvas TG/DTG poliuretano vegetal (Cangemi, 2006).

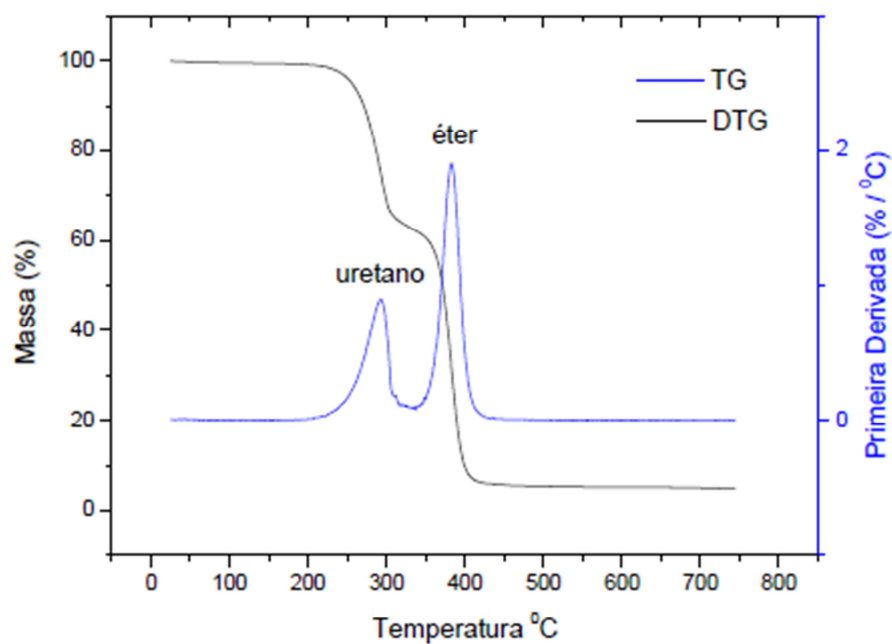


Figura 16 - Curvas TG/DTG poliuretano petroquímico (Cangemi, 2006).

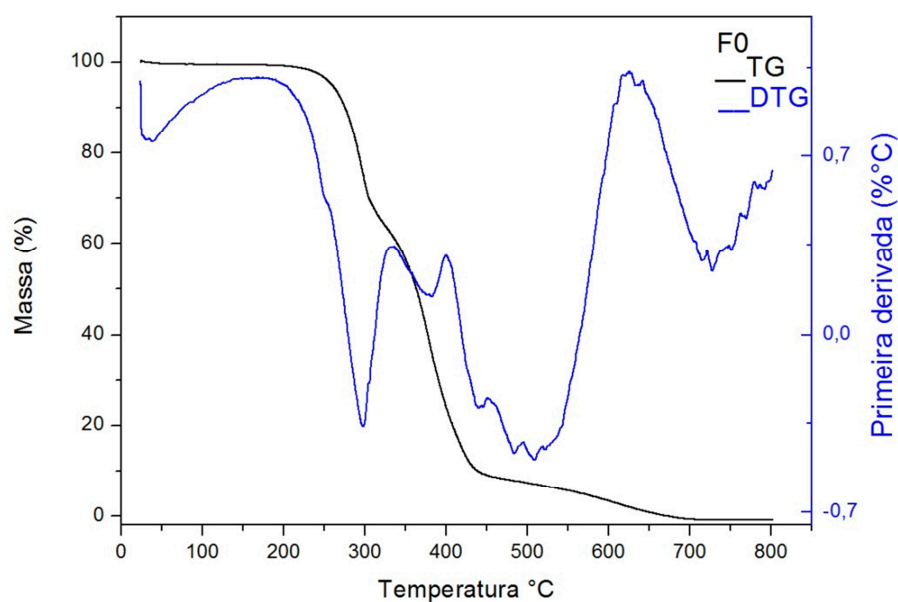


Figura 17 - Curva TG/DTG de F0.

A Figura 18 ilustra uma curva de DTG do pó de PET durante aquecimento de uma amostra de PET registrada a uma taxa de aquecimento de 20°/min, destacadas

as temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) (Lucas *et al*, 2001).

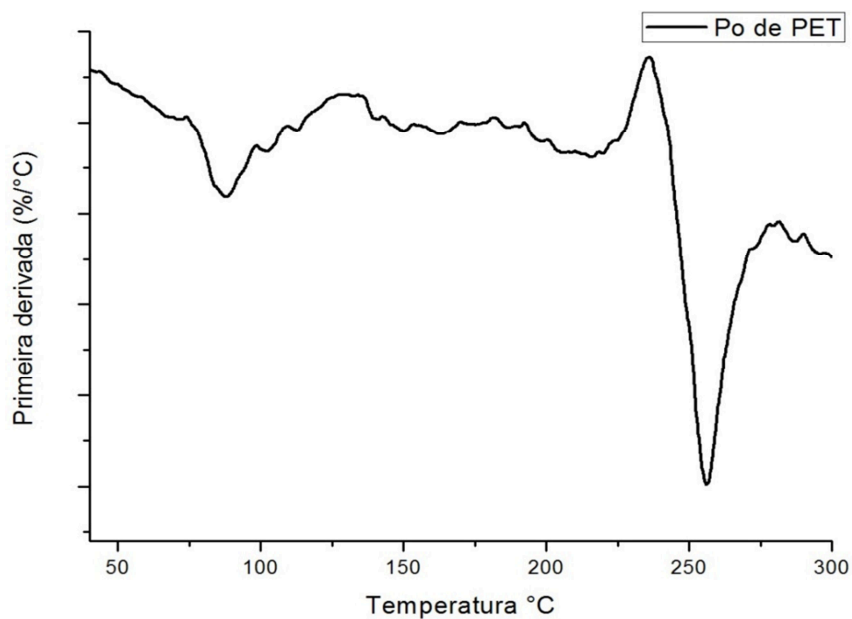


Figura 18 - Curva DTG do PET (Lucas *et al*, 2001).

A curva TG para amostras de PET (Figura 19) mostra que a perda de massa inicia-se 350 e 510 °C, na qual 88% da massa inicial são perdidas (Bannach *et al*, 2011).

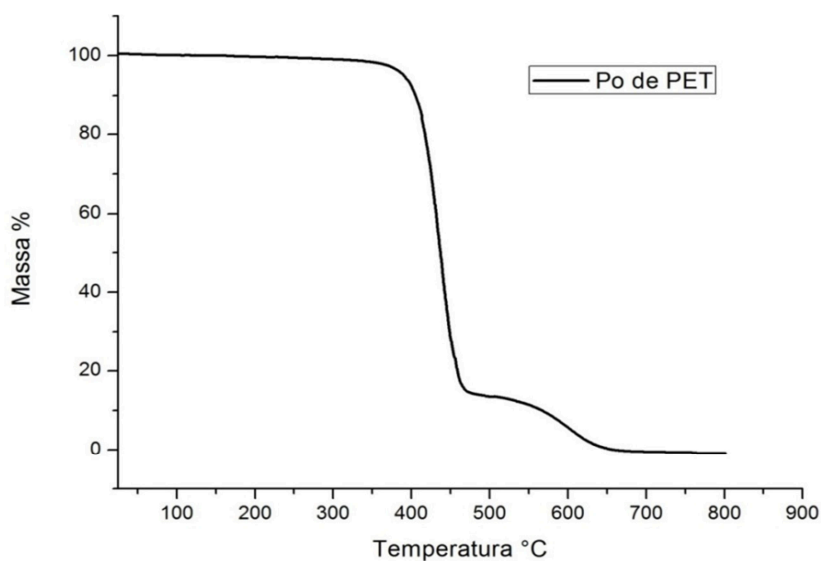


Figura 19 - Curva TG de PET (Bannach *et al*, 2011).

As Figuras de 20 a 23 apresentam as curvas de TG e DTG obtidas com as formulações F1, F2 e F3 respectivamente. As curvas do pó de PET são mostradas na Figura 22.

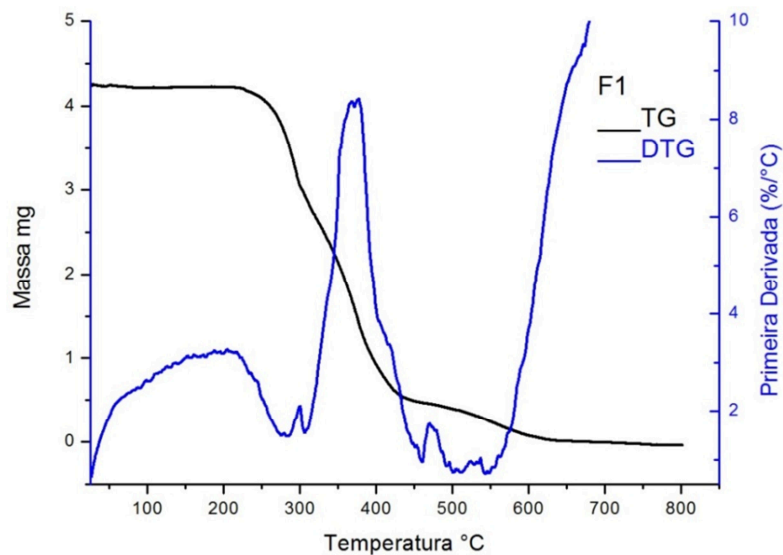


Figura 20 -Curvas de TG/DTG da formulação F1.

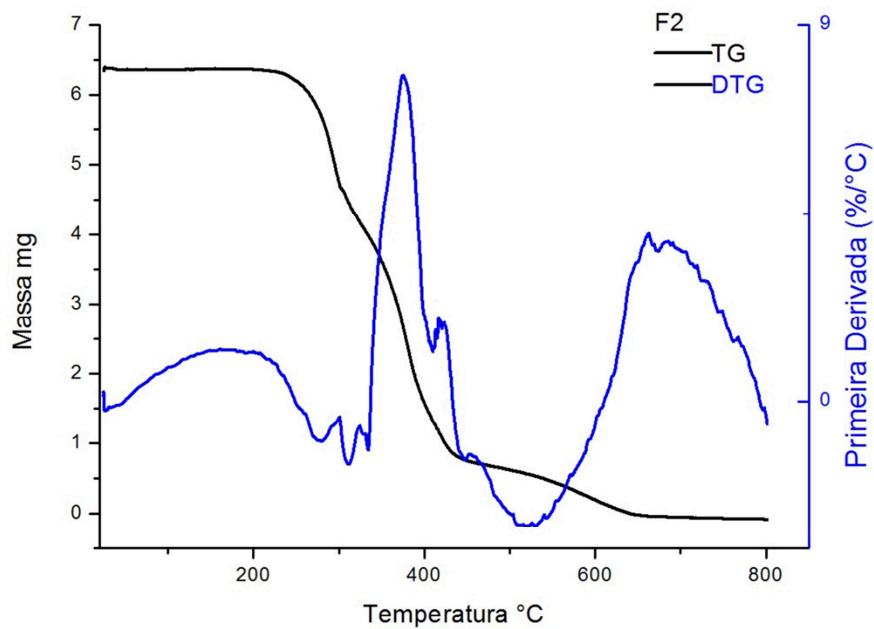


Figura 21- Curvas de TG/DTG da formulação F2.

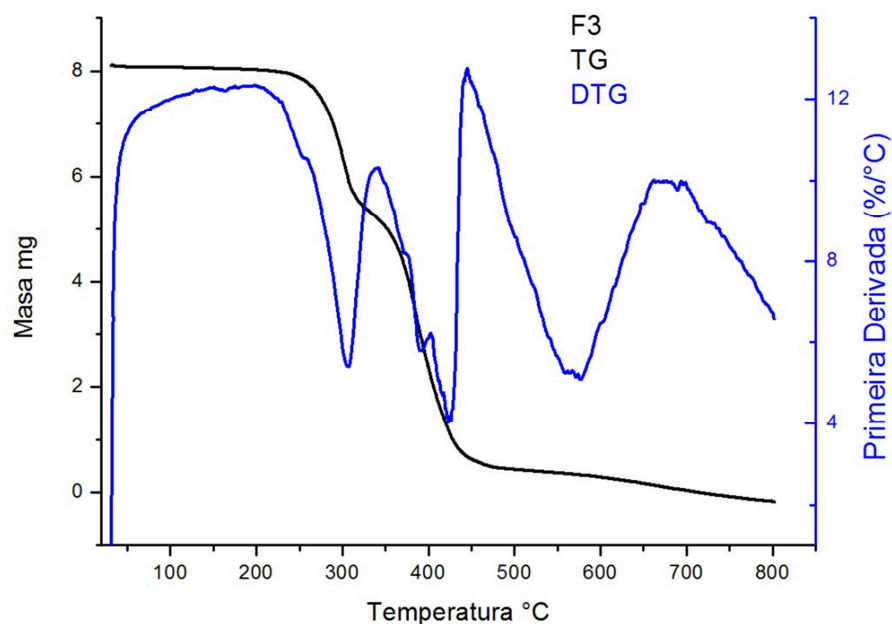


Figura 22 - Curvas de TG/DTG da formulação F3.

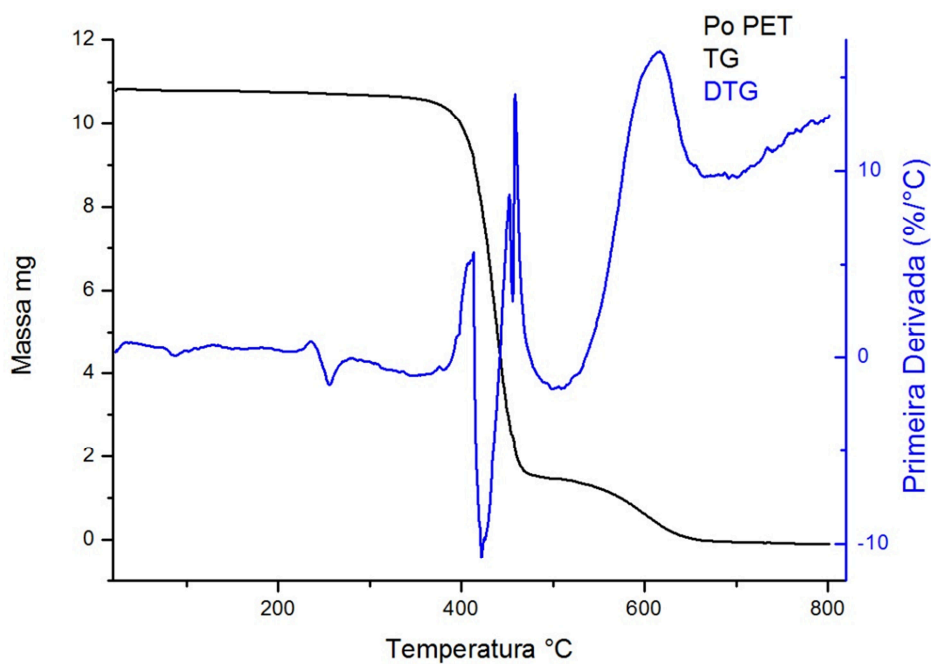


Figura 23 - Curvas de TG/DTG do pó de PET.

As curvas de TG e DTG das formulações F1, F2 e F3, apresentam a decomposição térmica das espumas em atmosfera de N_2 . Pelo menos três eventos de perda de massa são observados nas três curvas, com faixas de temperaturas de 250 a 350°C, de 350 a 500°C e de 500 a 650°C. Observa-se que as curvas obtidas de TG se assemelham a curva de decomposição térmica da espuma de PU

petroquímico (Figura 15). Apesar da similaridade nas curvas TG e DTG em relação às formulações de PU petroquímico, essas variações podem ser atribuídas a componentes voláteis presentes em diferentes percentuais do óleo de mamona e o pó de PET.

Cangemi (2006), trabalhando com a biodegradação de poliuretano derivado do óleo de mamona, obteve curva de DTG com variações dos componentes voláteis semelhantes aos encontrados neste trabalho.

A curva de TG e DTG obtida com o pó de PET pós-consumo (Figura 22) confirma os estudos realizados por Bonnach *et al* (2011) e Melo (2004), em pesquisa sobre as propriedades térmicas do PET e a importância da reciclagem desse polímero.

4.1.7 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização das espumas com relação ao grupo químico foi obtida pela avaliação de espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Foi analisada uma amostra de cada formulação de espuma flexível produzida F0, F1, F2 e F3, mais o pó de PET.

A figura 24 mostra os espectros da espuma F0 e o PET dando uma referência sobre as intensidades de vibração encontrada nas espumas formuladas. Existe a possibilidade de reação entre o PET e o óleo de mamona e entre os grupos ácidos terminais do PET com as hidroxilas do óleo de mamona formando os grupos ésteres, conforme se observa as alterações das intensidades nos espectros de FTIR nas figuras 25 a 26.

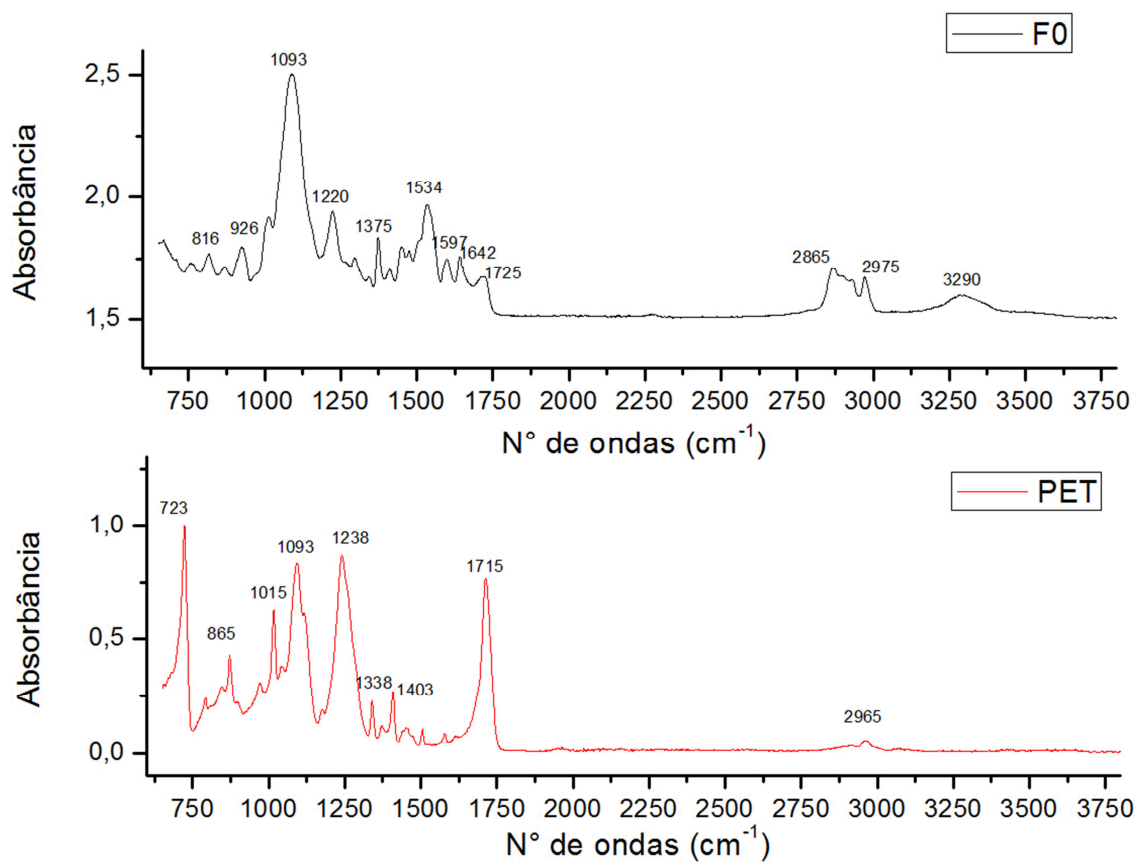


Figura 24 - Espectros de FTIR da espuma F0 e o PET.

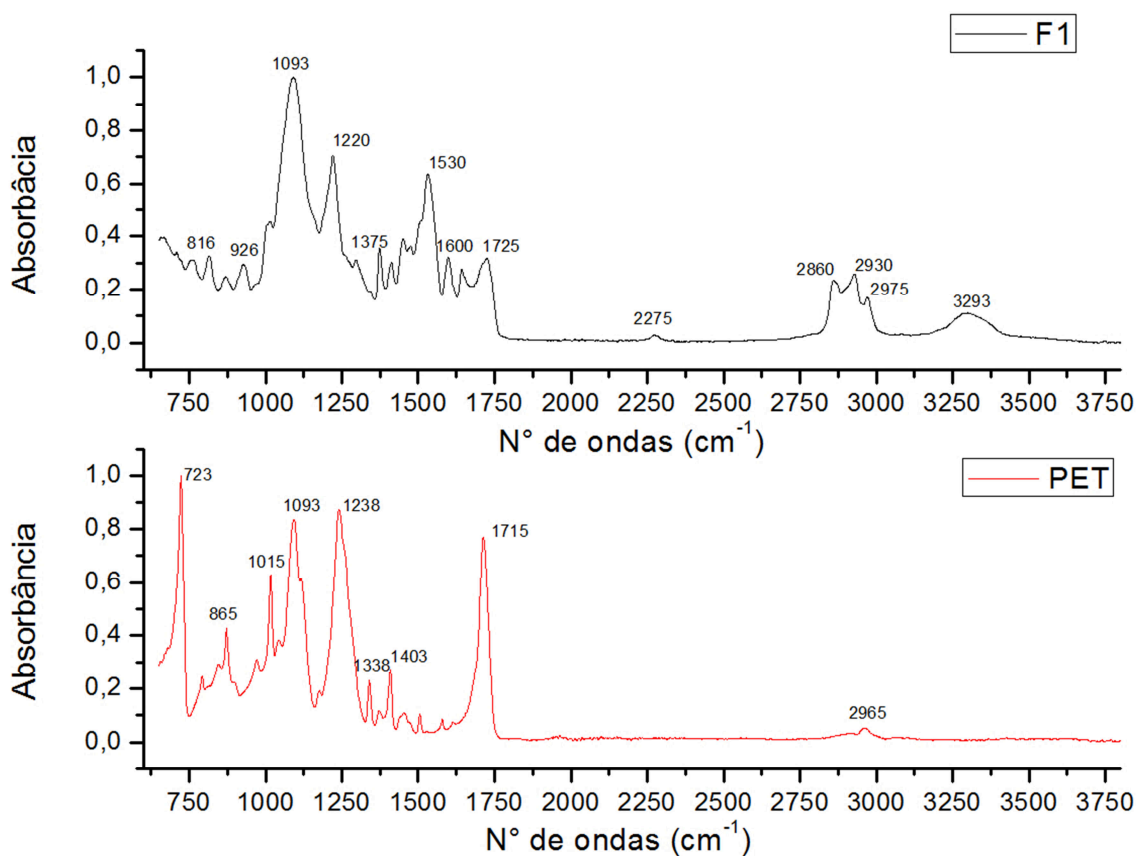


Figura 25 - Espectros de FTIR da espuma F1 e o PET.

À medida que a concentração do óleo de mamona aumenta (formulação F1) a intensidade de banda de absorção dos grupos ésteres a 1725 cm⁻¹ aumenta indicando a reação entre o PET e o óleo de mamona.

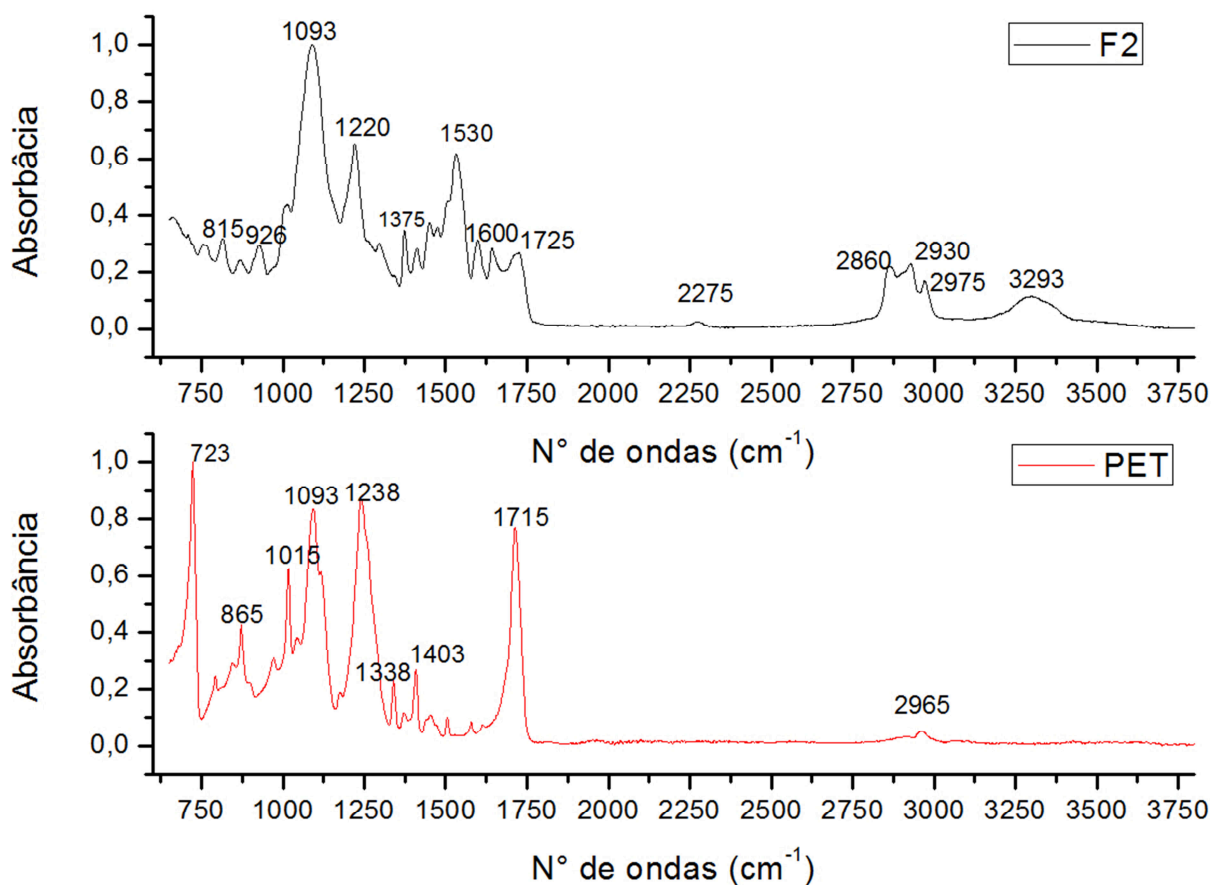


Figura 26 - Espectros de FTIR da espuma F2 e o PET.

Na formulação F2 a concentração do óleo de mamona em peso é igual à de pó de PET e a intensidade de banda de absorção dos grupos ésteres a 1725 cm^{-1} tendo uma pequena diminuição indicando a reação entre o PET e o óleo de mamona.

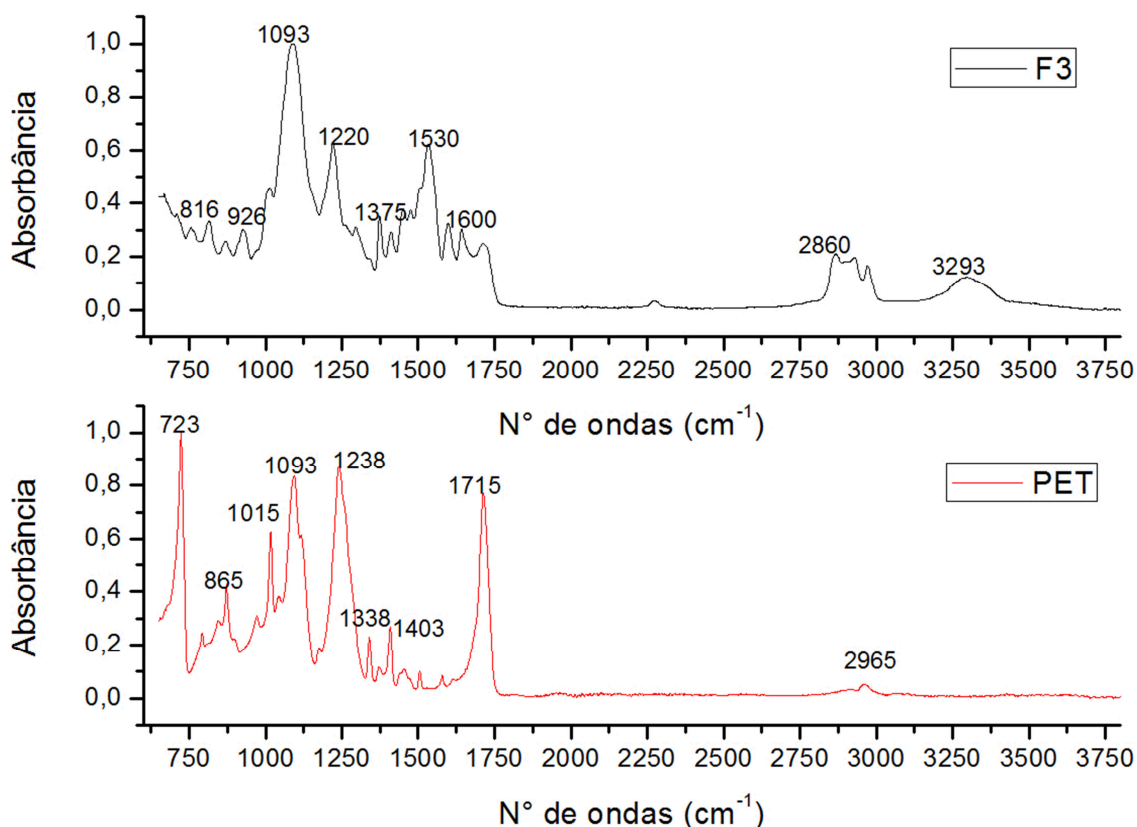


Figura 27 - Espectros de FTIR da espuma F0 e o PET.

Na formulação F3 a concentração do óleo de mamona em peso é menor que a de pó de PET e a intensidade de banda de absorção dos grupos ésteres a 1725 cm^{-1} é a menor com relação às formulações F0, F1 e F2, indicando a reação entre o PET e o óleo de mamona.

A Tabela 8 mostra todas as bandas que são reportadas em literatura e as encontradas para as espumas desse estudo.

Tabela 8 - Comparação entre as bandas de absorção encontradas nas espumas e o PET.

F0	F1	F2	F3	Pet	cm^{-1}	Grupo	Comentário
				X	723	$(\text{CH}_2)_n$ (para $n > 3$)	Deformação angular de cadeia ("rancking")
X	X	X	x		816	Anel aromático	2 H adjacentes (anéis para-substituídos e 1, 2,3,4-tetrasubstituídos).
				X	865	Anel aromático	H isolado: pode estar presente no bezeno meta-dissubstituído, além

							de outros aromáticos. A banda tem intensidade fraca
X	X	X	x		926	RCH=CH ₂	Deformação angular fora do plano
				X	1015	C-O de éteres	a) Éteres alifáticos: 1.070-1.050 b) Éteres aromáticos e vinílicos: 2 bandas (1.200 – 1.275 e 1.020 – 1.075)
X	X	X	X	X	1093	C-O de álcoois e fenóis	Álcool secundário ~ 1.100
X	X	X	X		~1220	C-O de ácidos Carboxílicos	Aparecem duas bandas de deformação axial, devido ao acoplamento da deformação angular no plano da ligação O-H e a deformação axial de C-O.
				X	1238	C-O de éteres	a) Éteres alifáticos: 1.070-1.050 b) Éteres aromáticos e vinílicos: 2 bandas (1.200 – 1.275 e 1.020 – 1.075)
				X	1338	SO ₂ (Sulfona)	Bandas intensas de deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente.
X	X	X	X		1375	CH ₃	Deformação angular. Em caso de dimetil geminal, a banda aparecerá como um duplete.
				X	1403	CH ₂ adjacente a carbonila	Deformação angular
X	X	X	X		~1530	C=C de aromáticos	Vibrações de núcleos aromáticos. A banda de 1.580 é intensa quando o grupo fenila é conjugado com insaturações ou mesmo ligado a átomos com pares de elétrons livres.
X	X	X	X		~1600	C=C de	Vibrações de núcleos aromáticos. A banda de 1.580 é intensa quando o

						aromáticos	grupo fenila é conjugado com insaturações ou mesmo ligado a átomos com pares de elétrons livres.
				X	1715	C=O de ácido carboxílicos	O monômero tem banda de ~ 1.760 e o dímero, ~ 1.710. Às vezes não se observa essa banda em solventes polares.
F0	F1	F2	F3	Pet	cm-1	Grupo	Comentário
X	X	X	X		~1725	C=O de ácido carboxílicos	O monômero tem banda de ~ 1.760 e o dímero, ~ 1.710. Às vezes não se observa essa banda em solventes polares.
	X	X	X		~2271	N=C=O	Banda de forte intensidade.
X	X	X	X		~2860	C-H alifáticos	CH ₃ , CH ₂ (carbonos prim. e sec.): 2.960 - 2.850.
	X	X	X		~2930	C-H alifáticos	CH ₃ , CH ₂ (carbonos prim. e sec.): 2.960 - 2.850.
				X	2960	C-H alifáticos	CH ₃ , CH ₂ (carbonos prim. e sec.): 2.960 - 2.850.
X	X	X	X		2975	O-H (quelato)	Ligação de hidrogênio intramolecular com C=O, NO ₂ : Banda larga, de intensidade normalmente fraca e a frequência é inversamente proporcional à força da ligação.
X	X	X	X		~3290	O-H (associado)	3.400 - 3.200: Banda forte, larga, resultante da associação polimérica. A intensidade da banda depende da concentração.

Observa-se nos espectros obtidos para todas as formulações a presença de bandas de absorção correspondente ao grupo éter alifático entre 1104 e 1110 cm^{-1} . Na região entre 2970 e 2868 cm^{-1} atribui-se as vibrações correspondentes ao estiramento das ligações C-H nos carbonos alifáticos.

Entre o intervalo de 1750 e 1740 cm^{-1} observa-se a absorção sujeita a efeito de conjugação e efeito indutivo do grupo funcional C=O de ésteres, o que demonstra que o PET foi parcialmente absorvido durante a reação. No intervalo entre 1200 e 1275 cm^{-1} observa-se um decréscimo do grupo funcional C-O éter aromático e vínculos de acordo com o percentual de pó de PET usado nas formulações.

No intervalo entre 1040 e 1060 cm^{-1} observa-se um deslocamento da banda para a frequência mais baixa pelo o efeito de conjugação do S=O (sulfóxido).

Dessa forma pode-se inferir que o PET utilizado foi absorvido parcialmente durante as reações de obtenção das espumas flexíveis. Comportamento semelhante foi observado por Assis e Felisberto (2007).

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo permitem afirmar que as espumas flexíveis de poliuretano sintetizadas com polióis à base de óleo de mamona e pó de PET pós-consumo, utilizados como matérias-primas na produção de PU pode ser uma alternativa ao uso de poliol petroquímico e ao mercado PU.

- A formulação F2 apresentou resultado de densidade e deformação permanente semelhante à espuma padrão (F0). As formulações F1 e F3 mostraram uma densidade maior que a esperada, apesar de utilizar a mesma quantidade final de matéria prima, variando apenas os percentuais de óleo de mamona e pó de PET, no entanto apresentaram racho, considerado como um defeito em espumas.
- Nos ensaios mecânicos de tração e resistência ao rasgo às formulações F2 e F0 obtiveram os melhores desempenhos, esse fato pode ser atribuído às ligações cruzadas, densidade e a morfologia dos poros das espumas. O maior alongamento de F0 e F2 pode ser atribuído a menor densidade de reticulação devido ao maior número de ligações de hidrogênio. As formulações com maior densidade restringem movimento molecular das cadeias poliméricas diminuindo o alongamento, fato observado nas formulações F1 e F3.
- As espumas flexíveis objetos desse estudo, mostraram-se propagadoras de chama, pois não foi utilizado retardantes de chama;
- Nos resultados das análises termogravimétricas observa-se mudança significativa na etapa relacionada com a perda de massa da ligação éster. As variações observadas nas curvas de DTG podem ser atribuídas aos componentes voláteis presentes em diferentes percentuais do óleo de mamona e o do pó de PET;
- A avaliação de FTIR mostrou bandas de absorção do grupo éter alifático, vibrações das ligações de carbonos alifáticos e absorção de efeito de conjugação no grupo funcional de ésteres, demonstrando a absorção do pó de PET nas reações, possivelmente gerando um copolímero.
- A comparação entre as propriedades mecânicas de uma espuma de PU padrão e uma espuma de PU com pó de PET pós-consumo e o óleo de

mamona mostrou que há reforço, aumentando as propriedades mecânicas das espumas flexíveis. Essa melhoria poderia ser atribuída à criação de volume livre após a adição dos componentes alternativos, sem interferir na arquitetura celular.

- Considerando as propriedades mecânicas da espuma produzida com o pó de PET pós-consumo e as propriedades do óleo de mamona, haveria um ganho em questões ambientais, pois a reciclagem de PET e a adição de óleo de mamona incentivaria a sustentabilidade da cultura podendo representar uma boa alternativa para uma variedade de aplicações industriais e seria necessário menos poliol para a produção de espuma.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Ampliar o numero de formulações e corrigir os defeitos.
- Avaliar outras características significativas das espumas flexíveis poliuretano.
- Introduzir nas formulações retardantes de chama e avaliar a flamabilidade das espumas.
- Introduzir nas formulações cargas e avaliar o comportamento mecânico das espumas.
- Estudar a aplicação de outras formas do PET reciclado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, T. S., BARBOSA, R., CARVALHO, L. H., CANEDO, E. L. **Inflamabilidade de Nanocompósitos de Polipropileno/Argila Organofílica**. Polimeros.2014.030.

American Society for Testing and Materials - ASTM D3574-95, **Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials—Slab, Bonded, and Molded Urethane Foams**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.

American Society for Testing and Materials - ASTM D395-16, **Standard Test Methods for Rubber Property—Compression Set**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

American Society for Testing and Materials - ASTM D412-16, **Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

American Society for Testing and Materials – ASTM D6751 -15ce1, **Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

American Society for Testing and Materials - ASTM D7467-15ce1, **Standard Specification for Diesel Fuel Oil, Biodiesel Blend (B6 to B20)**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ASSIS, R., FELISBERTI, M. L. **Espumas Poliuretânicas Obtidas A Partir Da Reciclagem Química Do Poli(tereftalato de etileno)**. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros. Campina Grande (Brasil), 2007.

BAIN & COMPANY. **Potencial de Diversificação da Indústria Química Brasileira**. Relatório 4 – Poliuretanos e seus intermediários. Rio de Janeiro, 2014, f. 42.

BANNACH, G., PERPÉTUO, G. L., CARVALHEIRO, E. T. G., CAVALHEIRO C. C. S., ROCHA, R. R. **Efeitos Da História Térmica Nas Propriedades Do Polímero PET: Um Experimento Para Ensino De Análise Térmica**. Quim. Nova, Vol. 34, No. 10, 1825-1829, 2011.

BARRETT, L. W., FERGUSON, G. S., SPERLING, L. H. **Bond Interchange Reactions in Functionalized Triglyceride Oil/ Poly (ethylene Terephthalate) Compositions**. Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, Vol. 31,1287-1299 (1993).

BENEŠ H, VLČEK T, ČERNÁ R, HROMÁDKOVÁ J, WALTEROVÁ Z, SVITÁKOVÁ R. 2012. **Polyurethanes with bio-based and recycled components**. European Journal of Lipid Science and Technology 114(1):71-83.

BERMAN P, NIZRI S, WIESMAN Z. 2011. **Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel**. Biomass and Bioenergy 35(7):2861-6.

BOLSONI, Elisandra. **Estudo do Reaproveitamento e Reutilização das Espumas Rígidas de Poliuretano Pós-Consumo**. 2008, f. 137. Tese de Doutora de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná, 2008.

BRADY GS, CLAUSER HR. *Materials Handbook*; 1986. McGraw-Hill Book Company.
Casper D, Newbold T. 2006. United States Patent Application Publication. US 2006/0041156 A1.

CANGEMI, J.M.; SANTOS, A.M.; CLARO NETO, S. **Biodegradação Uma Alternativa Para Minimizar Os Impactos Decorrentes Dos Resíduos Plásticos**. Química nova na escola. 2005. No prelo/.

CANGEMI, J. M. **Biodegradação de Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona. 2006. 163f. Tese de Doutorado em Ciências Química Analítica**. Programa de pós-graduação Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP. São Carlos – SP.

CAVANI, C. S.. **Estudo das Características de Inflamabilidade de Polímeros Utilizados na Construção Civil e Indústria de Transportes**. Dissertação de mestrado, pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual De Campinas, SP. 133 p. 2008.

DUARTE, L. T., et al. **Recobrimentos de Poli (Tereftalato de Etileno) Depositados em Aço por Aspersão Térmica a Partir de Pós Obtidos em Diferentes Condições de Moagem**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 3, p. 198-204, 2003.

EDOGA, M.O.; E.A. EGILA, **Development and characterization of flexible polyurethane foam: part I – physicochemical and mechanochemical properties**, J. Eng. Appl. Sci. 3 (8) (2008) 647.

FONSECA, T. G., ALMEIDA, Y. M. B., VINHAS, G. M. **Reciclagem Química do PET Pós-consumo: Caracterização Estrutural do Ácido Tereftálico e Efeito da Hidrólise Alcalina em Baixa Temperatura**. Polímeros, vol. 24, n. 5, p. 567-571, 2014.

FREIRE, R. M. M.; SEVERINO, L. S.; MACHADO, O. L. T. Ricinoquímica e co-produtos. In: AZEVEDO, D. M. P.; BELTRÃO, N. E. M. (eds). **Agronegócio da mamona no Brasil**. 2 ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. p.501-529.

FREITAS, A. M. de. **Poliol de PET substitui poliol petroquímico**. PU: Poliuretano – Tecnologia & Aplicações, nº 36, ano, p. 22- 23, 2009.

GANNA AK, YUSUF, A. F and APUYOR, B. 2013. **Castor Oil Plant and its Potentials in Transformation and Industrialization of Under Developing Nations in the World** *Advanced Journal of Agricultural Research* 1(005).

Guia Técnico de Espumas Flexíveis. Univar Polyurethane. Osasco, São Paulo, 2014.

<<http://www.abipet.org.br>> acessado em 6 de dezembro de 2016.

< <http://www.poliuretanos.com.br/> > Acessado em 11 de maio de 2015.

<http://www.congresosudamericano.com/cobertura/apresentacoes/pu/9/Airplast_PU_09.pdf> acessado em 11 de maio 2015.

LASCHKE MW, STROHE A, SCHEUER C, EGLIN D, VERRIER S, ALINI M, POHLEMAN T, MENDER MD. 2009. **In vivo biocompatibility and vascularization of biodegradable porous polyurethane scaffolds for tissue engineering.** Acta Biomaterialia 5(6):1991-2001.

LUCAS, F.E.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros.** Rio de Janeiro: E- papers Serviços Editoriais. 366p. 2001.

LYON, C.K., GARRETT, V.H. & FRANKEL, E.N. **Rigid Urethane Foams from Hydroxymethylated Castor Oil, Safflower Oil, Oleic Safflower Oil, and Polyol Esters of Castor Acids.** J Am Oil Chem Soc (1974) 51: 331

RIBEIRO, L. M., LADCHUMANANANDASIVAM R., GALVÃO A. O. BELARMINO, D. D.. **Flamabilidade e Retardância de Chama do Compósito: Poliéster Insaturado Reforçado Com Fibra De Abacaxi (PALF).** HOLOS, Ano 29, Vol 1. 2013.

M.-A De Paoli. **Degradação e Estabilização de Polímeros.** 2ª versão on-line (revisada). Chemkeys, Editada por João Carlos de Andrade, 2008.

MACEDO, Vinícius de et al . Obtenção de espumas flexíveis de poliuretano com celulose de Pinus elliottii. **Polímeros**, São Carlos , v. 27, n. spe, p. 27-34, 2017.

MELO, J. W. **Produção e Caracterização de pó de PET – Poli(Tereftalato de etileno), obtido a partir de garrafas pós-consumo.** 2004. 122f. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais. Programa REDEMAT Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte – MG.

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

MORRAL-RUIZ G, MELGAR-LESMES P, GARCÍA ML, SOLANS C, GARCÍA-CELMA MJ. 2014. **Polyurethane and polyurea nanoparticles based on polyoxyethylene castor oil derivative surfactant suitable for endovascular applications.** International Journal of Pharmaceutics 461(1–2):1-13.

NAGARAJ G. 2009. Oilseeds: **Properties, Products, Processing and Procedures:** New India Publishing Agency.

NOZAWA K SM, OKUBO K. 2005. **Proceedings of polyurethane technical conference and trade fair:6.**

OGUNFEYITIMI, O. S., OKEWALE A.O. e IGBOKWE, P.K. **The Use of Castor Oil as a Reactive Monomer in Synthesis of Flexible Polyurethane Foam.** INTERNATIONAL JOURNAL OF MULTIDISCIPLINARY SCIENCES AND ENGINEERING, VOL. 3, NO. 10, OCTOBER 2012

OGUNNINY D. S.; *Bioresource Technology* **2006**, 97, 1086-1091.

OLIVEIRA, M. C. B. RIBEIRO de. **Gestão de Resíduos Plásticos Pós-Consumo: Perspectivas para a Reciclagem no Brasil.** 2012, f. 104. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

ORSIOLI, D.A. **Estudo da relação entre os parâmetros do processo de injeção em alta pressão de espuma rígida de poliuretano na Indústria de Refrigeração.** 2005, f. 90. Dissertação de Mestrado, Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Estado de Santa Catarina, 2005.

PAGE JM, PRIETO EM, DUMAS JE, ZIENKIEWICZ KJ, WENKE JC, BROWN-BAER P, GUELCHER SA. 2012. **Biocompatibility and chemical reaction kinetics of injectable, settable polyurethane/allograft bone biocomposites.** Acta Biomaterialia 8(12):4405-16.

PEREIRA, P.H.L. **Estudos das Propriedades Físico-Químicas da Poliureta Derivada do Óleo de Mamona com Potencial Aplicação na Área Médica.** 2010, f. 75. Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Ciências. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos. São Carlos 2010.

PETTERLE, E. C. e SANTANA, R. M. C. **Espumas rígidas de poliuretano a partir de polioliol da reciclagem química do PET.** 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012.

SATO, M. L.; *Dissertação de Mestrado*; Instituto de Química-Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP; Campinas - SP; 2002.

SERVES, Vinicius. **Espumas Flexíveis de Poliuretano à Base de Polióis de Óleo de Mamona Etoxilado.** 2007, f. 89. Dissertação de Mestrado Universidade Estadual de Campinas Instituto de Química Curso de Pós-Graduação em Química. Campinas, 2007.

SILVA Filho, J. F. da, et al. **Avaliação da integridade de recobrimentos compósitos de pet como proteção contra corrosão em aço.** Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.4, n.4, p. 16-20, abr.-jun. 2008.

SOSNOSKI, L. **Incerteza de medição aplicada a ensaios de indentação pós fadiga em colchões e colchonetes de espuma flexível de poliuretano.** 2012, f. 76. Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica

e Materiais (PPGE3M), Universidade Federal do Rio Grande do Sul de Porto Alegre, 2012.

SOUSA, Kenia G. M. de. **Estudo Viscosimétrico De Soluções De Pré-Polímeros Uretânicos À Base De Poli (Glicol Propilênico) E Diisocianato De Isoforona**. 2006, f. 145. Dissertação de Mestrado de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 2006.

SHAREEF KMA, YASEEN M. 1985. **Thixotropic properties of yellow iron oxide-alkyd paints: their dependence on pigment-resin-solvent interactions**. Progress in Organic Coatings 13(5):347-65.

Underwriters Laboratories Inc. – UL 94. ***Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Applications***.

UNIVAR POLYURETHANE. **Guia Técnico de Espumas Flexíveis**. Osasco – SP. P. 48. 2014.

VILAR W. D.- **“Química e Tecnologia dos PU’s”**, 3. ed., Vilar Consultoria, Rio de Janeiro (2004).

WANG, C., ZHENG, Y., XIE, Y., QIAO, K., SUM Y., YUE L. **Synthesis of bio-castor oil polyurethane flexible foams and the influence of biotic component on their performance**. J Polym Res 22:145, 2015.

WILSON R, VAN SCHIE BJ, HOWES D. 1998. **Overview of the Preparation, Use and Biological Studies on Polyglycerol Polyricinoleate (PGPR)**. Food and Chemical Toxicology 36(9–10):711-8.

XING, R. **Polyurethane Foams Containing Renewable Castor Oil Replacement**. Thesis Presented to The Faculty of the Graduate School At the University of Missouri-Columbia. Degree Master of Science. 2014.

ZHANG KE, Wu E, PATICK AK, KERR B, ZORBAS M, LANKFORD A, KOBAYASHI T, MAEDA Y, SHETTY B, WEBBER S. 2001. **Circulating metabolites of the human immunodeficiency virus protease inhibitor nelfinavir in humans: structural identification, levels in plasma, and antiviral activities**. Antimicrobial agents and chemotherapy 45(4):1086-93.

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

ZHANG Q, LIAO J-F, SHI X-H, QIU Y-G, CHEN H-J (2015) **Surface biocompatible construction of polyurethane by heparinization**. J Polym Res 22(5):68–80