

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA**

LUIZ GUSTAVO FERRARO

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE INFLAMABILIDADE E
MECÂNICA DE ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO OBTIDAS A
PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA**

Itajubá-MG

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LUIZ GUSTAVO FERRARO

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
DE INFLAMABILIDADE E MECÂNICA DE ESPUMAS
RÍGIDAS DE POLIURETANO OBTIDAS A PARTIR DE
ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do Título de *Mestre em Ciências em Engenharia Mecânica*.

Área de Concentração: Projeto e Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Ancelotti Junior
Co-orientador(a): Prof^a. Dr^a. Denise Hirayama

Itajubá-MG
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LUIZ GUSTAVO FERRARO

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE
INFLAMABILIDADE E MECÂNICA DE ESPUMAS
RÍGIDAS DE POLIURETANO OBTIDAS A PARTIR DE
ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 03 de
Julho de 2017, conferindo ao autor o título de *Mestre em
Ciências em Engenharia Mecânica*.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Carlos Ancelotti Junior (Orientador)

Prof^ª. Dr^ª. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva

Prof. Dr. Gerson Avelino Fernandes

Prof^ª. Dr^ª. Denise Hirayama (Co-orientadora)

Itajubá-MG
2017

DEDICATÓRIA

Aos meus amados pais e avós que, mais do que me educarem, me ensinaram os valores de uma vida honesta, religiosa e solidária. Peço a Deus que guarde e proteja a saúde e o espírito deles eternamente, com a mesma dedicação e carinho que eles dedicaram a mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os funcionários e amigos do Laboratório de Engenharia Química da UNIFEI, do Laboratório de Ensaios Mecânicos e do Núcleo de Tecnologia em Compósitos, ambos do Instituto de Engenharia Mecânica da UNIFEI, em especial a Gabriel Bissaro Barban e a minha co-orientadora Prof^ª. Dr^ª. Denise Hirayama, que muito colaboraram na realização do trabalho. Muito obrigado também a todos que colaboraram, direta ou indiretamente, neste trabalho.

EPÍGAFRE

“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino.”

Leonardo da Vinci.

RESUMO

Os materiais poliméricos à base de petróleo têm gerado um grande problema ao meio ambiente quando descartados, pois, levam muito tempo para serem degradados. Muitos estudos estão sendo realizados para propor alternativas para produção de polímeros feitos a partir de fontes renováveis. Na maioria dos casos, a competição com outras indústrias pelo fornecimento de matéria-prima cria um grande obstáculo para o desenvolvimento e aplicação desta tecnologia. Entretanto, com o uso de óleos vegetais residuais este problema pode ser contornado, pois eles são de baixo custo e o seu reaproveitamento é ambientalmente favorável. Neste trabalho foram estudados métodos de obtenção de espuma de poliuretano a partir de óleo residual de fritura de alimentos, por meio de reações catalíticas já utilizadas com sucesso na obtenção de polímeros, porém, a partir de óleos vegetais puros (matéria-prima virgem). O processo de hidroxilação do óleo foi investigado para determinar a concentração de reagentes capaz de gerar índice de hidroxilas mais adequado à obtenção de espuma de poliuretano rígido. Da reação do diisocianato com o poliálcool hidroxilado foram obtidas cinco amostras de espumas rígidas de poliuretano a partir de diferentes formulações. As espumas de poliuretano foram submetidas à análise da capacidade de expansão volumétrica, análise morfológica, determinação da massa específica aparente, ensaio de resistência mecânica à compressão e ensaio de inflamabilidade. Foi possível comprovar através de normas ABNT que, a maioria das formulações estudadas produziu espumas que podem ser utilizadas para fins de isolamento térmico na construção civil, com valores de massa específica aparente entre 46,3 e 59,7 kg/m³ e resistência a compressão entre 0,18 e 0,34 MPa. No ensaio de inflamabilidade duas das amostras se destacaram por terem sido classificadas como retardantes à chama ou autoextinguíveis. Adicionalmente, foram realizados novos ensaios de inflamabilidade das espumas de poliuretano onde foi possível comprovar através de regulamentos FAA, exigidos pela ANAC, que a maioria das formulações estudadas pode ser utilizada em componentes de aeronaves. A amostra de espuma que partiu de um poliálcool neutralizado e com maior proporção de água destilada na formulação, resultou em um material que, além de ser auto-extinguível, obteve a maior resistência mecânica de compressão de 0,34 MPa.

Palavras-chave: óleo de fritura, poliálcool vegetal, espuma de poliuretano vegetal para isolamento térmico e aeronáutico.

ABSTRACT

Petroleum-based polymer materials have generated a major environmental problem when discarded since it takes a long time to be degraded. Many studies are being carried out to propose alternatives for the production of polymers made from renewable sources. In most cases, competition with other industries for the supply of raw materials creates a major obstacle to the development and application of this technology. However, with the use of vegetable waste oils this problem can be overcome, since they are low cost and their reuse is environmentally friendly. In this work, methods of obtaining polyurethane foam from residual frying oil were studied, using catalytic reactions that have been successfully used to obtain polymers, but from pure vegetable oils (virgin raw material). The hydroxylation process of the oil was investigated to determine the concentration of reagents capable of generating hydroxyl number more suitable to obtain rigid polyurethane foam. From the reaction of the diisocyanate with the hydroxylated polyol five samples of rigid polyurethane foams were obtained from different formulations. The polyurethane foams were submitted to volumetric expansion capacity analysis, morphological analysis, determination of apparent specific mass, mechanical strength test and flammability test. It was possible to prove through ABNT standards that most of the formulations studied produced foams that can be used for thermal insulation in civil construction, with values of apparent specific mass between 46,3 and 59,7 kg/m³ and compressive strength between 0,18 and 0,34 MPa. In the flammability test two of the samples stood out because they were classified as flame-retardant or self-extinguishing. In addition, new flammability tests were carried out on polyurethane foams where it was possible to prove through FAA regulation required by ANAC, that most formulations studied can be used in aircraft components. The foam sample from a neutralized polyol and with a higher proportion of distilled water in the formulation resulted in a material which, in addition to being self-extinguishing, obtained the highest mechanical compressive strength of 0,34 MPa.

Keywords: *frying oil, vegetable polyol, vegetable polyurethane foam for thermal insulation and aeronautical purposes.*

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 15 |
| 2. OBJETIVOS | 18 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 19 |
| 3.1 Polímeros de origem vegetal | 19 |
| 3.2 Polióis obtidos de óleos vegetais poliinsaturados | 20 |
| 3.3 Poliuretanos: evolução dos processos e produtos | 22 |
| 3.4 Obtenção de poliuretano com isocianatos | 24 |
| 3.5 Obtenção de espumas de poliuretanos a partir de polióis | 25 |
| 3.6 Biodegradabilidade e reciclagem dos poliuretanos | 26 |
| 3.7 Aplicações e propriedades dos poliuretanos | 27 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 33 |
| 4.1 Materiais | 33 |
| 4.2 Métodos | 34 |
| 4.2.1 Purificação do óleo residual de fritura | 36 |
| 4.2.2 Hidroxilação do óleo residual de fritura | 36 |
| 4.2.3 Refinamento do processo de hidroxilação do óleo residual de fritura | 39 |
| 4.2.4 Tratamento dos pólios de óleo de fritura para obtenção de espuma de PU | 41 |
| 4.2.5 Produção da espuma de poliuretano | 42 |
| 4.2.6 Determinação da capacidade de expansão volumétrica das espumas | 44 |
| 4.2.7 Determinação das características macroscópicas e microscópicas das espumas | 45 |
| 4.2.8 Determinação da massa específica aparente de espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico | 46 |
| 4.2.9 Determinação da resistência à compressão de espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico | 46 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 53 |
| 5.1 Purificação do óleo residual de fritura | 53 |
| 5.2 Hidroxilação do óleo residual de fritura | 55 |
| 5.3 Refinamento do processo de hidroxilação do óleo residual de fritura | 57 |
| 5.4 Tratamento dos pólios de óleo de fritura para obtenção de espuma de PU | 60 |

| | | |
|-------------|---|-----------|
| 5.5 | Expansão volumétrica das espumas | 62 |
| 5.6 | Características macroscópicas e microscópicas das espumas | 66 |
| 5.7 | Massa específica de espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico | 70 |
| 5.8 | Resistência à compressão de espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico | 72 |
| 5.9 | Determinação das características de inflamabilidade de espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico..... | 75 |
| 5.10 | Determinação das características de inflamabilidade de materiais aplicados em aeronaves | 77 |
| 6. | CONCLUSÃO | 80 |
| 7. | RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 82 |
| 8. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 83 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Composição de ácidos graxos do óleo de soja..... | 20 |
| Figura 2. Polioliol obtido por processo molecular de abertura anel oxirano em uma única etapa utilizando o método de ácido perfórmico e peróxido de hidrogênio..... | 22 |
| Figura 3. Seqüência de formação de uretano sendo “B” é um catalisador base..... | 25 |
| Figura 4. Exemplos de aplicações de espuma de poliuretano como isolante térmico na construção civil, sendo: (a) em placas fixadas por argamassa, (b) por jateamento em paredes, (c) por jateamento em telhados, (d) em telhas tipo sanduíche, (e) em dutos de ar condicionado e (f) em placas tipo sanduíche. | 28 |
| Figura 5. Exemplo de aplicação de espuma de poliuretano em aeronaves..... | 32 |
| Figura 6. Etapas do estudo da produção de espumas de PU a partir de óleo de fritura..... | 35 |
| Figura 7. Processo de hidroxilação do óleo de fritura purificado..... | 37 |
| Figura 8. Procedimentos aplicados para hidroxilação inicial do óleo residual de fritura purificado..... | 38 |
| Figura 9. Processo de secagem das amostras de polioliol em estufa a vácuo | 42 |
| Figura 10. Processo de cura da amostra ESP-1 como exemplo (a) em estufa a +/-100°C (b) . | 44 |
| Figura 11. Ensaio mecânico de compressão de amostra de espuma rígida de poliuretano | 47 |
| Figura 12. Câmara de ensaios de inflamabilidade das espumas rígidas de poliuretano..... | 49 |
| Figura 13. Câmara climática para acondicionamento das amostras antes do ensaio de inflamabilidade | 50 |
| Figura 14. Óleo de soja puro (a) e óleo de fritura após processo de purificação (b)..... | 53 |
| Figura 15. Espectrografia FTIR de óleo de soja puro e óleo de fritura tratado..... | 54 |
| Figura 16. Espectrografia FTIR do óleo de fritura após processo de tratamento com ácido acético ou ácido fórmico..... | 55 |
| Figura 17. Polióis de óleo de fritura após processo de tratamento com ácido fórmico, obtidos de acordo com as concentrações de reagentes descritas na Tabela 2. | 57 |
| Figura 18. Espectrografias FTIR do óleo de fritura após processo de tratamento com ácido fórmico de acordo com as concentrações descritas na Tabela 2. | 58 |
| Figura 19. Polióis de óleo de fritura neutralizado e não-neutralizado respectivamente..... | 60 |
| Figura 20. DSC do polioliol neutralizado (20 °C/min em atmosfera N ₂)..... | 61 |

| | |
|---|----|
| Figura 21. DSC do polioliol não-neutralizado (20°C/min em atmosfera N ₂)..... | 61 |
| Figura 22. Amostra ESP-1 após final do processo de reação de espuma..... | 62 |
| Figura 23. Amostra ESP-2 após final do processo de reação de espuma..... | 63 |
| Figura 24. Amostra ESP-3 após final do processo de reação de espuma..... | 63 |
| Figura 25. Amostra ESP-4 após final do processo de reação de espuma..... | 64 |
| Figura 26. Amostra ESP-5 após final do processo de reação de espuma..... | 64 |
| Figura 27. Amostras 1 a 5 visualizadas em Estereoscópio, MEV e MEV (metalizado)..... | 68 |
| Figura 28. Curva força-deslocamento para cada amostra de espuma e respectivas forças obtidas a 10% de deslocamento..... | 72 |
| Figura 29. Curva tensão-deslocamento para cada amostra de espuma até 10% de deslocamento | 73 |
| Figura 30. Corpo de prova de espuma de poliuretano durante ensaio de propagação de chama em câmara de inflamabilidade..... | 75 |
| Figura 31. Corpo de prova de espuma de poliuretano durante o ensaio de propagação de chama para materiais aeronáuticos em câmara de inflamabilidade..... | 77 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Características de ácidos graxos presentes em óleos vegetais..... | 21 |
| Tabela 2. Matriz de concentrações de reagentes na obtenção do polioliol para cada mol de óleo de fritura purificado | 40 |
| Tabela 3. Amostras de espumas rígidas de poliuretano..... | 43 |
| Tabela 4. Valores de transmitância e índice de hidroxilação obtidos para o polioliol sintetizado com ácido acético e fórmico com aquecimento de 40°C e 60°C | 56 |
| Tabela 5. Valores de transmitância e índice de hidroxilação obtidos para o polioliol sintetizado com diferentes concentrações de ácido fórmico e de H ₂ O ₂ para cada mol de óleo de fritura .. | 59 |
| Tabela 6. Expansões volumétricas aproximadas para cada amostra de espuma, medidos por meio do índice de expansão volumétrica da espuma..... | 65 |
| Tabela 7. Números e diâmetro dos poros das amostras de espuma rígida de poliuretano | 69 |
| Tabela 8. Porcentagem de células fechadas para cada amostra de espuma..... | 69 |
| Tabela 9. Massa específica aparente para cada amostra de espuma..... | 71 |
| Tabela 10. Resistência a compressão para cada amostra de espuma a 10% de deformação.... | 73 |
| Tabela 11. Resultado do ensaio de inflamabilidade das amostras de espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico conforme NBR 7358 | 76 |
| Tabela 12. Velocidade de propagação de chama das amostras de espuma de poliuretano para uso aeronáutico conforme ensaio horizontal pela FAA FAR-25.853 | 78 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AF - Concentração em mols de ácido fórmico

ANAC - Agência Nacional de Aviação Civil

ASTM - American Society for Testing and Materials

Desvio - Desvio padrão

D_m - Diâmetro médio de poro

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

f - funcionalidade

FAA - Federal Aviation Administration

FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

IR - Espectrografia infravermelho

MDI - Difenilmetano diisocianato

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

$N^{\circ}OH$ - Número de hidroxilas

N_{poros} - Número de poros

$N_{\text{poros}\varnothing_{\text{med}}}$ - Quantidade de poros com diâmetros medidos em estereoscópico

$N_{\text{porosdesc}}$ - Quantidade de poros com paredes descontínuas ao longo do contorno das células

O - Concentração em mols de óleo de fritura purificado

ODR - Razão de densidade óptica entre carbonila + éter e hidroxila

P - Concentração em mols de peróxido de hidrogênio

p-MDI - Difenilmetano diisocianato polimérico

PIB - Produto interno bruto

PU - Poliuretano

PU's - Poliuretanos

Ref. - Referência

TDI - Tolueno diisocianato

Tg - Temperatura de transição vítrea

Vol. - Volume

1. INTRODUÇÃO

O uso de polímeros em larga escala tem gerado um grande problema após sua utilização, devido ao grande tempo para sua total degradação na natureza e também ao inevitável aumento dos custos de matérias-primas baseadas em fontes não renováveis. A obtenção de espumas rígidas de poliuretano, a partir de fonte renovável, constitui um tema aderido ao contexto sócio ambiental e, também, a demanda por materiais ecologicamente corretos no projeto e fabricação dos diversos produtos.

A matéria-prima dos polímeros produzidos em larga escala é originada do petróleo e possuem um período de degradação na natureza de mais de 100 anos como citado por Lee (2001) e também por Rosa (2007). Além disso, o petróleo é provindo de material fóssil e não renovável o que poderá trazer grandes dificuldades a nossa sociedade que consome grandes quantidades deste material. O mercado de polímeros cresce rapidamente a cada ano, comparativamente superando até a taxa de crescimento do produto interno bruto (COUTINHO, 2003). Estes problemas com o petróleo remetem a necessidade de se obter polímeros de fontes renováveis e com maior biodegradabilidade para que se reduza o impacto ambiental.

Neste contexto diversas pesquisas estão sendo realizadas para obtenção de polímeros a partir de matérias-primas renováveis, especialmente a partir de óleos e outras substâncias vegetais como podemos verificar nos estudos feitos por Redá (2006), de Castro (2004), Almeida (2006), Monteavaro (2005), Pereira (2013).

Os óleos vegetais, formados por triglicerídeos de ácidos graxos, fornecem uma excelente plataforma para síntese de materiais poliméricos. Além disso, apresenta baixa toxicidade, menor quantidade de formação de resíduos durante a fase de processamento, baixo custo de produção e processamento e os produtos obtidos são, geralmente, biodegradáveis. Essas características constituem um forte atrativo para a sua utilização como matéria-prima para a indústria química (MONTEAVARO, 2005).

Os polímeros obtidos a partir de óleo de soja possuem grande potencial para gerar produtos de alto valor agregado sendo, portanto, estrategicamente interessante a criação de condições para desenvolver o conhecimento científico e a competência na área de

transformação do óleo de soja, visando gerar novas tecnologias deste produto e aumentar sua competitividade (MONTEAVARO, 2005).

A obtenção de poliuretanos a partir de óleos vegetais como de oliva, amendoim, canola, milho, soja, girassol e mamona tem sido extensivamente estudada (MONTEAVARO, 2005). Novos produtos e novos processos continuarão a surgir devido ao trabalho incessante de pesquisa e desenvolvimento nesse campo (PIRES, 2012).

Em todos estes estudos supracitados, partem-se de matéria-prima virgem, normalmente óleos vegetais refinados. A principal desvantagem destas matérias-primas é a utilização, em sua grande maioria, de fontes utilizadas como alimento para produção de polímeros, o que acaba prejudicando a viabilidade dos processos por competir com o mercado de alimentos.

Isto não ocorre caso seja utilizado no processo o óleo residual de fritura que, além de ser uma matéria-prima base mais barata, normalmente é utilizado apenas para fabricação de sabão e biodiesel, produtos estes, que possuem uma grande diversidade de matérias-primas alternativas para sua produção, ao contrário dos polímeros.

Além disso, o descarte deste resíduo urbano de maneira inadequada gera relevante impacto ambiental. O óleo de fritura caso atinja corpos d'água (rios, lagos e oceanos) é degradado pelos microorganismos presentes, em especial as bactérias, que neste processo consomem o oxigênio dissolvido presente. A escassez do oxigênio provoca a morte da fauna aquática como peixes, crustáceos e moluscos. Há ainda outro impacto associado à viscosidade e tensão superficial do óleo que conduz a formação de filme flutuante na superfície, que atua como barreira, prejudicando a aeração pelo vento (SABESP, 2011).

No solo, o óleo também é prejudicial, causando proliferação indesejável de microorganismos, fermentação e até danos ao sistema radicular de plantas, em caso de grandes volumes. O tempo para sua biodegradação depende das condições do ambiente, envolvendo a concentração de bactérias e outros microorganismos, temperatura, oxigênio dissolvido, etc. Em meio aquático e aerado, isto é em geral mais rápido que no solo. A composição do óleo, a base de ésteres de ácidos graxos não o torna particularmente difícil de ser degradado. Contudo, a sua insolubilidade em água reduz o contato do óleo com os microorganismos capazes de digerir e degradar as gotas de óleo em emulsão (SABESP, 2011).

Qualquer produto estranho ao meio ambiente contamina os corpos d'água como um todo, gerando poluição. O mais importante não é estimar quantos litros de água são afetados para cada litro de óleo de fritura lançado em corpos d'água, mas sim, entender que este é um

produto residual bastante poluente e que, por outro lado, pode ser reciclado com ganho ambiental, social e econômico (SABESP, 2011).

O óleo de fritura quando lançado diretamente em pias e ralos, causa o efeito de obstruções nas redes de esgoto associadas ao efeito do óleo como aglutinante de outras sujeiras indevidamente lançadas nos ralos das residências e estabelecimentos comerciais. Há uma variedade grande, como pontas de cigarro, absorventes, preservativos, fio dental, cabelos, unhas, panos, curativos, estopas e outros resíduos, indevidamente jogados nos vasos sanitários. Nas Estações de Tratamento de Esgotos, os mais predominantes na etapa de remoção são preservativos, fibras (cabelos, tecido, fio dental etc.) e partes de corpos de ratos. Usando-se grades de filtragem mais finas ou peneiração, retém-se grande quantidade também de pontas de cigarro. Estes resíduos são aglutinados com o óleo de fritura oxidado, formando um bloco rígido que torna difícil a desobstrução. Uma análise de amostra típica do material solidificado indicou teor de 20% de componentes voláteis na parte do material mais sólida e de 65% na parte do material mais fluido e oleoso. Além da necessidade de equipamentos especiais para remoção deste material das tubulações, o mau cheiro é forte e a interrupção da passagem do esgoto pode provocar refluxo para o interior dos imóveis (SABESP, 2011).

A reciclagem do óleo residual de fritura, para produção de poliuretano, contribui positivamente na prevenção destes problemas sócio-econômicos e ambientais, uma vez que, a quantidade total de óleo descartado reduz, na medida em que, aumenta-se a quantidade de óleo de fritura que é reciclado.

Além destes fatos, os materiais deste estudo, que são as espumas de PU, somadas representam 78% de todo o mercado mundial de PU (MENDES, 2016). As espumas de poliuretano podem ser utilizadas para aplicações simples como, por exemplo, em utensílios domésticos, embalagens e proteções para transporte de produtos eletrônicos. Porém, as espumas de poliuretano podem também ter aplicações de maior valor agregado. Isto é possível, caso elas possuam propriedades adequadas para fins de isolamento térmico na construção civil (ABNT, 1991, 2015, 2016) e em componentes aeronáuticos (FAA, 1986, 2000).

A possibilidade de aplicações nobres para espumas de poliuretano gera aumento da viabilidade ambiental, social e econômica no uso do óleo residual de fritura como base para fabricação destes polímeros, fatores que motivam os trabalhos realizados aqui neste estudo.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo obter espuma de poliuretano a partir de óleo residual de fritura e analisar algumas de suas propriedades para utilização comercial, avaliando a aplicabilidade do produto obtido como isolante térmico em aplicações da construção civil e, também, aeronáuticas. Para tal estudou-se métodos de hidroxilação do óleo de fritura para obtenção de poliol e, posteriormente, produção de espumas de poliuretano. Por fim produzir amostras de espumas de poliuretano e avaliar suas propriedades de inflamabilidade e mecânica para fins de isolamento térmico. Adicionalmente, avaliar também as amostras de espumas nos requisitos de inflamabilidade para aplicações aeronáuticas deste material.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros de origem vegetal

Polímeros que tenham como base moléculas de triacilglicerol promovem uma excelente plataforma de valiosos materiais poliméricos de baixo custo e de fonte renovável e com potencial para a biodegradabilidade segundo estudos de Lee (2001) e de Monteavaro (2005). O óleo de tungue, por exemplo, que tem seus triacilgliceróis compostos principalmente de ácido α -elaeostearico (cis-9, trans-11, trans-13-octadecatrienoico), produz materiais poliméricos por meio de polimerização térmica, onde os triacilgliceróis que compõem o óleo resultam em polímeros com boa estabilidade térmica (LEE, 2001).

Também os polímeros derivados da soja podem ser muito úteis na substituição dos materiais poliméricos derivados de petróleo. Em geral, óleos vegetais com alta insaturação, resultam em plásticos com altas propriedades mecânicas, podendo ser utilizados pelo mercado, sem grandes investimentos no processo de manufatura desses materiais, portanto esses polímeros podem competir de igual para igual com os polímeros conhecidos comercialmente. O óleo de girassol, por exemplo, é altamente insaturado e sua constituição o torna altamente polimerizável (LEE, 2001). Outros exemplos de óleos utilizados como fonte de matéria-prima de polímeros são o óleo de mamona, de milho e de linhaça (ALMEIDA, 2006).

Os processos de obtenção de polímeros a partir de óleos vegetais com maior possibilidade de resultados conforme esperados são: a ciclagem térmica (REDÁ, 2006) e por meio do uso de diversas substâncias que funcionam como catalisadores (cianatos, tolueno, cloretos e outros), como vistos nos estudos de Monteavaro (2005).

Os óleos são formados predominantemente por triglicerídeos que são produtos da condensação entre o glicerol e ácidos graxos insaturados. Os ácidos graxos de modo geral possuem número par de átomos de carbono (C12-C22) e cadeia linear. Os triglicerídeos do óleo de soja contêm ácidos graxos saturados e insaturados. Sendo que a composição dos ácidos graxos insaturados é superior a 80%. A estrutura do óleo de soja depende do tipo de soja, condições de tempo, do tipo de terra e época de colheita (PRYDE, 1980).

A estrutura das moléculas do triglicerídeo, quer dizer, o tipo de ácidos graxos no triglicerídeo do mesmo óleo, difere de molécula a molécula como mostrado na Figura 1. O óleo de soja é constituído, aproximadamente, pela seguinte composição de ácidos graxos: 4% esteárico, 7% linolênico, 11% palmítico, 22% oléico e 56% linoléico (BAUMANN, 1988).

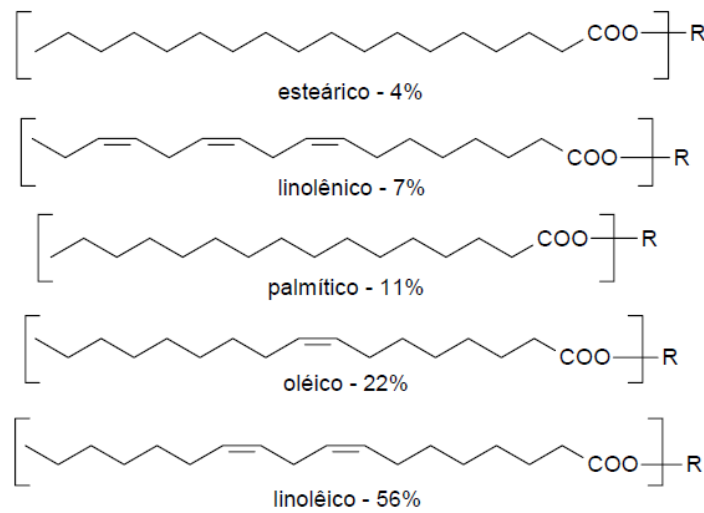


Figura 1. Composição de ácidos graxos do óleo de soja.

Fonte: (MONTEAVARO, 2005)

3.2 Polióis obtidos de óleos vegetais poliinsaturados

Polióis podem ser fabricados a partir de óleos vegetais poliinsaturados. Para os óleos de soja, palma, colza, girassol, linhaça, que contém ácidos graxos poliinsaturados como ácidos linoléicos e linolênicos, as quantidades de ácidos graxos poliinsaturados estão mostrados na Tabela 1. Estes ácidos graxos são epoxidados na presença de ácido fórmico, ou resina de troca iônica (poliestireno sulfonato de sódio). Controlando o teor da epoxidação, somente parte das insaturações é epoxidada mantendo as características de óleo com baixa viscosidade. Numa segunda etapa o óleo epoxidado é convertido em polioliol pela adição ao anel oxirânico de alcoóis como metanol, etanol, monoetileno glicol, dietileno glicol, etc. O teor de

OH do polioliol pode ser controlado pelo teor de epoxidação do óleo e pelo tipo de álcool escolhido. Por exemplo, para polioliol com baixo teor de OH para uso em espuma flexível o teor de epoxidação do óleo é baixo e o tipo de álcool escolhido será metanol, etanol, etc. Para polioliol com alto teor de OH para uso em espuma rígida o teor de epoxidação do óleo é elevado, e o tipo de álcool escolhido será monoetileno glicol, dietileno glicol, etc. Outro processo consiste na quebra por ozonólise das insaturações dos óleos vegetais formando carboxilas seguida de esterificação, por exemplo, com etileno glicol (VILAR, 2016).

Tabela 1. Características de ácidos graxos presentes em óleos vegetais. Fonte: (VILAR, 2016)

| Tipo de Óleo Vegetal | Tipo de Ácido Graxo (%) / Número de Insaturações | | | |
|----------------------|--|--------------|---------------|--------|
| | Oleico/01 | Linoleico/02 | Linolênico/03 | Outros |
| Colza | 61,0 | 21,0 | 8,0 | 10,0 |
| Palma | 39,0 | 11,0 | 0,3 | 49,7 |
| Soja | 22,0 | 56,0 | 7,0 | 15,0 |
| Girassol | 23,0 | 65,0 | 0,5 | 11,5 |
| Linhaça | 18,0 | 16,0 | 56,5 | 9,5 |

Um dos processos desenvolvidos para obtenção de polioliol a partir de óleo vegetal foi desenvolvido por meio da reação de hidroxilação do óleo em uma única etapa, denominado método de ácido fórmico gerado "in situ". Utilizando como reagentes, o ácido fórmico e peróxido de hidrogênio, nas proporções de 1 mol de ligação dupla: 1,5 mols de água oxigenada: 3,0 mols de ácido fórmico, obtém-se um polioliol formiato (MONTEAVARO, 2005), conforme mostrado na Figura 2.

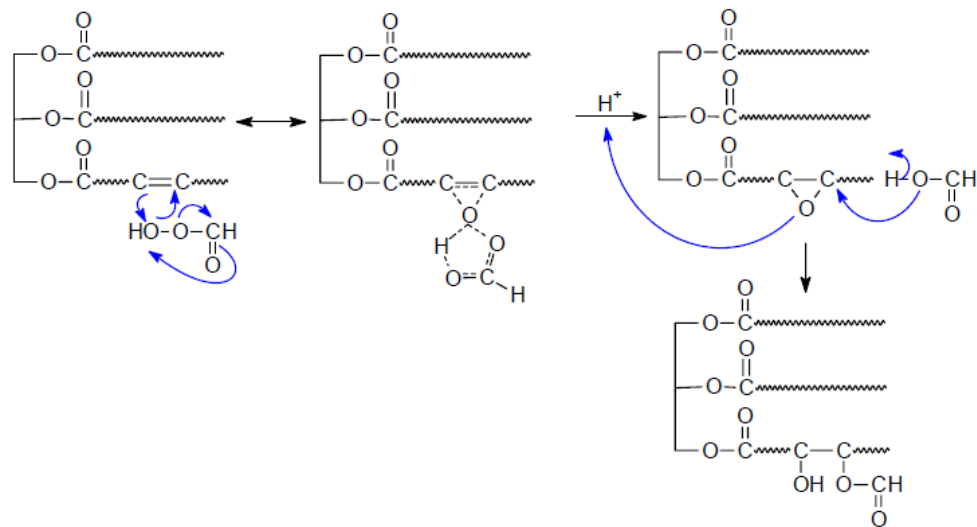


Figura 2. Polioli obtido por processo molecular de abertura anel oxirano em uma única etapa utilizando o método de ácido perfórmico e peróxido de hidrogênio. Fonte: (MONTEAVARO, 2005)

O excesso de ácido fórmico é necessário para que ocorra a abertura do anel oxirano e conseqüente formação do polioli. Este sistema fornece um polioli sem ligações duplas remanescentes, o que leva a uma maior estabilidade do produto. Além disso, apresenta como vantagem menor tempo de preparação em relação aos outros métodos. Por este processo as ligações duplas dos ácidos graxos são substituídas por hidroxilas conforme mostrado na Figura 2(MONTEAVARO, 2005).

Em um polioli, o índice de hidroxilas pode ser calculado pela espectrografia FTIR, a partir dos valores de transmitância obtidos (FIORIO, 2010). O índice de hidroxilas é importante, pois determina qual tipo de espuma de poliuretano, rígida ou flexível, poderá ser obtida a partir do polioli (MENGER, 2007).

3.3Poliuretanos: evolução dos processos e produtos

Apesar da tecnologia do poliuretano data de 1849, quando Wurtz e Hoffmann divulgaram reações envolvendo um isocianato e um composto hidroxílico. Essas reações

ficaram por muito tempo, limitadas a experiências de laboratório, até que em 1937, na Alemanha, Dr. Otto Bayer e colaboradores deram início à indústria de poliuretanos, explorando o uso comercial dos isocianatos e começando a trabalhar no desenvolvimento de polímeros à base de poliésteres, que se tornariam competitivos com o náilon. Com o início da 2ª Guerra Mundial e a conseqüente carência de materiais de borracha, incentivou-se o desenvolvimento de produtos a base de uretana, para aplicações como fibras, cerdas, adesivos, revestimentos, elastômeros e espumas. Trabalhos intensivos realizados nos Estados Unidos e Inglaterra fizeram com que a tecnologia da uretana tornasse mundialmente conhecida (PIRES, 2012).

Foi durante a década de 1950 que se registrou o desenvolvimento comercial dos poliuretanos em espumas flexíveis. Entre 1957 e 1958, o desenvolvimento da indústria de poliuretanos foi viabilizado por meio da introdução dos polióis poliéteres. O uso destes novos produtos possibilitou a fabricação de espumas com melhor processabilidade, melhores propriedades e menor custo do que as feitas anteriormente com polióis poliéster. Em 1959, foi anunciada na Alemanha, a instalação da primeira fábrica de espuma flexível usando a técnica de espumação “One Shot” (uma só etapa), que dispensa o uso de prepolímeros formados pela reação prévia de isocianato e polioliol. As formulações usadas com a técnica “One Shot” são baseadas em polioliol poliéter, tolueno diisocianato, água, silicones tipo surfactante, catalisadores amínicos, catalisador organometálicos e estabilizantes, que são misturados em uma só etapa ocorrendo então, a reação de espumação. Assim, viabilizou-se o desenvolvimento de espumas flexíveis para aplicações de grande volume, sendo o processo mais utilizado (PIRES, 2012).

No Brasil, as primeiras fábricas de espuma flexível foram instaladas, na região sudeste, entre 1961 e 1965. Estas fábricas foram montadas com equipamentos trazidos da Europa, e dependiam de matérias-primas importadas para o seu funcionamento. Durante os anos 70, a rápida disseminação do processo descontínuo (caixa com caçamba e misturador), que exigia um investimento muito menor, tanto em equipamentos bem como em matérias-primas, aliada à fabricação local de polioliol e tolueno diisocianato, e a formação de técnicos com conhecimentos na tecnologia de espumas de poliuretano, alavancaram a instalação de mais de cem fábricas em todo o Brasil. As espumas semiflexíveis e semi-rígidas revestidas com materiais termoplásticos foram largamente usadas na indústria automotiva. Nos anos 80, o crescimento de importância comercial foi a moldagem por injeção e reação (RIM), dando ímpeto aos estudos das relações entre estrutura molecular e propriedades dos poliuretanos. Na década de 1990 e neste início de milênio, presenciamos a preocupação com o meio ambiente,

com as pesquisas voltadas para a substituição dos compostos de clorofluorocarbono (CFC) considerados danosos à camada de ozônio terrestre, o desenvolvimento de sistemas que não possuam compostos orgânicos voláteis (VOC), e os processos de reciclagem dos poliuretanos (PIRES, 2012).

3.4 Obtenção de poliuretano com isocianatos

Poliuretanas apresentam o grupo funcional característico uretano e são normalmente produzidas pela reação de um isocianato (di ou polifuncional) com um poliálcool. Os poliálcoois podem variar quanto à massa molecular, natureza química e funcionalidade. Os isocianatos podem ser alifáticos, aromáticos, ciclolifáticos ou policíclicos. Devido às grandes variações que são possíveis no tipo e funcionalidade dos componentes hidroxilados e isocianatos pode-se obter uma ampla variedade de poliuretanos com propriedades químicas e físicas diferenciadas (MONTEAVARO, 2005). Há diversos tipos de diisocianatos; aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos, bloqueados e modificados. Entre eles, cerca de 95% dos mais consumidos são os diisocianatos aromáticos tolueno diisocianato (TDI) e o difenilmetano diisocianato (MDI) (VILAR, 2016).

O tolueno diisocianato (TDI) é normalmente comercializado como uma mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 nas proporções 80/20 (TDI-80/20), 65/35 (TDI-65/35), ou puro (TDI-100) de funcionalidade (grupos NCO) igual a dois ($f=2,0$). Este isocianato apresenta maior reatividade do grupamento NCO (VILAR, 2016).

O difenilmetano diisocianato (MDI) é fabricado a partir da nitração do benzeno formando nitrobenzeno, que é então hidrogenado formando anilina. A seguir ocorre a condensação da anilina com formaldeído, catalisada pelo ácido clorídrico, formando uma mistura de difenilmetano dianilinas (MDA) contendo diferentes isômeros com dois ou mais anéis aromáticos. Posteriormente é feita fosgenação das MDA formando o MDI cru. O MDI puro é utilizado na confecção de elastômeros termoplásticos microcelulares na indústria automobilística e é um sólido amarelado com ponto de fusão em torno de 40 °C (VILAR, 2016; CUNHA, 2004).

Nos poliuretanos, a maioria das reações dos isocianatos ocorre por meio da adição à dupla ligação C=N. Um centro nucleofílico contendo um átomo de hidrogênio ativo ataca o

necessário um excesso de isocinato para que este reaja e produza o gás expensor (exemplo: CO₂) (VILAR, 2016).

A condutividade térmica das espumas rígidas utilizadas em isolamento térmico é influenciada pelo tipo e concentração do agente de expansão utilizado. Além do dióxido de carbono resultante da reação água/isocianato, são bastante empregados os agentes de expansão auxiliares (AEA), que são importantes na redução da temperatura de reação e fluidez da massa reagente, e pela baixa condutividade térmica das espumas rígidas de PU. Eles são vaporizados pelo calor desprendido na reação, ficando retidos nas células fechadas das espumas rígidas, sendo responsáveis pelas excelentes propriedades isolantes da espuma (VILAR, 2016).

Um dos critérios mais críticos na escolha de um agente de expansão auxiliar é a sua miscibilidade nos polióis, a qual pode ser afetada por propriedades como, ponto de ebulição, polaridade, tensão superficial e viscosidade do poliol. Esta falta de miscibilidade pode levar a obtenção de espumas com estrutura celular pobre, devido a uma nucleação deficiente (VILAR, 2016).

O agente expensor Solstice LBA já demonstrou, nos testes iniciais, ser uma ótima opção quando se objetiva a redução da condutibilidade térmica nas espumas rígidas. Entretanto, a fim de equilibrar o desempenho da espuma com o impacto nos custos de matérias-primas para os fabricantes de refrigeradores e freezers, a Bayer e a Honeywell fizeram uma avaliação técnica do desempenho da mistura entre os expansores Ciclopentano e Solstice LBA, com bons resultados (PORTO, 2014).

3.6 Biodegradabilidade e reciclagem dos poliuretanos

Segundo a ASTM (American Society for Testing and Materials), Norma D 883, polímeros biodegradáveis são polímeros degradáveis pela ação de micro-organismos tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural. Embora alguns micro-organismos específicos tenham sido identificados por se nutrirem de poliuretano, a maior parte destes avaliados comercialmente são lentos e não passam nos testes de degradação. A quantidade de resíduos de poliuretano que poluem o ambiente tem aumentado o que torna a sua reciclagem cada vez mais necessária (BORDA, 2000). Alguns estudos revelam que um processo

adequado de glicólise pode resolver os problemas de disposição dos resíduos de poliuretano, mediante a obtenção de polióis de boa qualidade a partir destes resíduos (WU, 2003). Existem estudos adicionais onde foram desenvolvidos poliuretanos biodegradáveis para serem utilizados como biomateriais que auxiliam na regeneração de tecidos humanos. Para isto, utilizaram um poliálcool poliéter à base de metil-oleato-epoxidado, isocianato não tóxico, L-lisina diisocianato, extensor de cadeia obtido de semente de óleo de uva (1,3-propanodiol) e um catalisador utilizado em alimentos, 2-etilhexanoato de estanho. Para avaliar a biodegradabilidade do poliuretano, imergiram amostras em solução aquosa à base de fosfato salino e verificaram que após 73 dias, o poliuretano com maior teor de fase rígida apresentou poros maiores e perda de massa, indicando que o material possui uma porção hidrofílica suscetível à hidrólise (LLIGADAS, 2007). Para melhorar a biodegradabilidade do poliuretano são necessárias algumas reações químicas adicionais normalmente por glicólise (MODESTI, 1995; YEGANEH, 2007).

3.7 Aplicações e propriedades dos poliuretanos

Entre as várias aplicações, os poliuretanos podem contribuir em diversas áreas como na biotecnologia; na forma de implantes de próteses, na indústria moveleira; através da fabricação de colchões, estofados, travesseiros, na indústria automobilística; com a produção de assentos e acessórios, no segmento calçadista; com a injeção de solados e dublados, na confecção de elastômeros termoplásticos e espumas expandidas. Em especial, as espumas rígidas de poliuretano vêm sendo aplicadas em isolamento térmico de refrigeradores, câmaras e balcões frigoríficos, baús de caminhões, artigos esportivos, telhas isotérmicas com miolo estrutural em espuma de poliuretano, interior de paredes duplas na construção civil, confecção de cenários e isolamento acústico (VILAR, 2016). O poliuretano constitui um dos polímeros mais versáteis que existem (CANGEMI, 2009). O PU rígido é utilizado na construção civil em gabinetes de geladeira e freezer, telhas, balcão frigorífico, painéis de câmaras frigoríficas, tubulações, móveis, aquecedores solares, peças estruturais, vasos, portas, substituição da madeira e blocos estruturais tais como molduras e mobílias domésticas, dutos de ar condicionado, divisórias (“drywall”), paredes isolantes em alvenaria, portas, batentes, objetos

decorativos, forrações, plataformas, spray para isolamento térmico, aditivo pra concreto, spray para fixação de portas, etc., conforme exemplos mostrados na Figura 4 (MENDES, 2016).

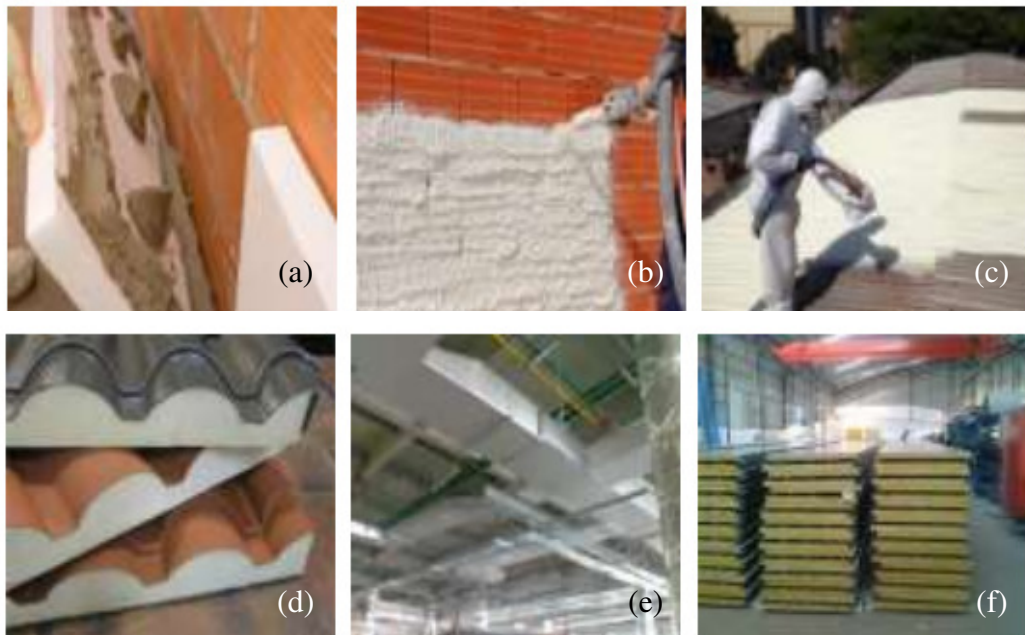


Figura 4. Exemplos de aplicações de espuma de poliuretano como isolante térmico na construção civil, sendo: (a) em placas fixadas por argamassa, (b) por jateamento em paredes, (c) por jateamento em telhados, (d) em telhas tipo sanduíche, (e) em dutos de ar condicionado e (f) em placas tipo sanduíche. Fonte: (MENDES, 2016)

O poliuretano avançou de simples curiosidade de laboratório até produtos comerciais de grande importância. Existem algumas patentes desenvolvidas com relação à modificação de óleos vegetais para aplicações em espumas de poliuretano. Entre elas encontram-se uma depositada pela Urethane Soy Systems Company Inc. que se refere ao emprego de óleo de soja puro, sem esterificação, em misturas com um agente de reticulação consistindo de um álcool multifuncional e um catalisador, com um diisocianato para a produção de material celular e outra, depositada pela Bayer, que se refere ao processo para a produção de espumas rígidas e materiais isolantes e/ou componentes de estrutura mecânica, na qual óleo de rícino é modificado com uma amina, compostos hidroxilados ou misturas dos mesmos para obtenção de um óleo modificado com índice de OH entre 350 e 480 mgKOH/g (PIRES, 2012).

As espumas de poliuretano possuem a maior quantidade de aplicações possíveis dentre todas as espumas poliméricas. Enquanto as espumas de epóxi e de poliestireno são limitadas às espumas rígidas, as espumas de poliuretano podem ser produzidas desde muito flexíveis até elevado grau de rigidez por meio de algumas simples modificações na sua formulação. As principais vantagens das espumas de poliuretano sobre outras espumas são: maior resistência química e mecânica, resistência ao rasgo, recuperação elástica, isolamento térmico e acústico. As espumas flexíveis de poliuretano dominam praticamente todo o mercado de estofados e colchões (GHOSE, 2004).

Os poliuretanos rígidos na forma de espuma contribuem para a eficiência energética de refrigeradores e freezers, sendo este um dos desafios da indústria, pois impacta diretamente na redução das emissões de CO₂ e conseqüentemente contribui na proteção do clima (PORTO, 2014). Os isolantes térmicos se inserem no conceito de sustentabilidade e são materiais cujo impacto ambiental é positivo por vários aspectos: economizam energia reduzindo as perdas de energia térmica, aumentam a eficiência dos processos garantindo a estabilidade das temperaturas operacionais, reduzem as emissões de gases de efeito estufa em sistemas de aquecimento, controlam a temperatura superficial para proteção pessoal e de equipamentos prevenindo ou reduzindo a ocorrência da condensação superficial (DICKERT, 2016).

A espuma de PU é o material com maior resistência térmica no comparativo com outros materiais quando avaliados em um mesmo sistema de isolamento, seguido respectivamente pela lã de vidro, poliestireno expandido, espuma de polietileno expandido, espuma elastomérica e pela lã de rocha (DICKERT, 2016). O poliuretano é, portanto, o melhor isolante térmico, garantindo maior conforto ao ambiente (MENDES, 2016).

Na indústria, isolamento térmico eficiente é igual a “menor consumo e uso eficiente da energia”. Isto impacta diretamente na economia da energia utilizada em equipamentos fabris, destinados ao aquecimento ou refrigeração do ambiente, gerando além de melhor desempenho dos colaboradores, maior equilíbrio nas despesas (MENDES, 2016).

Para atestar a utilização de espumas rígidas de poliuretano para fins de isolamento térmico, existem normas da ABNT que descrevem métodos de ensaios, critérios de classificação e de avaliação para resistência mecânica a compressão das espumas, massa específica e, também, para determinação das características de inflamabilidade das espumas. A NBR 8082:2016 especifica o método de ensaio para determinação da resistência a compressão em espumas rígidas de poliuretano para fins de isolamento térmico (ABNT, 2016). A ABNT NBR 11506:1991 especifica o método de ensaio para determinação da massa específica aparente de espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico (ABNT,

1979). A NBR 7358:2015 especifica um método para determinação das características de inflamabilidade da espuma rígida de poliuretano, para fins de isolamento térmico, sendo que, esta norma, se aplica a espuma rígida de poliuretano utilizada em construção civil, transportes, fins industriais ou outros onde as características de inflamabilidade do material assumam aspecto de real importância (ABNT, 2015).

Quanto à utilização de espumas de poliuretano na aeronáutica, a ANAC RBAC25 (ANAC, 2014) referencia e requisita o atendimento aos requisitos da “Federal Aviation Administration” (FAA) “FAR 25.853: Fire Test to Aircraft Material” (FAA, 1986), a fim de garantir níveis prescritos de segurança contra incêndios em aeronaves civis. A FAA, através da FAR 25.853 (FAA, 1986), especifica uma variedade de métodos de ensaio de inflamabilidade que devem ser utilizados para demonstrar que os materiais de aeronaves satisfaçam critérios de desempenho específicos, quando expostos ao calor ou chama. Em princípio, o método de ensaio específico necessário, serve como um substituto para o fogo ambiente a que um dado material pode potencialmente ser exposto, assim como, os critérios de teste relacionados com o desempenho esperado deste material em ambiente de fogo. Estes critérios, no caso de ensaio de inflamabilidade horizontal, estão descritos abaixo, conforme itens descritos na referida norma:

- Parte I(a)(1) Compartimentos interiores ocupados por tripulação ou passageiros.

(iv) Janelas de plástico claras e sinais, peças construídas inteiras ou em partes de materiais elastômeros, montagens de instrumentos constituídos de dois ou mais instrumentos em comum suporte, cinto de segurança, armaduras de ombro, e equipamentos submetidos a cargas e bagagens, incluindo recipientes, caixas, catre, etc., usado em compartimentos de passageiros ou tripulação, não pode ter uma razão média queima maior que 63,5 mm/min quando testados horizontalmente.

(v) Peças pequenas como maçanetas, manivelas, rolamentos, fechos, grampos, laços de corda, polias e pequenas peças elétricas que não contribuem significativamente para propagação do fogo de instalações elétricas e cabos isolantes, não podem ter uma razão de queima maior que 101,6 mm/min quando testados horizontalmente.

- Parte I (a) (2) Compartimentos de cargas e bagagens não ocupadas por tripulação ou passageiros.

(iv) Equipamentos para cargas (recipientes, caixas, etc.) usados em compartimentos de carga e bagagens devem ser construídos de materiais que satisfazem o parágrafo (a)(1)(v).

Este manual fornece suplementar informações suplementares a quaisquer circulares de recomendação aplicáveis. Os requisitos de teste de chama têm origens em esforços de pesquisa, durante o qual, os vários requisitos de teste de inflamabilidade foram desenvolvidos. Há uma inevitável grande variedade de documentos técnicos preliminares, com grande nível de detalhes de equipamento de teste e de estilo e clareza do conteúdo técnico. O objetivo do “Fire Test to Aircraft Material Handbook” (FAA, 2000) é descrever todos os métodos de teste de inflamabilidade exigidos pelo FAA para materiais de aeronaves, em um formato consistente e detalhado. O manual fornece informações para permitir que o usuário possa montar e utilizar adequadamente os métodos de ensaio. Além disso, para ampliar a utilidade do manual, os apêndices contêm as seguintes informações: os regulamentos de segurança contra incêndio FAA, o processo de aprovação da FAA, materiais de aeronaves, metodologia regulamentar utilizada por outros países, instruções e diretrizes internas de ensaio para a indústria de aeronaves e para laboratórios que utilizam ativamente os métodos de ensaio de inflamabilidade e para os fabricantes de equipamentos para testes de inflamabilidade (FAA, 2000).

Conforme descrito no “FAA Aircraft Materials Fire Test Handbook” (FAA, 2000) os poliuretanos podem ser utilizados na aeronáutica em diversos componentes, na forma simples ou híbrida, especialmente em revestimentos, mas também em itens diversos das aeronaves, como em espumas dos assentos (conforme exemplificado na Figura5), almofadas e componentes para isolamento termo-acústico, painéis, partições, componentes e acessórios de flutuação, como núcleo de materiais compostos em partições corta fogo e em dutos de ar não-metálicos.

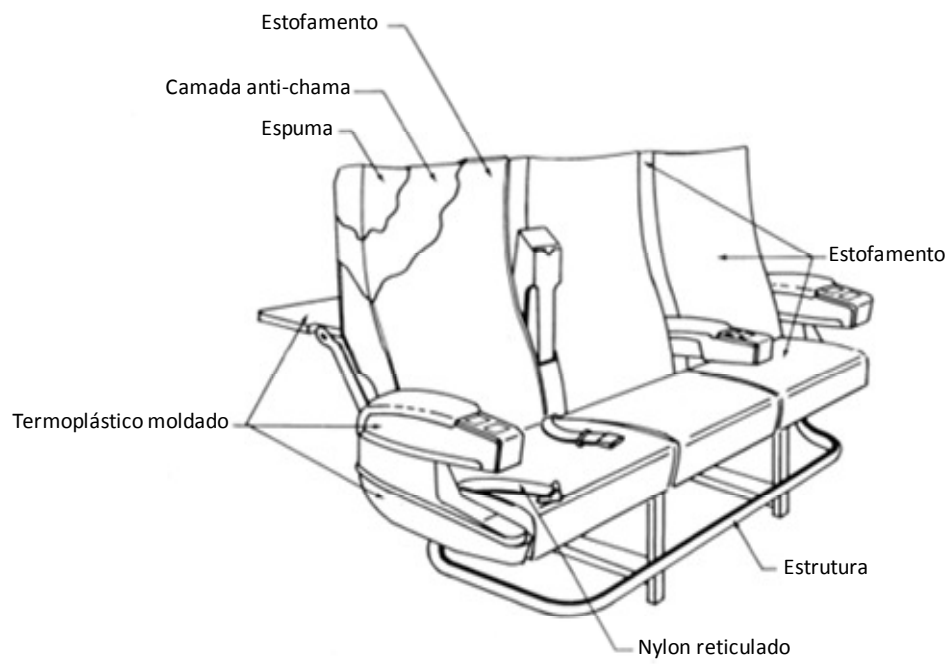


Figura 5. Exemplo de aplicação de espuma de poliuretano em aeronaves. Fonte: (FAA, 2000)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para desenvolvimento do trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- **Reagentes:**

- óleo residual de fritura de alimentos: coletado de restaurantes e lanchonetes da cidade de Itajubá-MG;
- óleo de soja refinado virgem comercial marca: Soya;
- ácido fórmico 85% P.A. marca: Dinâmica;
- peróxido de hidrogênio 29% P.A. marca: Dinâmica;
- ácido acético 99,7% P.A. marca: Dinâmica;
- bicarbonato de sódio alimentício/comercial marca: Porto Real;
- água destilada;
- diisocianato 4,4-MDI Redelease;
- agentes de espumação PU-A-BB Redelease.

- **Equipamentos, Instrumentos e Vidrarias:**

- Becker 400mL, 600mL, 800 mL e 1000mL;
- Erlenmeyer 250mL com tampa;
- agitador magnético com chapa de aquecimento;
- barra magnética;
- haste universal;
- garra;
- anel de filtração;
- termômetro;
- bastão de vidro;
- pipeta graduada 20mL;
- funil de adição 125mL.

- proveta de 100mL;
- pipeta 50mL;
- moldes de papelão;
- estufa o vácuo marca: Solab - modelo: SL104/30;
- estufa marca: Cienlab
- balança eletrônica marca: Shimadzu - modelo: BL3200H;
- paquímetro;
- micrômetro;
- escala;
- câmara de ensaio de inflamabilidade;
- suporte para inflamabilidade;
- cronômetro.

4.2 Métodos

A obtenção de espumas de poliuretano a partir de óleo de fritura purificado foi realizada em etapas, que se iniciaram com a purificação e caracterização do óleo de fritura coletado, seguindo-se dos estudos de obtenção e caracterização dos polióis e por fim, produção e ensaios de espumas de poliuretano. As etapas estão representadas no fluxograma mostrado na Figura 6.

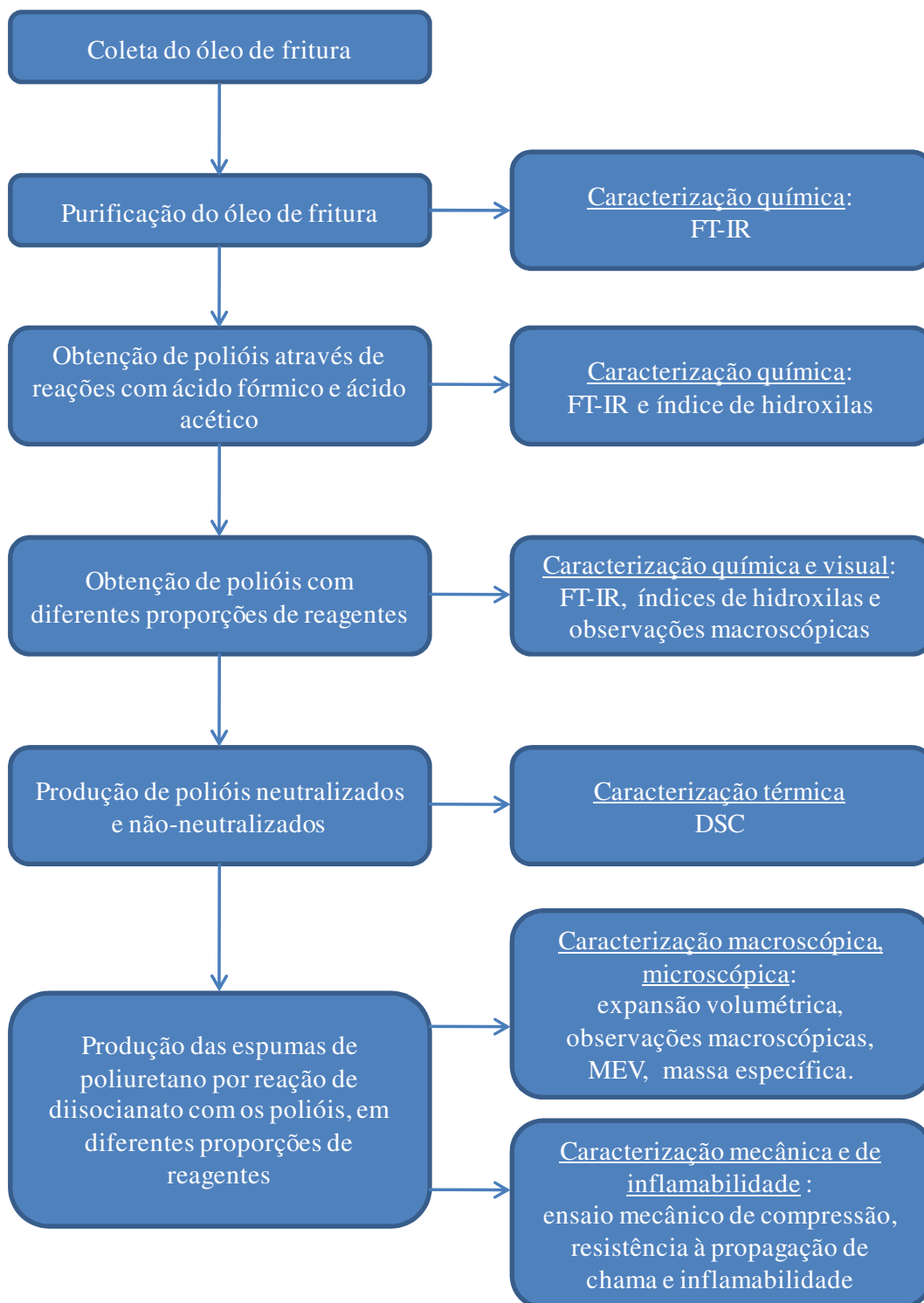


Figura 6. Etapas do estudo da produção de espumas de poliuretanos a partir de óleo de fritura

4.2.1 Purificação do óleo residual de fritura

Devido aos diversos tipos de contaminantes sólidos e líquidos presentes no óleo residual de fritura coletado em lanchonetes e restaurantes, foi necessário realizar um pré-tratamento no óleo de fritura. O processo de purificação do óleo de fritura coletado utilizou um equipamento industrial que realiza filtrações consecutivas, onde o óleo aquecido passa sob pressão, auxiliado por uma bomba hidráulica, através de filtros de papel industriais sendo que, a cada etapa de filtração, existe um aumento gradual do nível de restrição ou fator granulométrico dos filtros. Os parâmetros deste processo de purificação são fechados pois foram desenvolvidos e pertencem à empresa Minas Bioenergia Ltda., que forneceu gentilmente amostras de óleo de fritura já purificado para este trabalho.

O óleo de fritura resultante deste processo de purificação foi submetido a uma análise comparativa com óleo de soja virgem por meio de espectroscopia de infravermelho FTIR, utilizando um espectrômetro Perkin Elmer (modelo Spectrum 100 FTIR Spectrometer) do laboratório de Engenharia Química da UNIFEI, com varredura na faixa de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} , com passo de 1 cm^{-1} .

4.2.2 Hidroxilação do óleo residual de fritura

Para obtenção de espumas de poliuretano é necessário gerar hidroxilas no óleo vegetal de modo a formar, em uma primeira etapa, o polioliol e então, em uma segunda etapa, formar a espuma.

Para formar o polioliol, as amostras de óleo residual purificado foram então submetidas ao processo de reações de hidroxilação “in situ” por abertura do anel oxirânico, realizado no laboratório de Engenharia Química da UNIFEI, com utilização de 3,0 mols de ácido fórmico e 1,5 mols de peróxido de hidrogênio para cada mol de óleo (BANDYOPADHYAY-GHOSH, 2010).

Com o intuito de determinar a viabilidade da reação de hidroxilação com outro ácido, utilizou-se também o ácido acético em substituição ao ácido fórmico nas mesmas proporções. O estudo utilizando este ácido avaliar uma alternativa para produção do polioliol, por meio de

um ácido mais acessível e disponível para uso em laboratórios, considerando que o ácido fórmico é uma substância controlada pela Polícia Federal no Brasil e, portanto, com dificuldades burocráticas para sua aquisição.

Adicionou-se 1 mol de óleo de fritura purificado sobre 3,0 mols de ácido fórmico com agitação sob aquecimento (700 rpm a 60°C). A esta mistura sob agitação foi incorporado 1,5 mols de peróxido de hidrogênio “gota-a-gota” por meio de um funil de adição durante um período de 30 min (Figura 7). Finalizada a adição de peróxido a mistura foi mantida em agitação por 2 h e 30 min. Durante este processo a temperatura da reação foi medida.

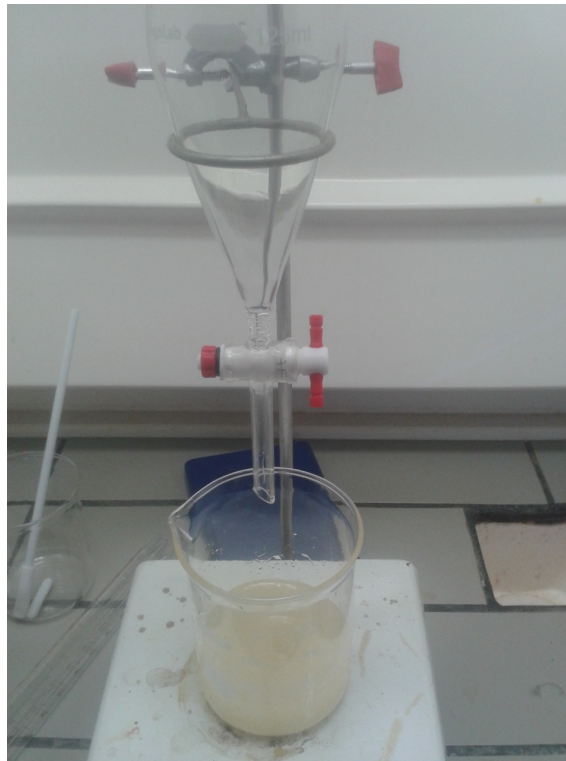


Figura 7. Processo de hidroxilação do óleo de fritura purificado

As amostras foram então submetidas ao processo de decantação por 30 min em um funil de adição. Este procedimento foi realizado para auxiliar na separação do excesso de fase aquosa formada durante reação de hidroxilação. Após esta separação a porção viscosa obtida trata-se do polioli.

O mesmo procedimento foi aplicado posteriormente, substituindo-se o ácido fórmico pelo ácido acético nas mesmas proporções, como ilustra a Figura 8.

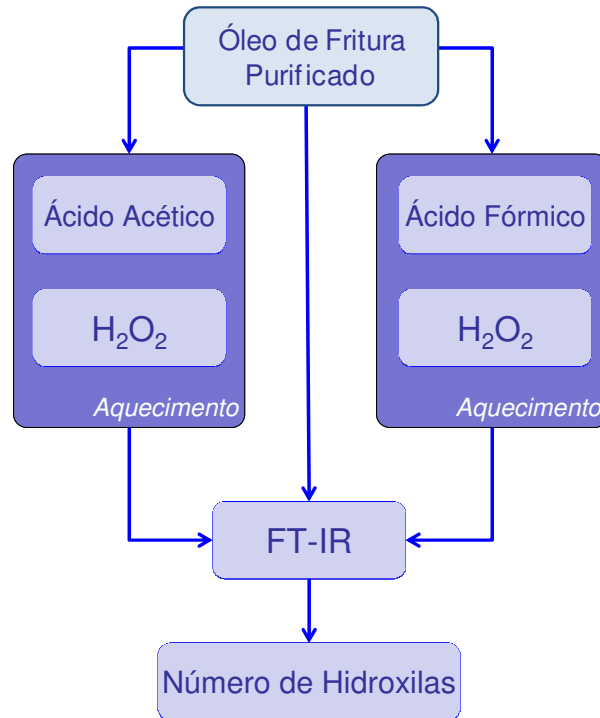


Figura 8. Procedimentos aplicados para hidroxilação inicial do óleo residual de fritura purificado

O índice de hidroxilas do poliálcool determina o tipo de espuma que pode ser obtida com o poliálcool. Este índice pode ser calculado a partir da espectrografia FTIR (FIORIO, 2010). A alteração do número de hidroxila pela mudança de reagentes foi então caracterizada por meio de espectroscopia de infravermelho FTIR, utilizando um espectrômetro Perkin Elmer (modelo Spectrum 100 FTIR Spectrometer) do laboratório de Engenharia Química da UNIFEI, com varredura na faixa de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} , com passo de 1 cm^{-1} .

Após o levantamento das espectrografias no infravermelho para os polióis, foram calculadas as razões de densidade óptica (ODR) para cada amostra, através dos valores de transmitância no ápice das bandas de hidroxila ($I_{\text{OH}} \sim 3.380\text{ cm}^{-1}$), carbonila ($I_{\text{C=O}} \sim 1.730\text{ cm}^{-1}$) e éter ($I_{\text{C-O-C}} \sim 1.230\text{ cm}^{-1}$). Deve ser observado que podem ocorrer variações nas posições de

absorção das bandas citadas devido à presença de micro-impurezas, assim, foram utilizados os picos de absorção mais próximos daqueles esperados para substâncias puras.

A partir dos valores de transmitância, foram obtidos os valores de razão de densidade óptica entre os grupos carbonila + éter e os grupos hidroxila, utilizando-se a Equação (1) (FIORIO, 2010):

$$ODR = \frac{\text{Log} \left(\frac{100}{I_{C=O}} \right) + \text{Log} \left(\frac{100}{I_{C-O-C}} \right)}{\text{Log} \left(\frac{100}{I_{OH}} \right)} \quad (1)$$

Sendo:

ODR = razão de densidade óptica entre carbonila + éter e hidroxila;

I_{OH} = valor de transmitância no ápice da banda de hidroxila;

$I_{C=O}$ = valor de transmitância no ápice da banda de carbonila;

I_{C-O-C} = valor de transmitância no ápice da banda de éter.

O índice ou número de hidroxilas $N^{\circ}OH$, com grande aderência aos valores obtidos por titulação e teórico, medido em mgKOH/g, pode ser obtido pela Equação (2) (FIORIO, 2010):

$$N^{\circ}OH = 1044,17 - (255,87 \times ODR) \quad (2)$$

4.2.3 Refinamento do processo de hidroxilação do óleo residual de fritura

Com o objetivo de refinar o processo de hidroxilação foi realizada uma nova investigação de modo que foram analisadas as concentrações de reagentes que seriam capazes de gerar índice de hidroxilas mais adequado na obtenção de polioliol para espumas de poliuretano.

Utilizou-se a condição proporcional de hidroxilação realizada na investigação anterior, ou seja, 1,0 mol de óleo de fritura purificado para 3,0 mols de ácido fórmico e 1,5 mols de peróxido de hidrogênio como o centro da matriz de proporções, enquanto as demais condições foram construídas variando para mais e para menos as concentrações de peróxido de hidrogênio e ácido fórmico (Tabela 2). A preparação de todas as amostras de polioliol foi realizada a temperatura ambiente de +/- 25°C no laboratório de Engenharia Química da UNIFEI.

Assim foi realizado um mapeamento para avaliar o índice de hidroxilas obtidos a partir da espectrografia FTIR, também no laboratório de Engenharia Química da UNIFEI, conforme procedimento descrito anteriormente, para cada variação de concentração dos reagentes na obtenção do polioliol. A numeração das amostras se refere à posição na matriz para cada amostra conforme Tabela 2.

Tabela 2. Matriz de concentrações de reagentes na obtenção do polioliol para cada mol de óleo de fritura purificado

| | | |
|---|---|---|
| 1- P=Peróxido Hidrog. 1,0 mols AF=Ácido Fórmico 2,5 mols | 2- P=Peróxido Hidrog. 1,5 mols AF=Ácido Fórmico 2,5 mols | 3- P=Peróxido Hidrog. 2,0 mols AF=Ácido Fórmico 2,5 mols |
| 4- P=Peróxido Hidrog. 1,0 mols AF=Ácido Fórmico 3,0 mols | 5- P=Peróxido Hidrog. 1,5 mols AF=Ácido Fórmico 3,0 mols | 6- P=Peróxido Hidrog. 2,0 mols AF=Ácido Fórmico 3,0 mols |
| 7- P=Peróxido Hidrog. 1,0 mols AF=Ácido Fórmico 3,5 mols | 8- P=Peróxido Hidrog. 1,5 mols AF=Ácido Fórmico 3,5 mols | 9- P=Peróxido Hidrog. 2,0 mols AF=Ácido Fórmico 3,5 mols |

4.2.4 Tratamento dos pólios de óleo de fritura para obtenção de espuma de PU

O polioliol de óleo de fritura hidroxilado selecionado na etapa anterior como sendo aquele com a proporção mais adequada para obtenção de espumas de poliuretano, foi reproduzido no laboratório de Engenharia Química da UNIFEI em maior quantidade, seguindo o mesmo procedimento descrito no tópico 4.2.3 e na seqüência foram divididos em dois tipos de amostras, sendo:

- uma parte do polioliol foi mantida do modo como concluiu o processo de hidroxilação;
- outra parte foi posteriormente neutralizada por meio de uma solução aquosa de bicarbonato de sódio comercial dissolvido em água destilada. A neutralização foi realizada por meio de agitação mecânica por 2 min, do polioliol com a solução de bicarbonato em uma concentração de 15% m/v, conforme realizado por MENGER (2007).

A divisão em amostras neutralizadas e não-neutralizadas foi realizada com objetivo de avaliar o impacto desta neutralização na reação de obtenção das espumas e, também, em suas propriedades finais, considerando que este tipo de comparativo não foi encontrado na bibliografia base deste estudo. Para tal, duas amostras de polioliol foram preparadas sendo:

- amostra 1: polioliol não neutralizado;
- amostra 2: polioliol neutralizado.

As amostras foram então submetidas ao processo de decantação por 30 min em um funil de adição para auxílio na separação do excesso de fase aquosa formada durante reação de hidroxilação tanto para a amostra 1 (sem neutralização posterior), quanto para a amostra 2 (com posterior neutralização).

Após a separação das fases por decantação a porção viscosa de ambas as amostras, que é o polioliol em si, foi submetida a um processo de secagem em estufa a vácuo, a uma temperatura de 70°C por mínimo de 3h para eliminação de voláteis residuais eventualmente presentes nas amostras (Figura 9).



Figura 9. Processo de secagem das amostras de polioli em estufa a vácuo

Os polióis sem neutralização e com neutralização foram submetidos a análises visuais e a ensaios de DSC. Este ensaio foi realizado com objetivo de compararem-se os resultados destes polióis, com aqueles disponíveis nas referências bibliográficas, de modo a validar as características dos polióis obtidos. O DSC foi realizado em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min, no intervalo de -40°C a 150°C, com razão de aquecimento de 20°C/min, em um equipamento da TA Instruments, modelo DSC Q20 do laboratório do Núcleo de Tecnologia em Compósitos da Engenharia Mecânica da UNIFEI.

4.2.5 Produção da espuma de poliuretano

O polióis de óleo de fritura foram submetidos a cinco tipos de reação para obtenção de espuma de poliuretano por meio de reação com difenilmetano diisocianato MDI e agentes de expansão. As proporções dos reagentes das espumas apresentadas na Tabela 3 foram balanceadas para atingir massas específicas próximas a 50 Kg/m³ (MENGER, 2009), enquadrando as espumas na massa específica requerida pela norma ABNT NBR-11506 (ABNT, 1991) e assim realizar os ensaios de compressão conforme norma ABNT NBR-8082 (ABNT, 2016).

Tabela 3. Amostras de espumas rígidas de poliuretano

| Amostra | Poliol (partes em massa) | MDI (partes em massa) | PU-A-BB (partes em massa) | Água destilada (partes em massa) |
|----------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------------------|---|
| Esp-1 | 100 (não-neutralizado) | 160,0 | 15,0 | 1,4 |
| Esp-2 | 100 (neutralizado) | 160,0 | 15,0 | 1,4 |
| Esp-3 | 100 (não-neutralizado) | 160,0 | 0,0 | 6,0 |
| Esp-4 | 100 (não-neutralizado) | 300,0 | 34,0 | 10,0 |
| Esp-5 | 100 (neutralizado) | 160,0 | 15,0 | 6,0 |

As amostras mostradas na Tabela 3 foram preparadas mantendo-se constante a proporção dos polióis. As amostras ESP-1, ESP-2 foram elaboradas visando-se avaliar a influência do uso de polióis neutralizados e não neutralizados nas espumas. A amostra ESP-3 foi elaborada de modo a avaliar a influência na espuma da substituição do agente de expansão por uma maior proporção de água destilada. A ESP-4 foi elaborada visando-se avaliar as propriedades de uma espuma com maior proporção de MDI, agente de expansão e água destilada na espuma, em relação à amostra ESP-1. A amostra ESP-5 foi elaborada visando-se avaliar as propriedades de uma espuma com maior proporção de água destilada em relação à amostra ESP-2.

A produção das espumas seguiu o seguinte procedimento:

- no laboratório de Engenharia Química da UNIFEI, em um Becker, misturou-se polioliol, o Diisocianato 4,4 MDI, agente de expansão PU-A-BB e água destilada, conforme proporções descritas na Tabela 3. A mistura foi agitada com auxílio de um agitador mecânico a 800rpm por 30 s e vazada em Becker ou em molde retangular de papelão. Após 15 min de reação à temperatura ambiente a espuma foi curada em estufa por 1 h a +/- 100°C (Figura 10.a e 10.b).

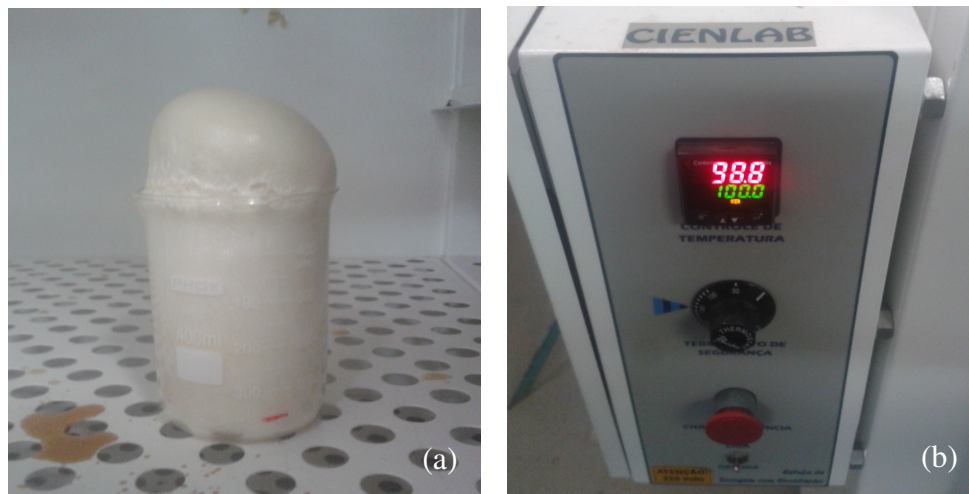


Figura 10. Processo de cura da amostra ESP-1 como exemplo (a) em estufa a $\pm 100^{\circ}\text{C}$ (b)

Estas amostras de espumas de poliuretanos foram então avaliadas quanto a sua capacidade de expansão volumétrica e suas propriedades macroscópicas, microscópicas, massa específica, ensaio mecânico de resistência a compressão, características de inflamabilidade para fins de isolamento térmico e características de inflamabilidade para materiais aplicados em aeronaves.

4.2.6 Determinação da capacidade de expansão volumétrica das espumas

O índice ou capacidade de expansão volumétrica das espumas foram obtidos através do comparativo entre o volume de reagentes antes do início da reação e da espuma obtida após a reação, ou seja, após o término da agitação mecânica da mistura de reagentes e da posterior cura da amostra em estufa com vistas à norma ABNT NBR-11726 (ABNT, 1979).

As dimensões finais das amostras de espuma foram medidas no laboratório do Núcleo de Tecnologia em Compósitos da Engenharia Mecânica da UNIFEI, com auxílio do Becker (para espumas geradas dentro do próprio Becker) ou de uma escala (para espumas geradas em moldes retangulares de papelão). Os volumes finais foram calculados com base nestas medições, portanto de modo aproximado, uma vez que as superfícies finais da espuma são irregulares.

O índice de expansão aproximado de cada reação de espuma foi calculado utilizando-se a Equação (3):

$$\text{Índice de expansão vol. esp.} = \frac{\text{Volume final (espuma)}}{\text{Volume inicial (reagentes)}} \quad (3)$$

4.2.7 Determinação das características macroscópicas e microscópicas das espumas

As espumas obtidas foram submetidas a análises macroscópicas e microscópicas de sua morfologia, em atendimento à norma ABNT NBR-11726 (ABNT, 1979). Para este fim utilizou-se um Estereoscópio Zeiss Discovery V12, e microscópio eletrônico de varredura em MEV-Hitachi, modelo TM 3000, do laboratório de Química EEL-USP gentilmente cedido pela USP de Lorena-SP.

A partir destas análises foram feitas caracterizações visuais e da porcentagem de células fechadas das espumas, que são os poros com paredes contínuas ao longo de todo contorno da célula (aquelas células possíveis de se medir seu diâmetro em Estereoscópio), calculado utilizando-se a Equação (4). O número de poros descontínuos é obtido pela contagem dos poros com paredes descontínuas ao longo do contorno da célula (aquelas células que não são possíveis de se medir seu diâmetro em Estereoscópio). As medidas dos diâmetros dos poros das espumas foram feitas com o auxílio do software ImageJ e o desvio padrão dos diâmetros obtidos também foi calculado.

$$\text{Porcentagem de células fechadas da espuma} = 100 - \left[\left(\frac{N_{\text{poros desc}}}{N_{\text{poros } \varnothing_{\text{med}}}} \right) \times 100 \right] \quad (4)$$

sendo:

$N_{\text{poros } \varnothing_{\text{med}}}$ = Quantidade de poros com diâmetros medidos em estereoscópio

$N_{\text{poros desc}}$ = Quantidade de poros com paredes descontínuas ao longo do contorno das células

4.2.8 Determinação da massa específica aparente de espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico

As espumas obtidas foram submetidas ao ensaio para determinação da massa específica aparente de espuma rígida de poliuretano, conforme norma ABNT NBR-11506 (ABNT, 1991), no laboratório do Núcleo de Tecnologia em Compósitos da Engenharia Mecânica da UNIFEI.

Neste ensaio foram utilizados cinco corpos de prova de cada amostra de espuma, que conforme a norma ABNT NBR-11506, devem ser extraídos do interior da amostra em formato retangular ou circular, no mínimo 25,0 cm³ cada corpo de prova. A geometria dos corpos de prova foi medida com auxílio do paquímetro e a massa, com auxílio da balança eletrônica. A massa específica aparente das espumas é calculada através da Equação (5). O desvio padrão das massas específicas das amostras também foi calculado.

$$D = \frac{M}{V} \quad (5)$$

sendo:

M = massa do corpo de prova, em Kg

V = volume do corpo de prova, em m³

D = massa específica aparente do corpo de prova, em Kg/m³

4.2.9 Determinação da resistência à compressão de espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico

As espumas obtidas foram submetidas ao ensaio de resistência à compressão, aplicado a espumas rígidas de poliuretano para fins de isolamento térmico conforme norma ABNT NBR-8082 (ABNT, 2016), utilizando um equipamento de ensaio mecânico universal da marca

EMIC e modelo Linha DL, do laboratório de ensaios mecânicos da Engenharia Mecânica da UNIFEI.

Neste ensaio foram utilizados cinco corpos de prova de cada amostra de espuma, que conforme a norma ABNT NBR-8082, devem ser extraídos do interior da amostra em formato retangular ou circular, possuindo áreas das bases com mínimo de $25,0 \text{ cm}^2$ e máximo 225 cm^2 e com altura mínima de cada corpo de prova era de 2,5 cm sendo a altura máxima nunca maior que a largura ou o diâmetro do corpo de prova.

Os corpos de prova foram colocados na máquina de ensaio, sempre de forma centralizada entre as placas da máquina de ensaio mecânico (Figura 11).



Figura 11. Ensaio mecânico de compressão de amostra de espuma rígida de poliuretano

O contato prévio das placas com os corpos de prova foi feito por aproximação manual até que seja gerada uma pré-carga de $(5 \pm 1) \text{ N}$. A máquina foi então acionada e os corpos de prova ensaiados a uma velocidade de $0,2 \text{ cm/min}$, que foi mantida até que a espessura do corpo de prova sofra uma deformação de 10% da sua espessura, ou seja, até que o deslocamento atinja 10% da espessura do corpo de prova, quando então o ensaio foi interrompido e anotado a força de compressão referente a este deslocamento.

Os resultados são descritos pela norma ABNT NBR-8082 (ABNT, 2016) como resistência a compressão a 10% de deformação, expressa em Pascal (Pa) e calculada pela Equação (6).

$$R_c = \frac{F_{\text{máx}}}{A} \quad (6)$$

sendo:

$F_{\text{máx}}$ = força a 10% de deslocamento, em N

A = área da base do corpo de prova, em m^2

R_c = resistência à compressão a 10% de deformação, em MPa

4.2.10 Determinação das características de inflamabilidade de espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico

As espumas obtidas foram submetidas ao ensaio de inflamabilidade, de modo determinar a resistência à propagação de chama de espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico, conforme norma ABNT NBR-7358 (ABNT, 2015), em laboratório de ensaios físico-químicos, gentilmente cedido pela empresa Helibras Helicópteros do Brasil S.A., que possui a câmara de ensaio de inflamabilidade (Figura 12) e demais equipamentos necessários para realização das avaliações e medições deste tipo de ensaio.



Figura 12. Câmara de ensaios de inflamabilidade das espumas rígidas de poliuretano

Neste ensaio foram utilizados três corpos de prova de cada espuma, extraídos do interior da amostra em formato retangular, possuindo espessura entre 12 mm e 13 mm, largura entre 50 mm e 55 mm e comprimento entre 125 mm e 150 mm. As amostras foram acondicionadas em câmara climática da marca Quimis e modelo Q315C21-200L, durante mínimo de 24 h, a uma temperatura de ± 21 °C e umidade relativa de ± 50 % (Figura 13).



Figura 13. Câmara climática para acondicionamento das amostras antes do ensaio de inflamabilidade

Para realização do ensaio, as amostras de espuma foram fixadas pelas extremidades laterais no suporte da câmara de ensaios, posicionado de tal forma que a extremidade do corpo de prova sendo testado estava a +/- 19 mm acima da cunha do bico de chama. O bico de Bunsen foi aceso com altura de chama de (38 +/- 2) mm com a chama colocada em contato com a extremidade da amostra, na parte central da largura, por 60 s quando então a chama foi cortada. Após a chama se apagar, foi medida a distância que a chama percorreu antes de extinguir-se, com auxílio de uma escala demarcada no suporte de ensaio.

A classificação das espumas rígidas de poliuretano para fins de isolamento térmico, segundo a ABNT NBR-7358 (ABNT, 2015), é feita do seguinte modo:

- quando a chama se extinguir antes da primeira marca (40 mm), o material é classificado como “retardante à chama da classe R1”;
- quando a chama se extinguir antes da segunda marca (80 mm), o material é classificado como “retardante à chama da classe R2”;
- quando a chama se extinguir antes da terceira marca (125 mm), o material é classificado como “retardante à chama da classe R3”;
- quando o corpo de prova permitir a propagação da chama até a terceira marca (125 mm) o material é classificado como “não retardante à chama – classe NR”.

4.2.11 Determinação das características de inflamabilidade de materiais aplicados em aeronaves

As espumas obtidas foram submetidas ao ensaio de inflamabilidade de modo determinar suas características de propagação de chama no ensaio horizontal de materiais para utilização em aeronaves, conforme requisitos FAA DOT/FAA/AR-00/12(FAA, 2000) e FAA FAR-25.853(FAA, 1986). Estes são os requisitos exigidos no Brasil pela ANAC RBAC025(ANAC, 2014).

Os ensaios foram realizados em laboratório de ensaios físico-químicos, gentilmente cedido pela empresa Helibras Helicópteros do Brasil S.A., que possui a câmara de ensaio de inflamabilidade (Figura 12) e demais equipamentos necessários para realização das avaliações e medições deste tipo de ensaio.

Neste ensaio foram utilizados três corpos de prova de cada amostra de espuma, extraídos do interior da amostra em formato retangular, possuindo espessura entre 12 mm e 13 mm, largura entre 50 mm e 55 mm e comprimento entre 125 mm e 335 mm. As amostras foram acondicionadas em câmara climática da marca Quimis e modelo Q315C21-200L, durante mínimo de 24 h, a uma temperatura de +/- 21 °C e umidade relativa de +/- 50 % (Figura 13).

Para realização do ensaio as amostras de espuma foram fixadas pelas extremidades laterais no suporte da câmara de ensaios, posicionadas de tal forma que a extremidade do corpo de prova sendo testado estava +/- 19 mm acima da cunha do bico de chama. O bico de Bunsen foi aceso com altura de chama de (38 +/- 2) mm. A temperatura de chama medida com auxílio de um pirômetro termelétrico calibrado no centro da chama foi de +/- 843°C. A chama foi colocada em contato com a extremidade da amostra, na parte central da largura, por 15s quando então a chama foi cortada. Quando a chama passou a marca inicial de 38 mm do corpo de prova foi iniciada a medição do tempo de queima com auxílio de um cronômetro. Após a chama se apagar, com auxílio de uma escala demarcada no suporte de ensaio, foi medida a distância que a chama percorreu antes de extinguir-se em cada corpo de prova.

A velocidade de propagação de chama é calculada pela Equação (7).

$$V_c = \frac{D_c}{T_q} \quad (7)$$

sendo:

D_c = Distância percorrida pela chama, em mm

T_q = Tempo de queima, em min

V_c = Velocidade de chama, em mm/min

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Purificação do óleo residual de fritura

Através do processo de purificação do óleo residual de fritura foi obtido um líquido uniforme, translúcido e não turvo (Figura 14.b), porém, com coloração mais escura em relação ao óleo de soja virgem (Figura 14.a).

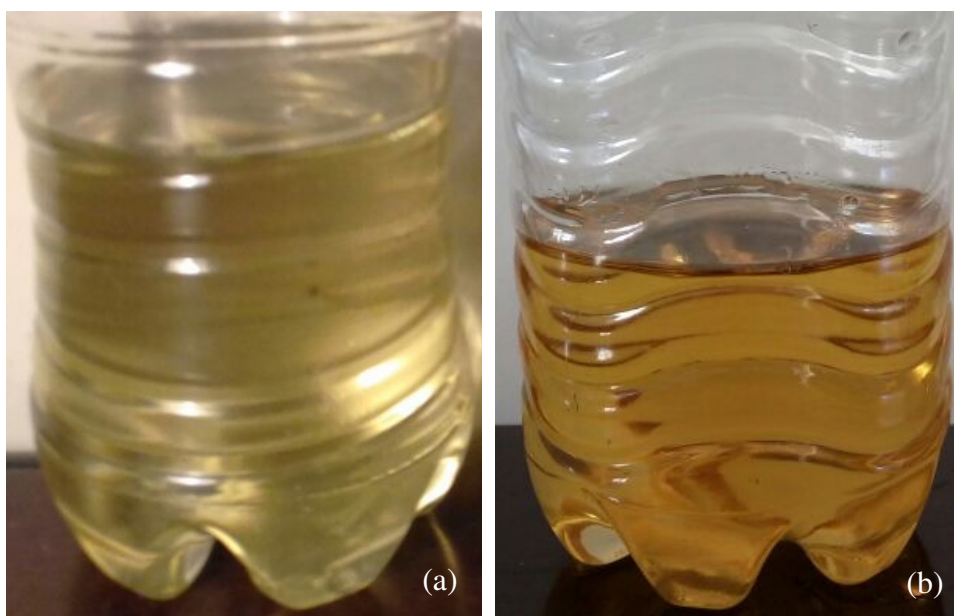


Figura 14. Óleo de soja puro (a) e óleo de fritura após processo de purificação (b)

A espectrografia FTIR deste óleo de fritura é mostrada na Figura 15 de forma comparativa à amostra de óleo de soja refinado virgem.

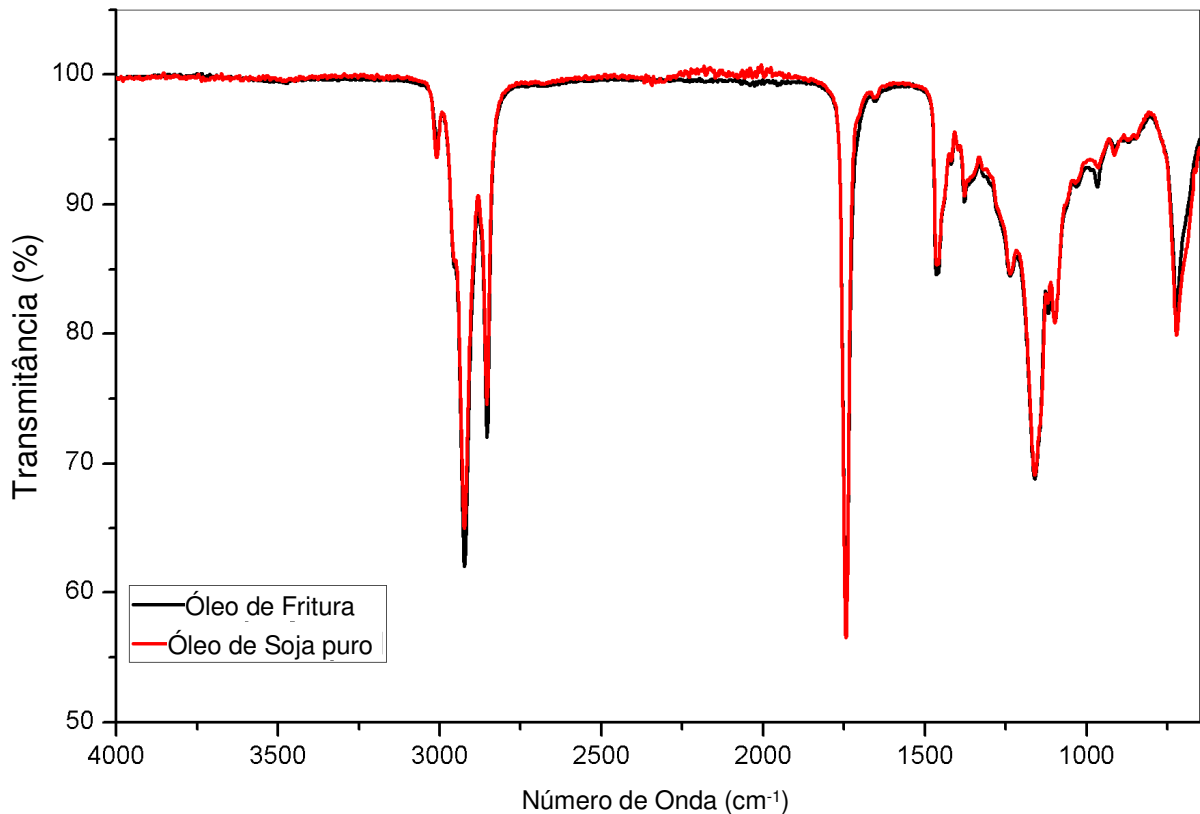


Figura 15. Espectrografia FTIR de óleo de soja puro e óleo de fritura tratado

Na Figura 15 é possível observar que o óleo de fritura purificado possui a mesma estrutura orgânica molecular do óleo de soja refinado puro, observando que os espectros se sobrepõem quase por completo, ou seja, os grupos funcionais são idênticos em ambas as amostras. Estas diferenças se apresentam apenas entre as faixas banda de 2300 cm⁻¹ a 1900cm⁻¹ e entre as faixas banda de 1100 cm⁻¹ a 900cm⁻¹. As diferenças nos valores de transmitância dentro destas faixas de banda são bem pequenas, da ordem de +/- 1%.

Estes resultados embasam a utilização do processo de hidroxilação por abertura do anel oxirânico para obtenção de polioli e posterior produção de poliuretano, processo este já estudado e validado para o óleo de soja virgem (MONTEAVARO, 2005), pois, é possível verificar que o óleo de fritura após processo de purificação possui as mesmas estruturas orgânicas do óleo de soja virgem.

5.2 Hidroxilação do óleo residual de fritura

A Figura 16 mostra a comparação das espectrografias de FTIR dos óleos de fritura purificados após processo de hidroxilação com ácido fórmico ou com ácido acético, para diferentes temperaturas de reação.

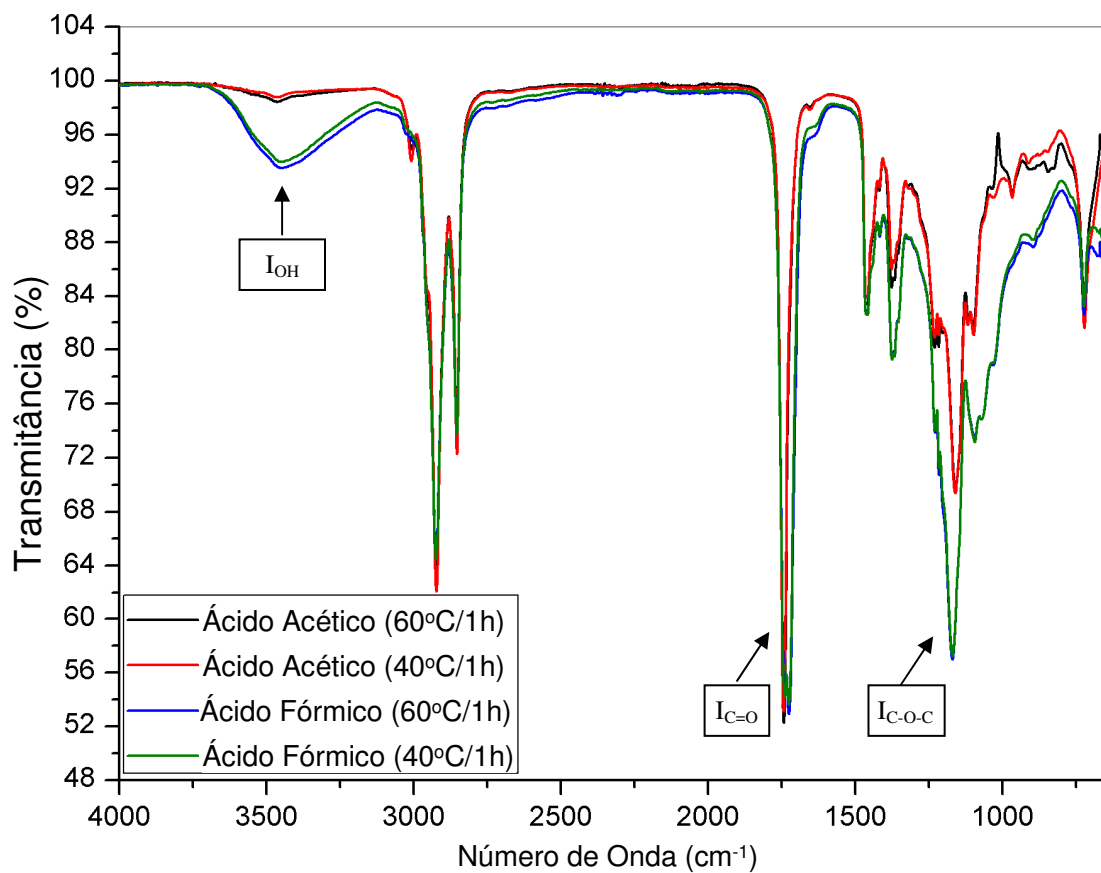


Figura 16. Espectrografia FTIR do óleo de fritura após processo de tratamento com ácido acético ou ácido fórmico

A presença de grupos hidroxilas –OH (~3380 cm⁻¹) na espectrografia FTIR, indica que o processo de hidroxilação do óleo ocorreu em todas as reações, porém, a intensidade da banda de hidroxilas –OH (~3380 cm⁻¹) das amostras de óleo de fritura hidroxiladas com ácido

fórmico são bem mais pronunciadas que aquelas hidroxiladas com ácido acético, indicando uma maior eficiência na obtenção de hidroxilas nas reações com ácido fórmico. A banda de hidroxilas para o ácido acético é muito baixa para garantir que a hidroxilação foi efetiva.

A Tabela 4 mostra os valores de transmitância obtidos para os grupos hidroxila ($I_{OH} \sim 3.380 \text{ cm}^{-1}$), carbonila ($I_{C=O} \sim 1.730 \text{ cm}^{-1}$) e éter ($I_{C-O-C} \sim 1.230 \text{ cm}^{-1}$), assim como a razão de densidade óptica entre carbonila + éter e hidroxila (ODR) e o índice de hidroxilas em mgKOH/g, obtidos de acordo com cada rota química utilizada.

Tabela 4. Valores de transmitância e índice de hidroxilação obtidos para o polioliol sintetizado com ácido acético e fórmico com aquecimento de 40°C e 60°C

| Amostra | I_{OH} | $I_{C=O}$ | I_{C-O-C} | ODR | mgKOH/g |
|-----------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------|----------------|
| Ácido Acético 60°C/1h | 98,80 | 52,26 | 69,69 | 1,785 | 587,4 |
| Ácido Acético 40°C/1h | 98,43 | 53,12 | 69,38 | 1,789 | 586,3 |
| Ácido Fórmico 60°C/1h | 93,98 | 52,92 | 56,97 | 1,763 | 593,0 |
| Ácido Fórmico 40°C/1h | 93,54 | 53,60 | 57,25 | 1,769 | 591,5 |

Existem diferentes índices de hidroxilas em mgKOH/g em cada amostra sendo que os maiores índices foram obtidos pelos polióis feitos com ácido fórmico, confirmando o que pode ser observado na espectrografia da Figura 16, onde a banda de hidroxilas ($I_{OH} \sim 3.380 \text{ cm}^{-1}$) é mais pronunciada quando utilizado este ácido. Nas reações com ácido fórmico temos, portanto, que a hidroxilação foi maior do que utilizando o ácido acético, para ambas as temperaturas de reação. Portanto o ácido fórmico possui maior capacidade de hidroxilação nos polióis de óleo residual de fritura.

A variação da temperatura de reação demonstrou impacto muito pouco significativo ao índice de hidroxilas dos polióis.

O ácido fórmico foi então selecionado para a seqüência do estudo, pois, mostrou-se com maior eficiência na geração de hidroxilas no polioliol, obtendo maiores índices de hidroxilas do que o ácido acético, mesmo com temperatura menor de reação.

5.3 Refinamento do processo de hidroxilação do óleo residual de fritura

O processo de hidroxilação foi refinado de modo a avaliar a melhor proporção dos reagentes capaz de gerar o maior índice de hidroxilas para posterior formação de espumas de poliuretano e determinar a eficiência da reação à temperatura ambiente, ou seja, sem utilização de aquecimento controlado durante a reação. Os polióis obtidos são mostrados na Figura 17.



Figura 17. Polióis de óleo de fritura após processo de tratamento com ácido fórmico, obtidos de acordo com as concentrações de reagentes descritas na Tabela 2.

Para esta etapa foram feitas análises de FTIR em cada poliól, que foram obtidos por meio das reações com ácido fórmico, conforme matriz mostrada na Tabela 2.

As espectrografias resultantes de cada amostra são mostradas na Figura 18.

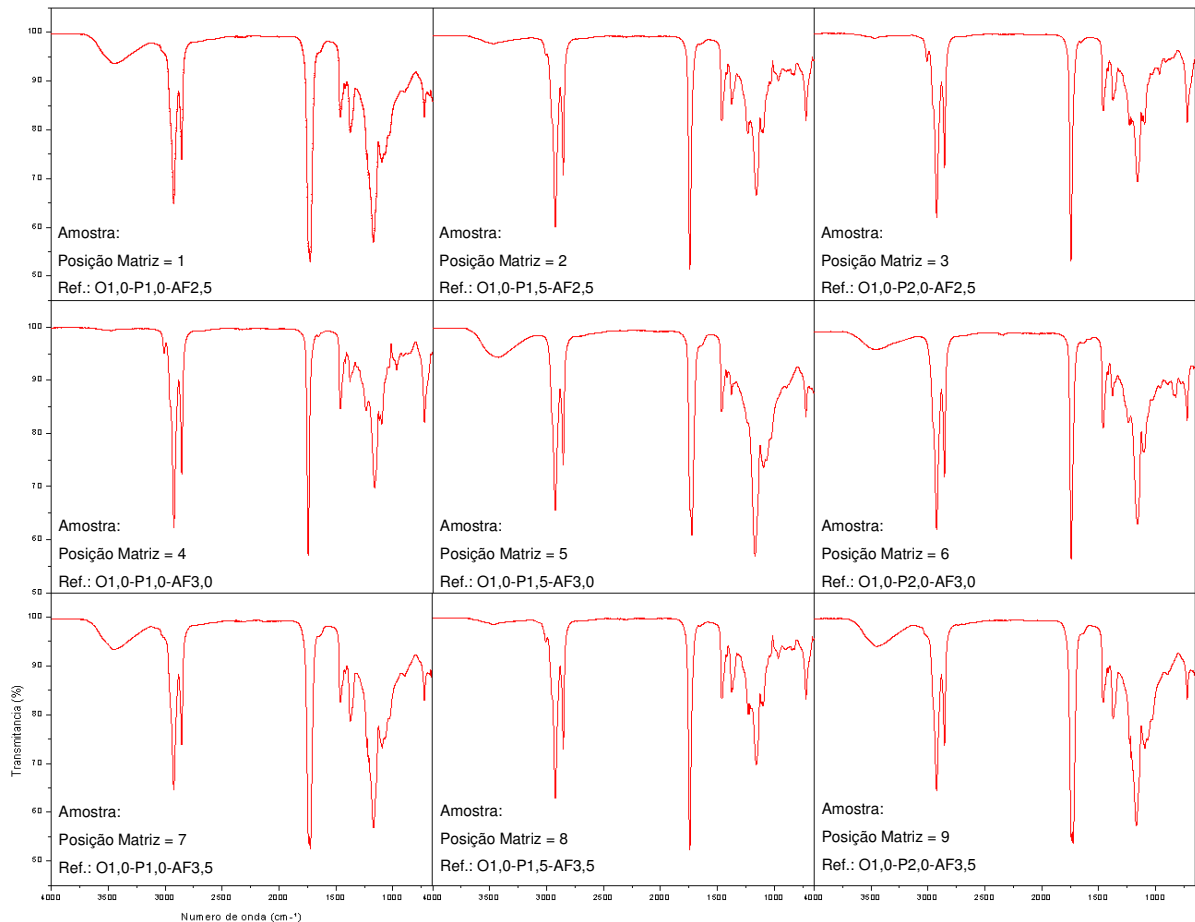


Figura 18. Espectrografias FTIR do óleo de fritura após processo de tratamento com ácido fórmico de acordo com as concentrações descritas na Tabela 2.

No momento das reações a temperatura ambiente estava em torno de 30°C. A Tabela 5 mostra os valores de transmitância obtidos para os grupos hidroxila ($\text{OH} \sim 3.380\text{cm}^{-1}$), carbonila ($\text{C}=\text{O} \sim 1.730\text{cm}^{-1}$) e éter ($\text{C}-\text{O}-\text{C} \sim 1.230\text{cm}^{-1}$), assim como a razão de densidade óptica entre carbonila + éter e hidroxila (ODR) e o índice de hidroxilas em mgKOH/g , obtidos de acordo com cada concentração de reagente utilizada na reação, sendo, “O” a concentração em mols de óleo de fritura purificado, “P” a concentração em mols de peróxido de hidrogênio e “AF” a concentração em mols de ácido fórmico.

Tabela 5. Valores de transmitância e índice de hidroxilação obtidos para o polioli sintetizado com diferentes concentrações de ácido fórmico e de H₂O₂ para cada mol de óleo de fritura

| Posição Matriz Tabela 2 | Ref. Concentração Amostra (mols) | I _{OH} | I _{C=O} | I _{C-O-C} | ODR | mgKOH/g |
|----------------------------|-------------------------------------|-----------------|------------------|--------------------|-------|---------|
| 1 | O1,0-P1,0-AF2,5 | 97,0 | 61,3 | 83,9 | 1,868 | 566,3 |
| 2 | O1,0-P1,5-AF2,5 | 93,8 | 63,7 | 82,1 | 1,886 | 561,7 |
| 3 | O1,0-P2,0-AF2,5 | 96,8 | 60,0 | 84,6 | 1,866 | 566,8 |
| 4 | O1,0-P1,0-AF3,0 | 96,4 | 62,3 | 83,3 | 1,873 | 565,1 |
| 5 | O1,0-P1,5-AF3,0 | 93,5 | 59,2 | 57,7 | 1,793 | 585,4 |
| 6 | O1,0-P2,0-AF3,0 | 96,6 | 60,7 | 84,2 | 1,868 | 566,1 |
| 7 | O1,0-P1,0-AF3,5 | 96,0 | 63,3 | 82,8 | 1,876 | 564,1 |
| 8 | O1,0-P1,5-AF3,5 | 96,7 | 61,9 | 83,9 | 1,871 | 565,4 |
| 9 | O1,0-P2,0-AF3,5 | 96,6 | 62,2 | 83,5 | 1,872 | 565,3 |

Legenda: O= óleo de fritura / P= Peróxido de Hidrogênio / AF= Acido Fórmico

Para a síntese de espumas rígidas de poliuretano o índice de hidroxilas deve ser de 400 a 600 mg KOH/g (MENGER, 2007). Os polióis de óleo de fritura mostrados na Tabela 5 possuem índice de hidroxilas entre 561,7 mgKOH/g, para uma concentração de 1,0 mol de óleo de fritura purificado, 1,5 mols de peróxido de hidrogênio e 2,5 mols de ácido fórmico, e 585,4mgKOH/g, para uma concentração de 1,0 mol de óleo de fritura purificado, 1,5 mols de peróxido de hidrogênio e 3,0 mols de ácido fórmico. Portanto todos os polióis obtidos enquadram-se no grupo de polióis adequados para produção de espumas rígidas.

Importante destacar também que os valores obtidos para índice de hidroxilas dos polióis, mostrados na Tabela 5, ficaram próximos aos obtidos pelo estudo que validou este método de cálculo por meio da espectrografia FTIR, onde se obtiveram valores entre 470 e 680 mgKOH/g para os polióis(FIORIO, 2010).

A reação a temperatura ambiente foi bem sucedida, confirmando a baixa influência da temperatura no processo de hidroxilação permitindo, portanto, simplificar o processo de hidroxilação de modo a não exigir fonte de aquecimento externa controlada durante a reação e também, reduzir a quantidade de energia despendida no processo.

Nota-se que o maior índice de mgKOH/g foi obtido para a reação realizada com 3,0 mols de ácido fórmico, 1,5 mols de peróxido de hidrogênio e 1,0 mol de óleo de fritura, ou seja, exatamente na posição central (posição 5 da matriz de concentrações de reagentes mostrada na Tabela 2). Esta proporção de reagentes, obtida em reação a temperatura ambiente, gera o polioli base que será utilizado na produção de espumas rígidas de poliuretano.

5.4 Tratamento dos pólios de óleo de fritura para obtenção de espuma de PU

A reação de hidroxilação da posição 5 da matriz de concentrações de reagentes mostrada na Tabela 2, depois de multiplicada, gerou um polioliol que foi dividido em duas amostras, uma de polioliol neutralizado com bicarbonato de sódio a 15% m/v e outra de polioliol não-neutralizado. Tanto o polioliol não-neutralizado quanto o polioliol neutralizado apresentaram-se como líquidos viscosos a temperatura ambiente, uniformes, translúcidos e límpidos (Figura 19), com pequena diferença de tonalidade na coloração entre eles sendo o polioliol neutralizado ligeiramente mais claro que o polioliol não neutralizado.



Figura 19. Polióis de óleo de fritura neutralizado e não-neutralizado respectivamente

As varreduras realizadas por DSC nas amostras de polióis de óleo de fritura neutralizados e não-neutralizados resultaram nos termogramas mostrados nas Figuras 20 e 21.

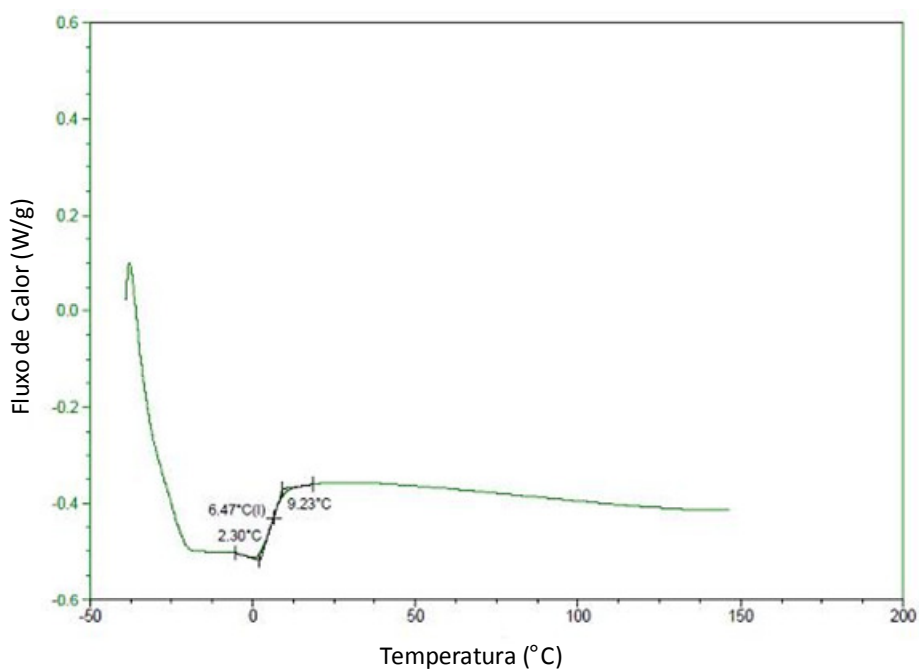


Figura 20. DSC do polioli neutralizado (20 °C/min em atmosfera N₂)

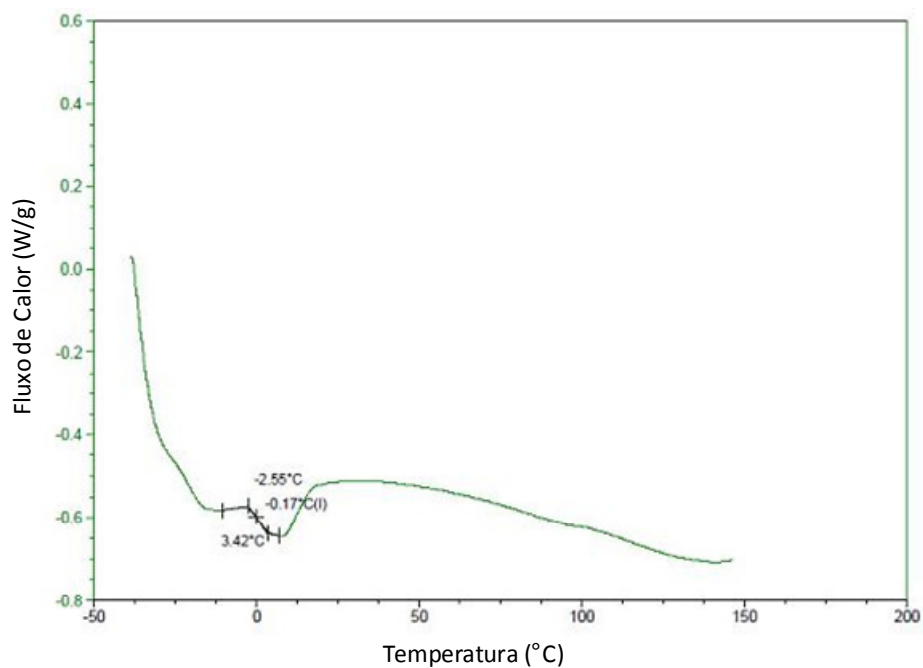


Figura 21. DSC do polioli não-neutralizado (20°C/min em atmosfera N₂)

Por meio destas análises conforme mostrado na Figura 21 foi verificado que polioliol não-neutralizado apresentou picos próximos de 0°C , assim como o polioliol neutralizado conforme mostrado na Figura 20. Estes picos são resultantes da incorporação dos grupos funcionais que podem interagir fortemente na molécula e são característicos de polióis de óleo de soja (GUO, 2000b).

Estes resultados mostram que os polióis obtidos, seja neutralizado com bicarbonato de sódio ou não neutralizado, possuem características físico-químicas de polióis de óleo vegetal, embasando a obtenção de espumas e continuidade dos estudos com ambas as formulações.

5.5 Expansão volumétrica das espumas

Na reação de formação da amostra ESP-1 o volume inicial, somados todos os reagentes era de 40mL. Após a agitação dos reagentes e cura da espuma em estufa (Figura 22), o volume final obtido foi de aproximadamente 700mL.



Figura 22. Amostra ESP-1 após final do processo de reação de espuma

Na reação de formação da amostra ESP-2 o volume inicial, somados todos os reagentes era de 20mL. Após a agitação dos reagentes e cura da espuma em estufa (Figura 23), o volume final obtido foi de aproximadamente 300mL.

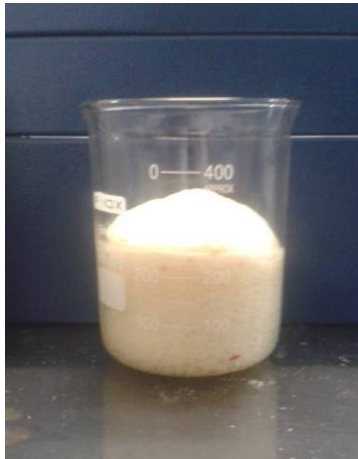


Figura 23. Amostra ESP-2 após final do processo de reação de espuma

Na reação de formação da amostra ESP-3 o volume inicial, somados todos os reagentes era de 100mL. Após a agitação dos reagentes e cura da espuma em estufa (Figura 24), o volume final obtido foi de aproximadamente 820 mL. Esta espuma ESP-3 apresentou aspecto bem irregular e disforme.



Figura 24. Amostra ESP-3 após final do processo de reação de espuma

Na reação de formação da amostra ESP-4 o volume inicial, somados todos os reagentes era de 280mL. Após a agitação dos reagentes e cura da espuma em estufa (Figura 25), o volume final obtido foi de aproximadamente 7020 mL.



Figura 25. Amostra ESP-4 após final do processo de reação de espuma

Na reação de formação da amostra ESP-5 o volume inicial, somados todos os reagentes era de 420mL. Após a agitação dos reagentes e cura da espuma em estufa (Figura 26), o volume final obtido foi de aproximadamente 4240mL.



Figura 26. Amostra ESP-5 após final do processo de reação de espuma

Após a expansão, as espumas ultrapassaram o limite superior dos moldes, conforme pode ser observado nas Figuras 22 a 26, de modo que a geometria final aproximada das espumas somente foi possível ser medida com auxílio de escala métrica. Os índices de expansão volumétrica foram calculados pela equação (3), com margem de erro estimada em +/- 10%. Isto se deve à imprecisão na medição do volume final da espuma, gerada pelo uso de uma escala métrica sobre uma superfície final irregular do material. A Tabela 6 mostra as expansões volumétricas aproximadas obtidas para cada amostra de espuma.

Tabela 6. Expansões volumétricas aproximadas para cada amostra de espuma, medidos por meio do índice de expansão volumétrica da espuma

| Amostra | Volume inicial dos reagentes (ml) | Volume final da espuma (ml) | Expansão volumétrica da espuma |
|----------------|--|------------------------------------|---------------------------------------|
| Esp-1 | 40 | 700 | 17,5 |
| Esp-2 | 20 | 300 | 15,0 |
| Esp-3 | 100 | 820 | 8,2 |
| Esp-4 | 280 | 7020 | 25,1 |
| Esp-5 | 420 | 4240 | 10,1 |

Os dados da Tabela 6 mostram que as amostras ESP-1, ESP-2 e ESP-4 foram aquelas que apresentaram a maior fator de expansão volumétrica após a reação de espuma e as amostras ESP-3 e ESP-5 foram aquelas que mostraram menores capacidades de expansão volumétrica durante a reação de formação de espuma. Destaca-se como fator determinante para tal, a presença conjunta dos reagentes diisocianato MDI, agente de expansão e de água destilada nas reações, mostrando-se importantes para aumentar o fator de expansão das espumas.

A amostra com maior proporção destes reagentes em relação ao polioliol é aquela que apresenta maior fator de expansão volumétrica, ou seja, a amostra ESP-4, devido à maior ação proporcional dos agentes expansores em conjunto com o diisocianato.

Por outro lado, a substituição do agente de expansão por uma maior proporção de água destilada como na amostra de espuma ESP-3 em relação à espuma ESP-1, mostra que são geradas espumas com capacidade de expansão volumétrica 53% menor. Comparando os resultados da expansão volumétrica das amostras ESP-2 e ESP-5, observa-se que a

incorporação de uma proporção 4,3 vezes maior de água destilada na formulação gera um fator de expansão da espuma 1,5 vezes menor. A água destilada tem, portanto, importante contribuição no fator de expansão volumétrica das espumas.

A neutralização do polioliol foi uma etapa adicional no processo de produção da espuma com o intuito de avaliar as propriedades desta neutralização na espuma em relação às demais que partiram de polióis não-neutralizados. No caso do fator de expansão volumétrica a adição de bicarbonato de sódio para a neutralização não contribuiu para o aumento do fator de expansão da espuma, como pode ser observado comparando-se as espumas ESP-1 (não neutralizada) e ESP-2 (neutralizada) que obtiveram fatores de expansão próximos entre si, sendo que a ESP-1 obteve um fator de expansão 1,2 vezes maior que a ESP-2, comprovando que a neutralização do polioliol não é fator determinante para esta propriedade.

As características de expansão volumétricas são importantes para aplicações de espuma rígida de poliuretano, pois permitem uma boa previsibilidade da expansão após a reação de formação de espuma em processos tipo expansão livre ou, em especial, em processos tipo expansão controlada onde estas espumas entram como componente isolante de instalações térmico, acústico, termo-acústico, anti-chama ou corta-fogo, sendo que a espuma expande-se depois de injetada dentro de cavidades de modo a preenchê-las na sua totalidade e do modo mais preciso quanto possível.

Caso a expansão não preencha todos os espaços das cavidades, serão gerados vazios que prejudicam o desempenho e as características esperadas desejáveis desta espuma quando aplicadas como revestimentos isolantes térmicos, termo-acústicos ou anti-chama. Por outro lado, quando a expansão excede o volume disponível nas cavidades, são geradas tensões internas nas paredes da cavidade que podem gerar deformações nos revestimentos ou, mesmo que não cause deformações, comprometer o projeto ou ainda a durabilidade e o desempenho esperados dos revestimentos.

5.6 Características macroscópicas e microscópicas das espumas

A coloração dos materiais obtidos em todas as amostras é típica de espumas de poliuretano, apresentando-se em tons de amarelo ou de alaranjado (Figura 27).

Importante destacar a variação de comportamento estrutural obtido durante o processo de produção da amostra ESP-2 que, logo após conclusão da cura da espuma em estufa, apresentou-se como um material flexível, porém extremamente elástico e resistente, similar ao comportamento de um elastômero. Mesmo após cerca de 2h fora da estufa, o material continuou com este mesmo comportamento elástico. Porém, após 24h em repouso, a temperatura ambiente, a espuma ESP-2 tornou-se um material rígido, como esperado para uma espuma rígida de poliuretano.

Esta propriedade “flexível-temporária” ocorreu por conter em sua formulação um polioliol neutralizado, portanto, com menor quantidade de íons H^+ disponíveis na reação com diisocianato e com os agentes de expansão. O fator que gera esta característica na estrutura molecular do material necessita de estudos químicos adicionais aprofundados. Importante destacar que esta propriedade pode ser útil, por exemplo, quando da aplicação em revestimentos termo-acústicos que necessitam, em um primeiro momento, de alguma flexibilidade estrutural durante as montagens, evitando geração de tensões internas, flambagens, deformações e trincas dos materiais dos revestimentos durante ou após as instalações.

A amostra de espuma ESP-5 também tem como base um polioliol neutralizado, porém com uma formulação contendo 2,4 vezes mais água destilada do que a ESP-2 sendo que não apresentou o mesmo comportamento flexível-temporário inicial que a amostra ESP-2, pelo contrário, esta se comportou desde o início como as demais amostras, ou seja, como uma espuma rígida. O fator determinante para esta variação de comportamento na estrutura molecular do material, em relação amostra ESP-2, necessita de estudos químicos adicionais aprofundados do efeito de uma maior presença de água na formulação da reação da espuma.

Analisando microscopicamente as amostras de espumas em estereoscópio e MEV (Figura 27), observa-se que as amostras de espuma ESP-1, ESP-4 e ESP-5 são aquelas com estruturas internas mais uniformes, onde são observados também que os poros possuem células fechadas, com paredes de espessura fina e com pouca irregularidade ao longo das células.

Para as amostras de espuma ESP-2 e ESP-3 são observadas estruturas internas das células mais heterogêneas, sendo compostas de poros mais alongados e com geometria irregular das paredes das células quando comparadas com as estruturas das amostras ESP-1, ESP-4 e ESP-5, com destaque para a amostra ESP-3 que é mais irregular estruturalmente que a amostra ESP-2.

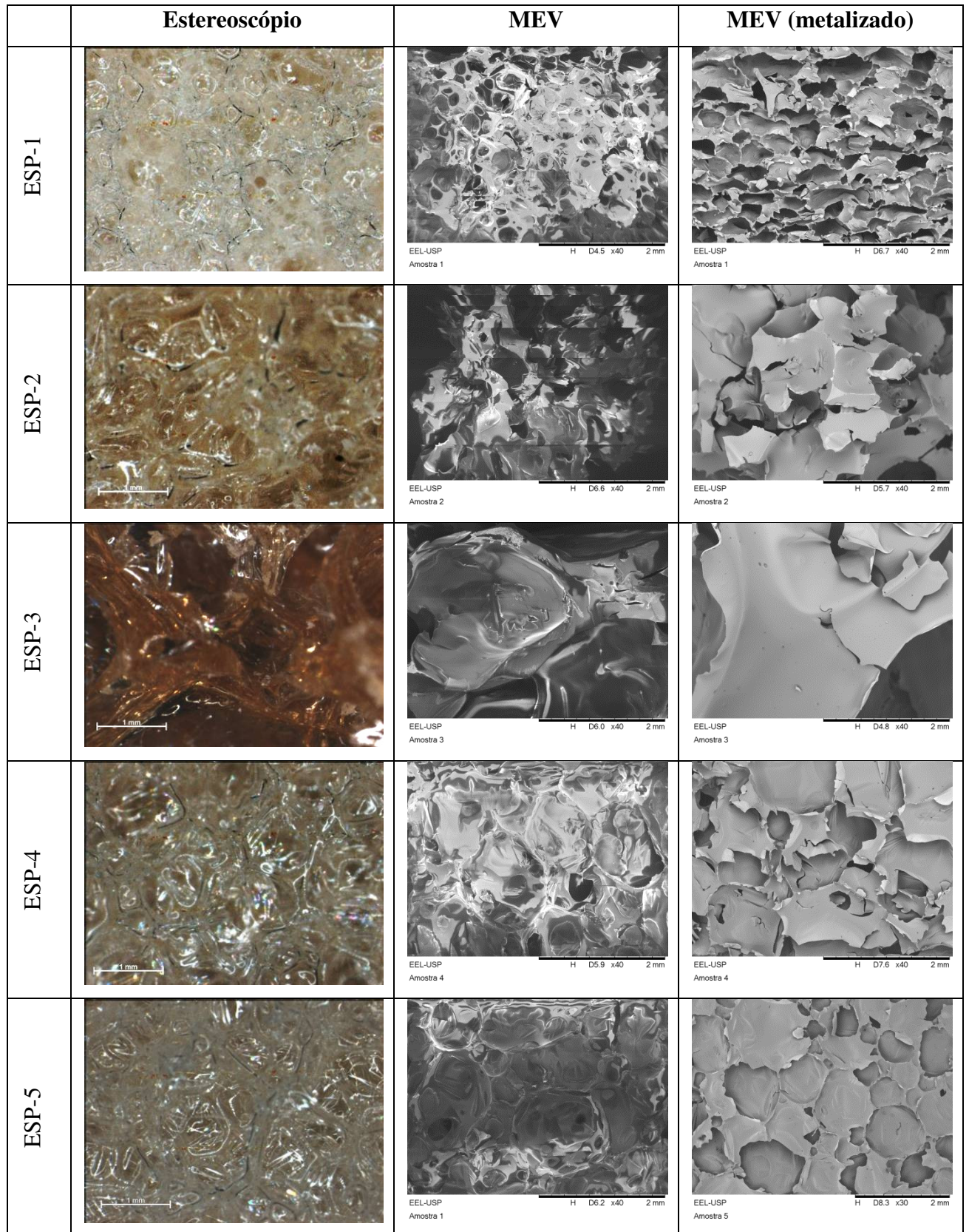


Figura 27. Amostras 1 a 5 visualizadas em Estereoscópio, MEV e MEV (metalizado)

Nas medições de números de poros e diâmetros dos poros de cada amostra com auxílio do Estereoscópio e do software ImageJ, foram obtidos os valores descritos na Tabela 7 sendo, N_{poros} = número de poros medidos, D_m = Diâmetro médio dos poros e Desvio = desvio padrão.

Tabela 7. Números e diâmetro dos poros das amostras de espuma rígida de poliuretano

| Diâmetro dos poros pelo Estereoscópio | | | |
|--|--------------------------------------|-----------------------------|---------------|
| Amostra | N_{poros} | D_m(mm) | Desvio |
| Esp-1 | 24 | 0,38 | 0,08 |
| Esp-2 | 10 | 2,16 | 0,55 |
| Esp-3 | 9 | 2,62 | 0,58 |
| Esp-4 | 11 | 0,84 | 0,26 |
| Esp-5 | 7 | 1,06 | 0,33 |

A Tabela 8 mostra a porcentagem de células fechadas para cada amostra de espuma, calculados através da equação (4).

Tabela 8. Porcentagem de células fechadas para cada amostra de espuma

| Amostra | $N_{\text{poros}}^{\text{med}}$ | $N_{\text{poros}}^{\text{desc}}$ | Porcentagem de células fechadas da espuma (%) |
|----------------|---|--|--|
| Esp-1 | 24 | 2 | 91,7 |
| Esp-2 | 10 | 1 | 90,0 |
| Esp-3 | 9 | 4 | 55,6 |
| Esp-4 | 11 | 0 | 100,0 |
| Esp-5 | 7 | 0 | 100,0 |

A amostra ESP-1 é aquela que apresenta o maior número de poros na porção observada na Figura 27 sendo também a amostra com menor diâmetro dos poros e o menor desvio padrão dentre as medições de cada célula. Isto mostra que esta amostra apresenta boa uniformidade das estruturas das células internas. A quantidade de células fechadas observadas nesta amostra é superior a 90% (conforme Tabela 8).

As amostras ESP-2 e ESP-3 confirmaram a irregularidade, apresentando os maiores diâmetros de poros e os maiores valores de desvio padrão. Contudo a amostra ESP-2 ainda apresenta quantidade de células fechadas acima de 85%, o que não ocorre com a amostra ESP-3, que apresenta quantidade de células fechadas abaixo de 60% (conforme Tabela 8).

As amostras ESP-4 e ESP-5 possuem poros de diâmetro maior que ESP-1 e baixos valores de desvio padrão das medições de diâmetro de cada célula, apresentando também boa uniformidade das estruturas das células internas. A quantidade de células fechadas observadas nestas amostras foi de 100% (conforme Tabela 8).

As amostras ESP-1, ESP-2, ESP-4 e ESP-5 enquadram-se nos parâmetros da NBR 11726 (ABNT, 1979), que requer espumas rígidas de poliuretano para isolamento térmico com porcentagem mínima de células fechadas de 85%.

A amostra ESP-3, além de não se enquadrar neste requisito da norma, também apresenta um material bem mais rígido que os demais quando avaliado de forma tátil. É também a amostra com maior irregularidade das estruturas internas e com a menor porcentagem de células fechadas, conforme mostrado na Tabela 8. Estas características são fruto da ausência de catalisadores e agentes expansores na formulação da ESP-3.

A integridade dos poros internos das espumas rígidas de poliuretano é importante para as propriedades da espumas, pois, aquelas que possuem uma estrutura polimérica constituída por células fechadas, possuem melhor poder de estruturação e de isolamento térmico (MENDES, 2016).

5.7 Massa específica de espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico

A massa específica aparente foi calculada a partir de corpos de provas extraídos das cinco amostras de espuma e os valores obtidos estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9. Massa específica aparente para cada amostra de espuma

| Amostra | Massa dos corpos de prova (kg) | Volume dos corpos de prova (m ³) | Massa específica aparente dos corpos de prova (kg/m ³) | Desvio Padrão |
|---------|--------------------------------|--|--|---------------|
| Esp-1 | 0,00160 | 3,344E-05 | 48,5 | 4,3 |
| Esp-2 | 0,00038 | 6,826E-06 | 55,0 | 6,0 |
| Esp-3 | 0,00668 | 5,469E-05 | 119,6 | 11,6 |
| Esp-4 | 0,00392 | 8,456E-05 | 46,3 | 3,3 |
| Esp-5 | 0,00526 | 8,806E-05 | 59,7 | 2,4 |

De acordo com Mendes (2016) quanto maior a quantidade de expansor físico na produção de poliuretano menor a massa específica de espuma e maior eficiência no isolamento térmico.

Os dados da Tabela 9 mostram que a massa específica aparente das amostras de espumas ESP-2 e ESP-5 apresentam valores similares entre si, assim como as amostras ESP-1 e ESP-4. Os menores desvios padrões das medições da massa específica dos corpos de prova são encontrados nas amostras ESP-1, ESP-4 e ESP-5, resultado visto também na análise dos diâmetros de poros. Assim pode-se sugerir que estruturas internas das células são mais regulares, fruto de um material mais uniforme gerado durante a reação de obtenção de espuma.

Isto não ocorre com a amostra ESP-3 que, apesar de apresentar-se com a maior massa específica também é aquela que possui o maior desvio padrão, confirmando que esta possui estruturas internas mais irregulares ao longo do material em relação às demais amostras, como já observado anteriormente nas discussões das análises macroscópicas e microscópicas.

As amostras ESP-1, ESP-2, ESP-4 e ESP-5 apresentaram valores de massa específica aparente entre 46,3 e 59,7 Kg/m³, enquadrando-se nos parâmetros da NBR 11726(ABNT, 1979) que requer espumas rígidas de poliuretano para fins de isolamento térmico com massa específica aparente variando entre 20 e 65 kg/m³. Além disso, as espumas de PU rígido com massas específicas entre 20 a 50 Kg/m³ são indicadas na construção civil para isolamento térmico, isolamento acústico, protótipos, maquetes, enchimento de divisórias (“drywall”), peças para comunicação visual, caixas térmicas, aquecedor solar, telhas sanduíche, balcão frigorífico, bóias, etc. (MENDES, 2016).

A amostra ESP-3 possui massa específica aparente de 119,6 Kg/m³ e não se enquadra nos parâmetros requeridos da norma NBR 11726 (ABNT, 1979), portanto, esta não se mostra

adequada para fins de isolamento térmico. Porém, as espumas de PU rígido com massas específicas entre 100 a 600 Kg/m³ são indicados para peças técnicas como placas para contra piso, equipamentos médico hospitalares, gabinetes, peças estruturais, peças de acabamento, escadas que substituem as de alvenaria, molduras, protótipos para usinagem, maquetes, cabeceira de cama, placas para paredes divisórias, etc. (MENDES, 2016).

5.8 Resistência à compressão de espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico

A análise das espumas obtidas por meio de ensaio mecânico de compressão para os corpos de prova extraídos das amostras ESP-1, ESP-2, ESP-3, ESP-4 e ESP-5 apresentam as suas respectivas forças quando atingido 10% da redução de sua espessura (10% de deslocamento), conforme mostrado na Figura 28. Este valor é denominado pela norma ABNT NBR-8082 (ABNT, 2016) como força de compressão a 10% de deformação da espuma (F_{máx}) e expressa em Newton (N).

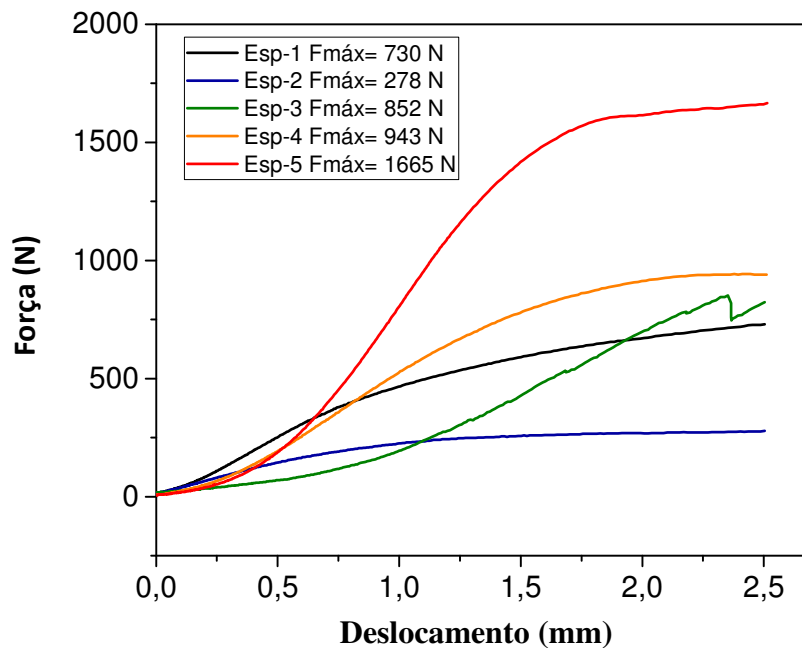


Figura 28. Curva força-deslocamento para cada amostra de espuma e respectivas forças obtidas a 10% de deslocamento

Com os dados de força a 10% do deslocamento obtidos no ensaio de compressão mostrados na Figura 28, calcula-se a resistência a compressão para cada amostra de espuma através da Equação (6). Este valor é denominado pela norma ABNT NBR-8082 (ABNT, 2016) como sendo a resistência de compressão a 10% de deformação da espuma e expressa em MPa. Os valores calculados estão descritos na Tabela 10 e o gráfico tensão-deslocamento referente às medições obtidas durante os ensaios de compressão é mostrado na Figura 29.

Tabela 10. Resistência a compressão para cada amostra de espuma a 10% de deformação

| Amostra | Força Máxima em 10% de deformação (N) | Área da base dos corpos de prova (m ²) | Resistência a compressão a 10% de deformação (MPa) |
|---------|---------------------------------------|--|--|
| Esp-1 | 730 | 0,004072 | 0,18 |
| Esp-2 | 278 | 0,004185 | 0,07 |
| Esp-3 | 852 | 0,003250 | 0,26 |
| Esp-4 | 943 | 0,004500 | 0,21 |
| Esp-5 | 1665 | 0,004850 | 0,34 |

Pelos dados mostrados na Tabela 10 e na Figura 29 tem-se que as espumas que apresentam os maiores valores de resistência a compressão são as amostras ESP-5, ESP-3, ESP-4 e ESP-1 respectivamente.

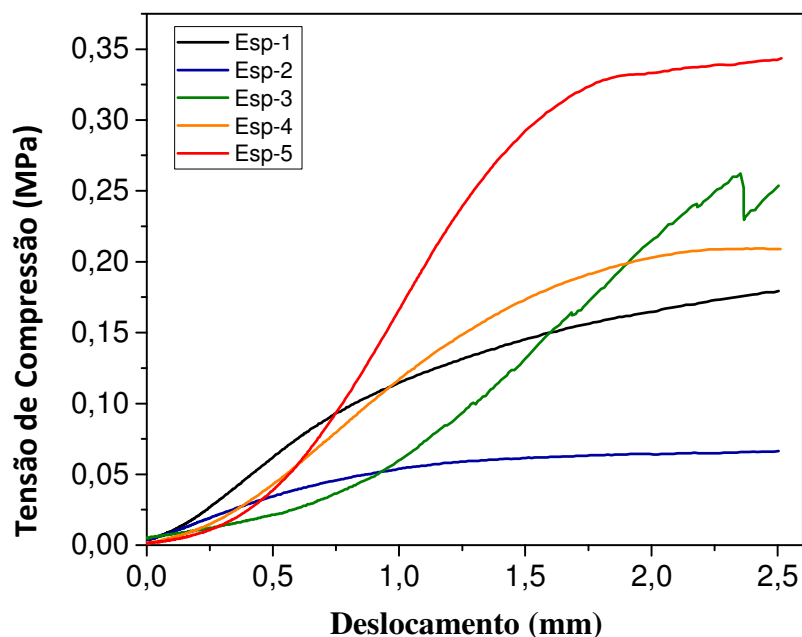


Figura 29. Curva tensão-deslocamento para cada amostra de espuma até 10% de deslocamento

De acordo com a Figura 28 observa-se que, a amostra ESP-3, próximo ao final do ensaio de compressão, ocorre uma queda brusca da força pouco antes de atingir 10% da deformação. Posteriormente a força é retomada, sugerindo que o material está próximo da sua ruptura. Este comportamento não foi observado nas demais amostras.

As amostras ESP-5, ESP-4 e ESP-1 são aquelas cuja formulação apresenta espumas com melhor uniformidade dos materiais, com menores diâmetros de célula e com menores variações dos diâmetros dos poros. Esta uniformidade gera uma melhor interação entre as paredes das células e, portanto, uma melhor distribuição das tensões internas do material ao longo do esforço aplicado durante o ensaio. Isto reflete positivamente no resultado de resistência a compressão dos materiais destas amostras.

Todas as amostras de espuma obtidas enquadram-se nos parâmetros da NBR 11726 (ABNT, 1979) que requer espumas rígidas para isolamento térmico com resistência a compressão variando entre 0,05 a 0,60 MPa. No entanto, a resistência à compressão da amostra ESP-5, destaca-se como aquela de maior valor devido à boa relação entre os reagentes obtida na formulação.

Esta amostra se diferencia das demais por partir de um poliálcool neutralizado e com maior proporção de água destilada. Isto se deve ao fato da água reagir com o diisocianato para formar estruturas bastante rígidas na espuma, que contribuem para o aumento da resistência a tensão da espuma (VILAR, 2016). Isto mostra que esta formulação é a mais capaz de gerar material com melhor uniformidade e rigidez das estruturas internas.

Importante destacar também que os valores obtidos para índice resistência à compressão mostrados na Tabela 10, ficaram próximos dos valores obtidos pelo estudo que avaliou as propriedades mecânicas de espumas rígidas de poliuretano de óleo de soja, obtidas com diferentes razões OH/NCO, que resultaram em valores entre 0,15 e 6,64 MPa para as espumas em estudo (DELFINO, 2005).

5.9 Determinação das características de inflamabilidade de espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico

A característica de inflamabilidade de acordo com a norma NBR 7358 (ABNT, 2015) foi medida em ensaio de propagação de chama (Figura 30), para corpos de provas extraídos das cinco amostras de espuma.



Figura 30. Corpo de prova de espuma de poliuretano durante ensaio de propagação de chama em câmara de inflamabilidade

Avaliando o resultado dos ensaios de acordo com o descrito no tópico 4.2.10 e através dos dados descritos na Tabela 11, tem-se que:

- para as amostras ESP-1, ESP-2 e ESP-3 a chama propagou-se até consumir todo corpo de prova, ou seja, permitiu a propagação da chama até a terceira marca (125 mm), portanto, o material é classificado como “não retardante à chama – classe NR”;

- para as amostras ESP-4 e ESP-5 a chama se extinguiu antes de atingir a marca de 40 mm do suporte de ensaio, ou seja, não permitiu a propagação da chama, se extinguindo antes da primeira marca (40 mm), portanto, o material é classificado como “retardante à chama da classe R1”, portanto, pertencentes à classe mais alta prevista na norma NBR 7358 (ABNT, 2015) que é das espumas rígidas de poliuretano auto-extinguíveis.

Tabela 11. Resultado do ensaio de inflamabilidade das amostras de espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico conforme NBR 7358 (ABNT, 2015)

| Amostra | Marca da escala atingida pela chama |
|----------------|--|
| Esp-1 | Ultrapassou a marca de 125mm |
| Esp-2 | Ultrapassou a marca de 125mm |
| Esp-3 | Ultrapassou a marca de 125mm |
| Esp-4 | Não atingiu a primeira marca de 40mm |
| Esp-5 | Não atingiu a primeira marca de 40mm |

Apesar da formulação das espumas ESP-1 e ESP-2 serem espumas classificadas como “não retardante a chama - classe NR” estas se enquadram nos parâmetros da NBR 11726 (ABNT, 1979), juntamente com as amostras ESP-4 e ESP-5, pois esta norma especifica espumas rígidas de poliuretano para fins de isolamento térmico, com inflamabilidade tipo retardante a chama ou não retardante a chama. A amostra ESP-3, conforme discutido nos resultados de tópicos anteriores, não se enquadra nos requisitos da norma NBR 11726 (ABNT, 1979) para porcentagem mínima de células fechadas e também de massa específica aparente, não podendo ser utilizada para fins de isolamento térmico.

Os resultados deste ensaio mostram que, a proporção maior de água destilada atuando em conjunto com agentes expansores nas formulações das espumas, mostra-se como principal fator para se aumentar a resistência à propagação de chama das espumas ESP-4 e ESP-5.

A água é o elemento que reage o diisocianato para formar CO_2 , que se prende no poliuretano formando as células da espuma durante a expansão (VILAR, 2016). Portanto, a maior proporção de água gera uma maior formação e uma maior concentração de CO_2 , um gás não-inflamável, dentro das células das espumas.

A excelente propriedade de isolamento térmico das espumas rígidas de poliuretano, quando comparadas com outros materiais, é devido à baixa condutibilidade térmica do gás utilizado como agente de expansão e que fica retido dentro das micro-células fechadas da espuma (MENDES, 2016).

Além destes fatores, a presença maior de água destilada, mostra-se determinante também para aumentar a porcentagem de células fechadas das amostras. As espumas rígidas de poliuretano que possuem uma estrutura polimérica constituída por células fechadas, possuem melhor poder de isolamento térmico (MENDES, 2016).

5.10 Determinação das características de inflamabilidade de materiais aplicados em aeronaves

Este ensaio é realizado de forma a levantar a velocidade de propagação de chama das amostras espumas para verificação dos materiais de acordo com a norma da “Federal Aviation Administration” FAA FAR-25.853 (FAA, 1986), que é a norma requerida pela ANAC RBAC025 (ANAC, 2014). Este ensaio foi realizado em câmara de ensaio de inflamabilidade para os corpos de provas extraídos das cinco amostras de espuma, conforme mostrado na Figura 31.



Figura 31. Corpo de prova de espuma de poliuretano durante o ensaio de propagação de chama para materiais aeronáuticos em câmara de inflamabilidade

As velocidades de propagação de chama foram calculadas pela Equação (7) e estão descritas na Tabela 12.

Tabela 12. Velocidade de propagação de chama das amostras de espuma de poliuretano para uso aeronáutico conforme ensaio horizontal pela FAA FAR-25.853 (FAA, 1986)

| Amostra | Velocidade de propagação de chama (mm/minuto) |
|----------------|--|
| Esp-1 | 62,8 |
| Esp-2 | 33,1 |
| Esp-3 | > 101,6 |
| Esp-4 | 0,0 |
| Esp-5 | 0,0 |

A formulação da espuma da amostra ESP-3 não pode ser utilizada como material aeronáutico, pois o material se inflamou de forma muito rápida, não sendo possível realizar a medição da velocidade. Quando este fato ocorre, é dito que a velocidade de propagação de chama é maior que 101,6 mm/min, conforme mostrado na Tabela 12, que é a velocidade máxima de chama permitida pela FAA FAR-25.853 (FAA, 1986). Este material é caracterizado como de alta inflamabilidade e definido, portanto, como material reprovado para uso em aeronaves.

Este fato mostra que uma formulação de espuma contendo somente água destilada atuando como agente expensor, não é eficiente na formação de alta concentração de CO₂ (gás não-inflamável) dentro das células da espuma na reação com diisocianato e, portanto, gera um material muito pouco resistente à propagação de chama.

As demais amostras de espumas ESP-1, ESP-2, ESP-4 e ESP-5 possuem água destilada atuando em conjunto com agentes expansores nas formulações das espumas, o que se mostrou como principal fator para se aumentar a resistência à propagação de chama das espumas. Conforme já observado no tópico 5.9 estes são os compostos que reagem diisocianato para formar CO₂ que se prende no poliuretano formando as células da espuma durante a expansão (VILAR, 2016) gerando, portanto, uma maior concentração deste gás não-inflamável dentro das células das espumas o que se mostrou determinante para reduzir a inflamabilidade do material. Este fator fica evidente quando observadas as espumas ESP-4 e ESP-5, que não propagaram chama (velocidade de propagação de chama igual a zero) sendo que, possuem proporção maior de água destilada atuando em conjunto com agentes expansores nas formulações das espumas quando comparadas com as amostras ESP-1 e ESP-2.

O resultado deste ensaio de inflamabilidade para as amostras de espuma ESP-1 (com velocidade de propagação de chama de 62,8 mm/min), ESP-2 (com velocidade de propagação de chama de 33,1 mm/min), ESP-4 e ESP-5 (com velocidades de propagação de chama igual a zero), enquadram estes materiais no Anexo F, Parte I (a) (1) (iv), Parte I (a) (1) (v), Parte I (a) (2) (iv) da norma FAR 25.853 (FAA, 1986), conforme descrito no tópico 3.7 (razão média queima menor que 63,5 mm/min), permitindo, portanto, que estes possam ser utilizados em alguns dos compartimentos de aeronaves, a saber, em áreas da aeronave que constituem os compartimentos interiores ocupados por tripulação ou passageiros (em janelas de plástico claras e sinais, peças construídas inteiras ou em partes de materiais elastômeros, montagens de instrumentos constituídas de dois ou mais instrumentos em suporte comum, cinto de segurança, armaduras de ombro, e equipamentos submetidos a cargas e bagagens, incluindo recipientes, caixas, catre, etc., e para peças pequenas como maçanetas, manivelas, rolamentos, fechos, grampos, laços de corda, polias, e pequenas peças elétricas) e também em áreas da aeronave que constituem os compartimentos de cargas e bagagens não ocupadas por tripulação ou passageiros (equipamentos para cargas, recipientes, caixas, etc., e demais itens usados em compartimentos de carga e bagagens).

6. CONCLUSÃO

O óleo de fritura é uma fonte de matéria-prima renovável, ambientalmente favorável e de baixo custo, por tratar-se de um resíduo descartado e, portanto, que não compete com diversas indústrias pelo fornecimento de matérias-primas. Estes fatos motivaram o estudo de métodos para reciclar este óleo residual para obtenção de espuma de poliuretano, por meio de reações catalíticas já utilizadas com sucesso na obtenção de poliuretanos, mas, partindo-se de óleos vegetais puros (matéria-prima virgem). Para tal, o óleo de fritura foi tratado e posteriormente analisado por FTIR, onde apresentou mesma estrutura orgânica que o óleo de soja puro. Este resultado inicial embasou sua utilização em reações de hidroxilação por abertura do anel oxirânico para obtenção de polióis. Por meio deste processo foi possível produzir polióis de óleo de fritura, com índices de hidroxilas adequados para a obtenção de espumas rígidas de poliuretano.

Os polióis de óleo de fritura obtidos produziram espumas rígidas de poliuretano na reação com diisocianato, sendo possível obter diferentes amostras de espuma, com diferentes proporções de reagentes e que apresentaram diferentes propriedades.

A formulação de espuma que partiu de um polioliol neutralizado e com baixa proporção água destilada em sua formulação apresentou interessante propriedade “flexível-temporária”, comportando-se inicialmente como um elastômero e, após 24h exposto ao ambiente, comportou-se como espuma rígida. Esta propriedade pode contribuir em montagens ou fabricações de isolamentos térmicos.

As amostras de espuma obtidas enquadram-se nos parâmetros da ABNT para espumas rígidas de poliuretano para fins de isolamento térmico tanto para resistência a compressão quanto para as características de inflamabilidade. Destacaram-se na inflamabilidade as amostras com proporção maior de água destilada, atuando em conjunto com agentes expansores nas formulações das espumas, que não propagaram chama e obtiveram a melhor classificação prevista na norma.

A formulação de espuma sem presença de agentes expansores, atuando em conjunto com a água destilada, foi a única que não se enquadrou em todos os parâmetros das normas, portanto, constitui um material que não poderá ser utilizado para fins de isolamento térmico.

As demais amostras de espuma atenderam a todos os requisitos das normas avaliadas, destacando-se a formulação que partiu de um poliálcool neutralizado e com maior proporção de água destilada, resultando em um material que, além de não propagar chama, portanto, denominado como auto-extinguível, obteve a maior resistência mecânica de compressão dentre todas as demais.

Existe grande interesse geral na busca por fontes alternativas, não fósseis e renováveis, de matéria-prima para polímeros. Através deste estudo foi apresentada mais uma alternativa a este contexto. A reciclagem de óleo residual de fritura para fabricação de espumas rígidas de poliuretano é possível e representa, portanto, uma alternativa com viabilidade ambiental, social e econômica por tratar-se de um resíduo de origem vegetal. Além disso, a maioria das espumas obtidas neste estudo pode ser utilizada em aplicações consideradas nobres, em isolamentos térmicos na construção civil e, inclusive, em componentes aeronáuticos.

7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo das propriedades das espumas de poliuretano obtidas a partir de polióis de óleo de fritura neutralizados e não-neutralizados com uso de diferentes catalisadores de reação com diferentes agentes de expansão.

- Estudo das propriedades flexíveis temporárias das espumas de poliuretano obtidas a partir de polióis de óleo de fritura neutralizados.

- Estudos para obtenção de compósitos naturais feitos de fibras vegetais e espumas rígidas de poliuretano obtidas a partir de óleo de fritura.

- Estudos para obtenção de bases de PU para tintas, filmes e adesivos, obtidas a partir de óleo de fritura.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR 11506**: Espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmica - Determinação da massa específica aparente. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.
- ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR 11726**: Espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmica. Rio de Janeiro: ABNT, 1979.
- ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: Informação e Documentação - Referências - Elaboração. Rio de Janeiro: ABNT, 2000.
- ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7358**: Espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmica - Determinação das características de inflamabilidade. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.
- ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8082**: Espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmica - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.
- ALMEIDA, A. E. F. S.; FERREIRA, Osny P. Poliuretana derivada de óleos vegetais exposta ao intemperismo artificial. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 252, 2006.
- ALMEIDA, I. A.; CORREIA, J. R.; GONILHA, FA. Comportamento estrutural de painéis sanduíche compósitos para aplicações na indústria da construção. **Revista da Associação Portuguesa de Análise Experimental de Tensões ISSN**, v. 1646, p. 7078.
- ANAC AGÊNCIA NACIONAL DE AVIAÇÃO CIVIL, **RBAC025**: Requisitos de aeronavegabilidade: aviões categoria transporte. São José dos Campos: ANAC, 2014.
- ANAC AGÊNCIA NACIONAL DE AVIACAO CIVIL. **CI 21-019A**: Substituição de tecidos, espumas e tapetes em interiores de aeronaves. São Jose dos Campos: ANAC, 2008.
- BANDYOPADHYAY-GHOSH, Sanchita; GHOSH, Subrata B.; SAIN, Mohini. Synthesis of soy-polyol by two step continuous route and development of soy-based polyurethane foam. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 3, p. 437-442, 2010.
- BAUMANN, Horst et al. Natural fats and oils—renewable raw materials for the chemical industry. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 27, n. 1, p. 41-62, 1988.
- BORDA, Jenő; PÁSZTOR, Gabriella; ZSUGA, Miklós. Glycolysis of polyurethane foams and elastomers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 68, n. 3, p. 419-422, 2000.
- CANGEMI, José Marcelo; SANTOS, A. M. dos; CLARO, N. Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 159-164, 2009.
- COSTA, A. P. O. Preparação e caracterização de compósitos de poliuretanas elastoméricas rígidas obtidas a partir de fontes renováveis. **UFRGS**, 2007.

COUTINHO, Fernanda MB; MELLO, Ivana L.; DE SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

CUNHA, Fernanda Oliveira Vieira da et al. Study of castor oil polyurethane-poly (methyl methacrylate) semi-interpenetrating polymer network (SIPN) reaction parameters using a 2³ factorial experimental design. **Materials Research**, v. 7, n. 4, p. 539-543, 2004.

DE CASTRO, Heizir F. et al. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 146-156, 2004.

DELFINO, Camilo et al. Avaliação das propriedades mecânicas de poliuretanas de óleo de soja obtidas com diferentes razões [OH]/[NCO]. In: **8º Congresso Brasileiro de Polímeros**. 2005. p. 930-31.

DICKERT, A. Conceitos básicos sobre isolamento térmico – Abrava-Dnit. In: **Painel Isolamento Térmico Feiplar Composites & Feipur**. 2016. Disponível em: <<http://www.feiplar.com.br/Downloads/>>. Acesso em: 12 Janeiro 2016.

FAA FEDERAL AVIATION ADMINISTRATION, **FAR 25.853**: Fire Test to Aircraft Material. Washington, D.C.: FAA, 1986.

FAA FEDERAL AVIATION ADMINISTRATION, **DOT/FAA/AR-00/12**: Aircraft Materials Fire Test Handbook. Washington, D.C.: FAA, 2000.

FIORIO, Rudineiet al. Correlação entre o número de hidroxilas, a viscosidade e o espectro de infravermelho de polióis derivados da glicólise de resíduos de poliuretano. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 11, n. 2, p. 134-144, 2010.

GHOSE, Sayata; ISAYEV, Avraam I. Continuous process for recycling of polyurethane foam. **Journal of cellular plastics**, v. 40, n. 3, p. 167-189, 2004.

GUO, Andrew; CHO, Youngjin; PETROVIĆ, Zoran S. Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 38, n. 21, p. 3900-3910, 2000.

GUO, Andrew; JAVNI, Ivan; PETROVIC, Zoran. Rigid polyurethane foams based on soybean oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, n. 2, p. 467-473, 2000.

LEE, S. Y. et al. Catalytic degradation of polystyrene over natural clinoptilolite zeolite. **Polymer degradation and stability**, v. 74, n. 2, p. 297-305, 2001.

LEE, Yeongbeom et al. Liquid-type nucleating agent for improving thermal insulating properties of rigid polyurethane foams by HFC-365mfc as a blowing agent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 25, 2016.

LLIGADAS, Gerard et al. Poly (ether urethane) networks from renewable resources as candidate biomaterials: synthesis and characterization. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 2, p. 686-692, 2007.

MENDES, J. E. Utilização do poliuretano rígido para construção civil – Mcassab. In: **Painel Isolamento Térmico Feiplar Composites & Feipur**. 2016. Disponível em: <<http://www.feiplar.com.br/Downloads/>>. Acesso em: 12 Janeiro 2016.

MENGER, Rodrigo K.; VERONESE, Vinicius B.; PETZHOLD, Cesar L. Reciclagem de espumas rígidas de poliuretano a base de óleo vegetal. **Salão de Iniciação Científica (21.: 2009 out. 19-23: Porto Alegre, RS). Livro de resumos. Porto Alegre: UFRGS. 2009.**

MENGER, Rodrigo K.; VERONESE, Vinicius B. Modificação de óleo vegetal para síntese de poliuretano. **Salão de Iniciação Científica (19.: 2007: Porto Alegre). Livro de resumos. Porto Alegre: UFRGS.2007.**

MODESTI, M. et al. Recycling of flexible polyurethane foams with a low aromatic amine content. **Reactive and Functional Polymers**, v. 26, n. 1-3, p. 157-165, 1995.

MODESTI, M.; BALDOIN, N.; SIMIONI, F. Formic acid as a co-blowing agent in rigid polyurethane foams. **European polymer journal**, v. 34, n. 9, p. 1233-1241, 1998.

MONTEAVARO, Luciane L. et al. Polyurethane networks from formiated soy polyols: synthesis and mechanical characterization. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, n. 5, p. 365-371, 2005.

ODIAN, George. **Principles of polymerization**. John Wiley & Sons, 2004.

PEREIRA, Camila Giotto et al. Estudo de Novos Polímeros Biodegradáveis para a Aplicação no Segmento de Utilidades Domésticas. In: **Congresso de Pesquisa e Extensão da Faculdade da Serra Gaúcha**. 2013.

PIRES, Marconi L. **Histórico do Poliuretano**. Poliuretano clipping notícias sobre espumas de poliuretano. Disponível em: <<http://poliuretano.wordpress.com/historia-do-poliuretano/>>. Acesso em: 10 Agosto 2012.

PORTO, F. Espumas com misturas de agentes expansores Solstice LBA e Ciclopentano – contribuindo para a eficiência energética na refrigeração - Bayer. In: **Painel Isolamento Térmico Feiplar Composites & Feipur**. 2014. Disponível em: <<http://www.feiplar.com.br/Downloads/>>. Acesso em: 22 Janeiro 2015.

PRYDE, Everett H. et al. **Handbook of soy oil processing and utilization**. American Soybean Association, 1980.

REDÁ, S. Y.; CARNEIRO, PIB. Caracterização do Polímero do Óleo de Girassol Obtido por Aquecimento. **Publicação UEPG Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharia**, v. 12, n. 2, p. 64-68, 2006.

ROSA, Derval dos S. et al. Biodegradação de blendas de PHB/PEBD submetidas aos envelhecimentos natural e térmico. In: **Associação Brasileira de Polímeros, Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros**. 2007.

SABESP. PROL: Programa de Reciclagem de Óleo de Fritura da SABESP. **SABESP**, São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/uploads/>>. Acesso em: 15 Novembro 2011.

SOLOMONS, T. W. G. **Organic Chemistry**. 6.ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1996.

VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 2.ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2016. Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br/>>. Acesso em: 21 Julho 2016.

WU, Chao-Hsiung et al. Glycolysis of waste flexible polyurethane foam. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 1, p. 103-111, 2003.

YEGANEH, Hamid; HOJATI-TALEMI, Pejman. Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks based on castor oil and poly (ethylene glycol). **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 3, p. 480-489, 2007.