

Rennan F. S. Barbosa
Alana G. Souza
Noelle C. Zanini
Derval S. Rosa
Daniella R. Mulinari

ESPUMAS

Poliuretanas

Fundamentação, Sustentabilidade
e Inovações Tecnológicas

Artliber
EDITORA

Capítulo 2

2.1. Poliuretanos e seus principais fundamentos teóricos

Os poliuretanos (PU) (ou poliuretanas), conforme já comentado anteriormente, fazem parte da classe dos materiais poliméricos, pois apresentam como característica comum a repetição de uma estrutura básica, conhecida como monômero, e que dá origem à uma macromolécula por meio de uma reação de polimerização. No caso do poliuretano, existe uma distinção que se faz necessária em relação aos demais materiais poliméricos, que é o fato de que o PU não apresenta unidades repetitivas de maneira regular. A estrutura geral que constitui a base destes materiais é a ligação uretânica (também conhecida como grupo carbamato), a qual é formada convencionalmente pela reação de um grupo isocianato com um grupo hidroxila.

Carbamatos (também conhecidos como policarbamatos) são um grupo de compostos orgânicos que possuem o mesmo grupo funcional (-NH(CO)O-), sendo este um éster do ácido carbâmico (NH₂COOH), que é considerado um composto instável. Para que esta ligação seja formada, a reação envolve o uso de um di- ou poli isocianato com um diol ou álcool polifuncional (denominado de polioliol). No entanto, devido ao caráter altamente reativo dos grupos isocianatos, pode ocorrer uma reação altamente exotérmica durante a síntese dos poliuretanos, normalmente ocorre a reação dos isocianatos com dióis, gerando o denominado pré-polímero, que apresenta uma menor quantidade de grupos -NCO. mol⁻¹. Assim, conforme comentado, realiza-se uma reação prévia do polioliol com excesso de isocianato em atmosfera inerte, conforme ilustrado na Figura 9-a.

Espumas Poliuretanas

Esse processo de formação do pré-polímero apresenta uma massa molar característica de um oligômero e possui grupos isocianatos nas extremidades, além de apresentar reatividade reduzida quando comparado ao diisocianato puro. Posteriormente, esse pré-polímero reage com um polioliol (sendo que pode conter diferentes aditivos) para formação do poliuretano (Figura 9-b).

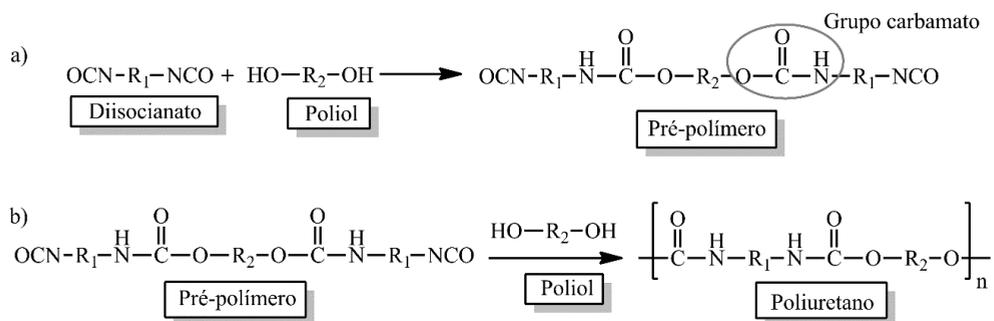


Figura 9: Representação da reação de síntese convencional de um PU: a) ilustra a formação do pré-polímero pela reação entre o diisocianato (em excesso) com o polioliol e b) ilustra a reação do pré-polímero com o polioliol para formação do poliuretano.

A polimerização, portanto, ocorre em uma única reação de propagação, em que os grupos funcionais das extremidades das moléculas do monômero (-NCO) reagem aleatoriamente com as extremidades do outro monômero (-OH) para formar as ligações uretanas. À medida que se inicia a reação de polimerização as concentrações dos monômeros diminuem, e em seguida ocorre a propagação da reação, formando dímeros, trímeros e tetrâmeros até atingir uma alta conversão (ou seja, há a formação de uma macromolécula) (Hatchett et al., 2005; Yanping, 2018).

Devido à variação das estruturas do diisocianato e do polioliol empregados durante a formulação do PU, uma gama abrangente de propriedades pode ser alcançada. Um poliuretano típico pode conter em sua estrutura, além de ligações uretânicas, ésteres, amidas, éteres, grupos de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, e isocianuratos. Na reação de formação dos PUs podem ser adicionados diferentes aditivos como: extensores de cadeia, catalisadores, agentes de expansão, surfactantes, cargas, agentes antienvelhecimento, corantes, retardantes de chama, desmoldantes, lubrificantes, plastificantes, sequestrantes de umidade, promotores de adesão, modificadores reológicos, solventes, entre outros. Enquanto o isocianato e o polioliol atuam como monômeros, os catalisadores e surfactantes controlam a velocidade da reação e o tamanho das células (Cangemi et al., 2009).

No caso das espumas, paralelamente a reação de polimerização, em que há a formação do composto de poliuretano (reação de condensação), ocorre também uma reação de parte do isocianato com moléculas de água, formando o ácido carbâmico, que se degrada e gera dióxido de carbono e amina, conforme ilustrado na Figura 10-a. A reação de formação das espumas é bastante exotérmica, desprendendo cerca de 47 kcal.mol^{-1} , chegando as temperaturas entre $120\text{-}150 \text{ }^\circ\text{C}$. Conforme já comentado, a concentração de gás carbônico formada é produto da reação do isocianato com a água, sendo que esta aumenta no interior das microbolhas formadas durante a homogeneização na preparação da espuma. Essa formação de gás é de extrema importância, uma vez que o CO_2 atua como agente de expansão, sendo responsável pelo aumento de volume da massa polimérica, resultando na formação de células (ou poros) interligadas na forma de uma estrutura tridimensional.

Na formação das espumas de poliuretanos, destaca-se também a amina formada, a qual reage com os grupos isocianatos presentes no meio, conforme ilustrado na Figura 10-b, levando a formação de segmentos rígidos de poliureia na estrutura do PU, e que interagem por meio de ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas do poliuretano.

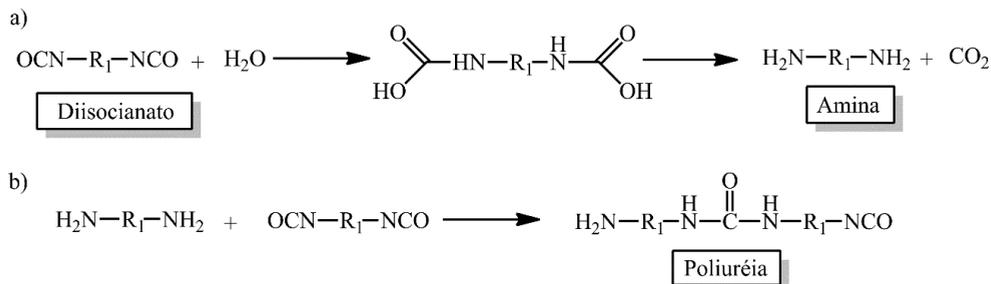


Figura 10: Reação de formação da estrutura do PU: a) representação da reação do diisocianato com água, levando a formação de CO_2 que atua como agente de expansão; b) reação da amida formada no meio com diisocianato e formando segmentos rígidos de poliureia.

O teor de água na mistura para a preparação de espumas flexíveis é determinante nas propriedades do material fino, sendo que em elevados teores, a água fica emulsionada na mistura isocianato-poliol, formando uma terceira fase, constituída de domínios rígidos aglomerados de poliureia (esferas de poliureia ou também chamados de domínios rígidos) (Armistead et al., 1988). Já em baixos teores, a água reage com o isocianato, formando a poliureia solúvel. A quantidade de ureia formada se relacionada com a fase rígida do polímero, impacta as propriedades finais da espuma.

Espumas Poliuretanas

Assim, a fase contínua flexível do polímero é resultado das estruturas dos monômeros, e a reação entre o polioliol e o isocianato gera a fase rígida que é formada pelas ligações de hidrogênio entre a carbonila de uma cadeia e –NH- de outra do poliuretano. A fase flexível e os segmentos rígidos de poliureia, resultam nas ligações uretânicas, conforme demonstrado na Figura 11.

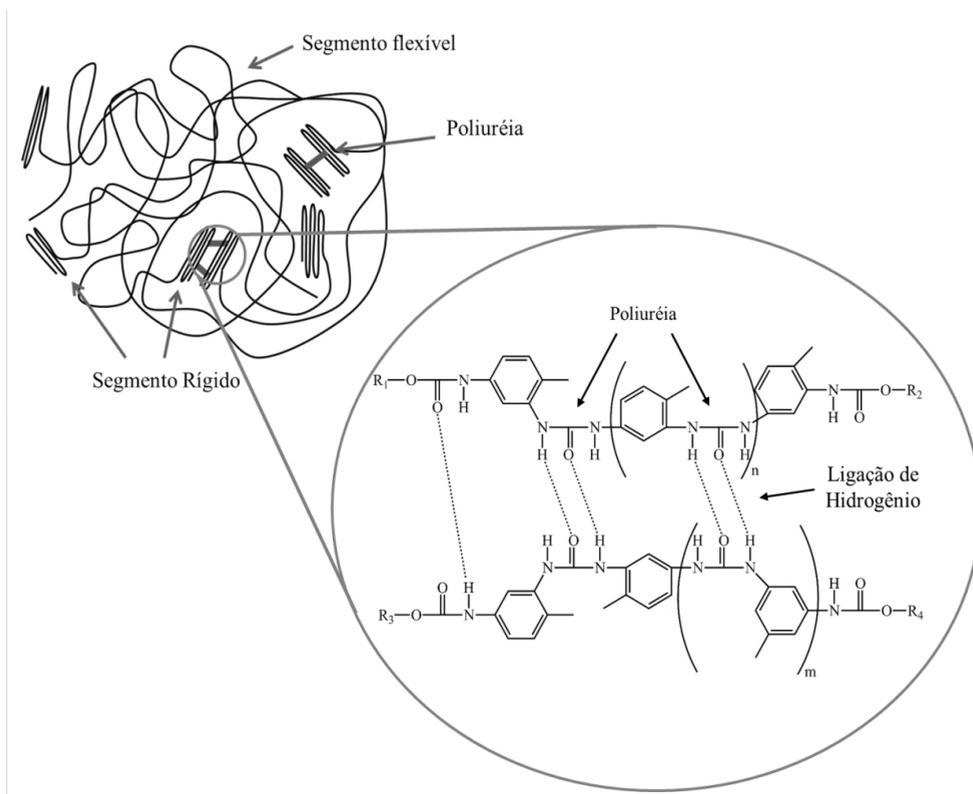


Figura 11: Representação ilustrativa dos domínios rígidos e flexíveis de espumas de PU, e a estrutura química dos domínios rígidos de poliureia.

Considerando-se a preparação das espumas convencionais, tem-se algumas etapas fundamentais seguidas para que a expansão ocorra, sendo elas: i) adição de polioliol, água, aditivos e isocianato, ii) mistura de todos os elementos e início da nucleação, iii) cremeação (homogeneização dos reagentes) e início do crescimento da espuma, iv) crescimento (expansão), v) separação de fase, gelificação e cura da mistura, conforme ilustrado na Figura 12. Considerando as etapas i e ii, ocorre a mistura do ar com os ingredientes líquidos. Normalmente, entre os aditivos, são utilizados surfactantes para reduzir a tensão superficial,

resultando numa maior superfície para uma dada quantidade de energia fornecida ao sistema (processo de nucleação). A presença do surfactante estabiliza as bolhas de gás formadas, evitando seu rompimento e coalescência. Os fenômenos físicos envolvidos nessas etapas são a dispersão das bolhas e reagentes, ocorrendo fenômenos cinéticos de colisão de moléculas.

Após a homogeneização da mistura, ocorre o “creme”, que se forma entre 5 e 10 s, resultante da reação entre água e isocianato, gerando expansão e crescimento das microbolhas formadas, que envolve um aumento da viscosidade da mistura, aumento da massa molecular e formação de domínios rígidos das espumas. Simultaneamente a essa formação do creme e reação de polimerização, ocorre a formação dos poros (ou células), em que o CO_2 no interior das microbolhas, formadas durante a nucleação aumenta, iniciando o processo de expansão e aumentando a pressão no interior das microbolhas.

Durante o processo de expansão, não ocorre a formação de novas bolhas, sendo que o número de células finais é igual ao número de núcleos inicialmente formados. Nesta etapa, o gás passa a se difundir das bolhas menores para as maiores, alongando as microbolhas na direção das paredes do produto de espuma formado (Artavia and Macosko, 1994; Van Thuyne and Zeegers, 1978). Nesse processo, ocorre principalmente a reação do isocianato com a água, com liberação de calor, gás carbônico e formação de poliureia.

Conforme a reação de expansão ocorre, as bolhas passam a formar uma estrutura triangular, chamado de bordas de *Plateau* (Szycher, 2013), que resulta na formação de células poliédricas irregulares. O sistema de mistura então, aumenta a viscosidade devido às bolhas formadas, e a pressão do sistema diminui. O grau de reticulação começa a aumentar quando a reação alcança uma temperatura entre 80 e 90 °C, onde ocorre uma elevação na pressão da espuma devido às reticulações, até que as células se rompam (conhecidas como células abertas ou poros abertos) e a pressão decaia, finalizando a reação (Bicerano et al., 2004). Ao final da reação, as células esféricas inicialmente formadas tornam-se, então, poliédricas, sendo este o seu formato final, conforme apresentado na Figura 12.

Espumas Poliuretanas

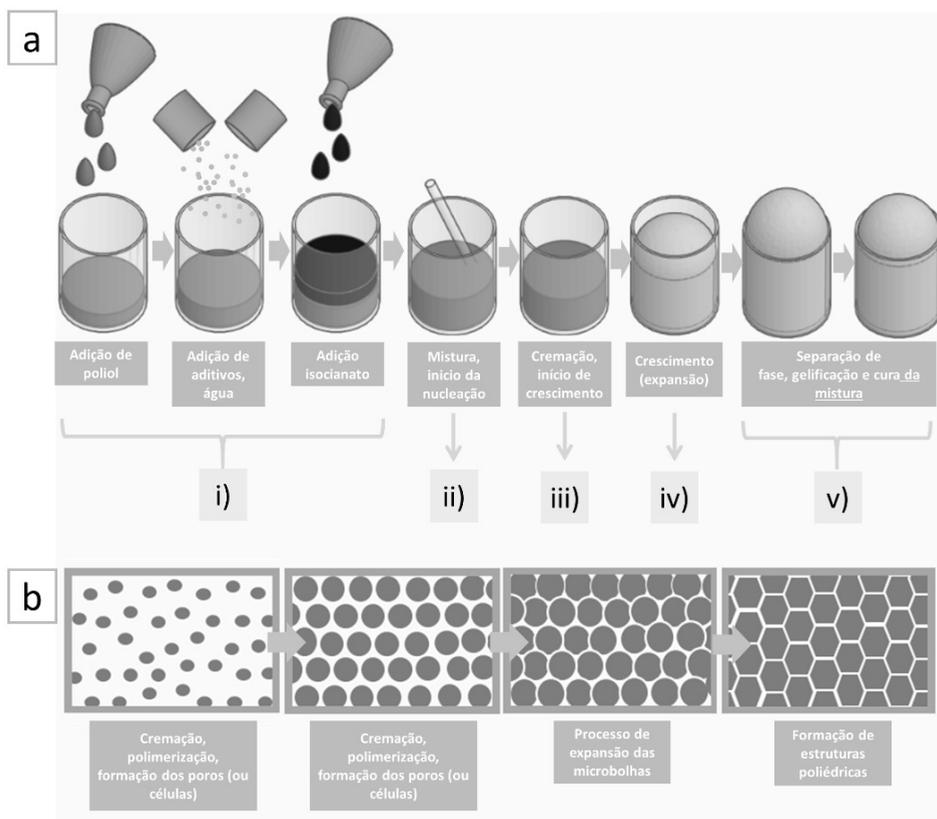


Figura 12: Representação ilustrativa do processo de formação de espumas de PU e sua relação com a morfologia das células formadas, desde a mistura de componentes até o processo final de expansão das células.

2.2. Isocianatos

2.2.1. Desenvolvimento dos isocianatos

A indústria de poliuretano é baseada na química do isocianato, conforme já comentado anteriormente, que é um grupo funcional orgânico capaz de uma ampla gama de reações químicas. Esses compostos são altamente reativos e inicialmente apresentam-se em baixa massa molar, sendo di ou polifuncionais, ou seja, possuem dois ou mais grupos $-NCO$ por molécula, e podem ainda ser de natureza alifática, cicloalifática, policíclica, aromática ou heterocíclica.

A primeira rota sintética para a preparação dos isocianatos foi relatada em 1848, por Charles Adolphe Würtz, que demonstrou a preparação de monoisocianatos e a formação de uretanos e ligações de ureia substituídas pela reação do grupo isocianato com um álcool primário e uma amina secundária, respectivamente (Gum et al., 1993; Hentschel, 1884; Saunders and Slocombe, 1948). A Equação 1 representa o esquema do isocianato sintetizado por Wurtz, em 1848, pela reação de dietil sulfato e cianeto de potássio (Gabriel et al., 2014):



Posteriormente, Jacob D. Hofmann, Carl E. Curtius e Carl Hentschel abordaram uma síntese alternativa utilizando a metodologia de amina-fosgênio utilizando diferentes tipos de reagentes (Hentschel, 1884). Pela reação de Hofmann, reação de Schmidt, rearranjo de Curtius e rearranjo de Lossen, isocianatos podem ser obtidos como produtos através de migrações nucleofílicas de um carbono para um centro de nitrogênio deficiente de elétrons, assim como ilustrado na Figura 13 (Shioiri, 1991).

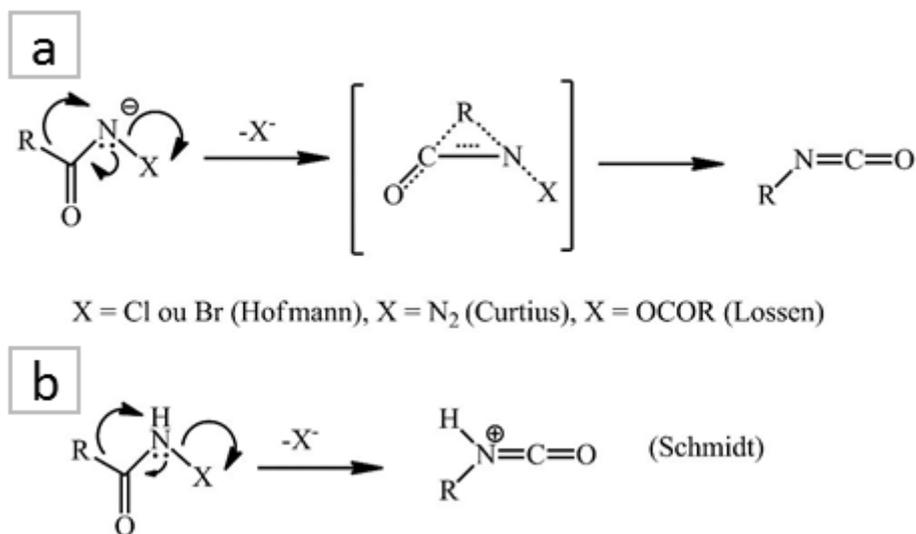


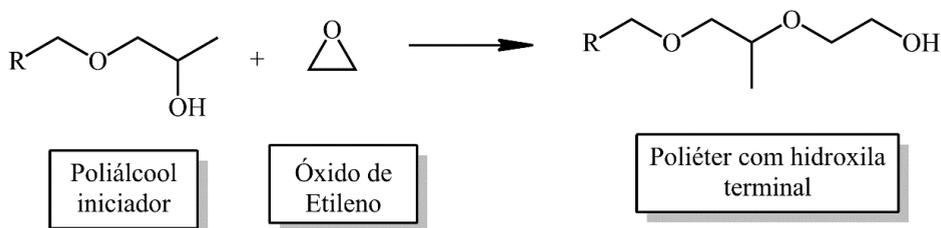
Figura 13: Ilustração das diferentes possibilidades de metodologias de preparação dos isocianatos, ressaltando as migrações de um carbono nucleófilo para um centro de nitrogênio deficiente de elétrons de acordo com reação de Hofmann, rearranjo de Curtius, rearranjo de Lossen e b) reação de Schmidt.

2.3.3. Tipos de polióis mais utilizados

A classe de polióis mais utilizada é a de elevada massa molar, sendo esta dominante no mercado e principalmente composta por poliéteres e poliésteres. Os polióis poliéteres (PEP) são utilizados em mais de 90% das formulações de poliuretanos comerciais, consistindo em grupos ésteres e hidroxílicos. Essa classe de polióis resulta em espumas e elastômeros de elevada qualidade.

Os PEPs são produtos da reação de uma molécula iniciadora simples, como água (funcionalidade (func=2), etilenoglicol (func=2), glicerina (func=2), propilenoglicol, pentaeritritol, sacarose, trimetilolpropano (func=3), etileno diamina (func=4), sorbitol (func=6) ou sacarose (func=8), e um éter cíclico (iniciador), como óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO), misturas de EO e PO, ou tetra-hidrofurano (THF), conforme ilustrado na Figura 32-a, que apresenta uma reação entre um iniciador, podendo este ser um poliálcool ou uma amina, e um óxido de alquilenos, resultando em uma hidroxila terminal. No entanto, a funcionalidade do poliéter resultante depende da funcionalidade do iniciador escolhido, podendo ser um diol, triol ou poliálcool (Figura 32-b). Além disso, pode ser necessária a adição de um catalisador básico para iniciar a abertura do anel do óxido, acelerando a formação do poliálcool poliéter.

a)



b)

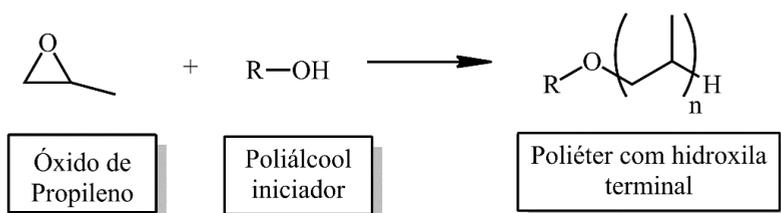


Figura 32: Representação dos PEPs: a) uma reação entre um iniciador e um óxido de alquilenos para preparar poliéter poliálcool com uma hidroxila terminal e b) demonstração da dependência da funcionalidade do poliálcool a partir do poliálcool e óxido utilizado.

Espumas Poliuretanas

Os PEPs utilizados em espumas flexíveis de PU são normalmente trifuncionais, obtidos a partir de óxido de propileno e glicerina, contendo hidroxilas secundárias, número de -OH entre 40 e 56 mg KOH g⁻¹, reatividade média, massa molar entre 3000-4000 e viscosidade entre 450 e 550 m Pa s⁻¹. Considerando-se os outros iniciadores, tem-se que o uso de polipropileno glicol e óxido de propileno resultam em massa molar de ~2000, número de hidroxilas similar ao óxido de propileno e glicerina, com funcionalidade média de 2 e viscosidade entre 250 e 350 m Pa s⁻¹. Já no caso de espumas rígidas, pode-se citar o uso de trimetilolpropano e óxido de propileno, resultando em massa molar de 400, número de -OH de ~440 mg KOH g⁻¹, funcionalidade média de ~7 e viscosidade entre 600 e 700 m Pa s⁻¹.

Os PEP dominam o mercado geral de polióis e estima-se que continuará em crescimento até 2024. A alta demanda por esses PEP tem sido uma tendência pelo aumento de aplicações em indústrias de construção e automotiva nos países em desenvolvimento da região Ásia-Pacífico (APAC), América do Sul e Oriente Médio e África, impulsionando o mercado. Um recente desenvolvimento que mostra a expansão do mercado dos PEPs em janeiro de 2019, ocorreu com o Wanhua Chemical Group, o qual assinou um novo acordo com a Brenntag Specialties, Inc., parte do Grupo Brenntag, para distribuição de isocianatos aromáticos, PEPs, aditivos de revestimento e dispersões de poliuretano nos Estados Unidos (Markets, 2019). O consumo na América Latina de PEPs gira em torno de 300 mil toneladas, sendo 72% para aplicações em estofados, 31% na indústria automotiva, 10,5% para isolamento térmico, 2,3% em elastômeros e 1,3% em adesivos (Vilar, 1998).

Mercado global de PEPs teve uma previsão de alcançar US\$ 17,3 bilhões de faturamento no ano de 2027, mas devido à crise do COVID-19, tal valor teve de ser ajustado para US\$ 17 bilhões (uma queda de 1,73%), sendo que somente ano de 2020 teve um faturamento de aproximadamente US\$ 12 bilhões. Os principais produtores de PEPs, que competem entre si no mercado mundial, são: BASF SE, China Petroleum & Chemical Corporation (SINOPEC), Covestro AG, DowDuPont, Inc., Huntsman Corporation, Royal Dutch Shell PLC e Solvay AS (ReportLinker, 2020).

De acordo com Touchet e Cosgriff-Hernandez, os tipos mais comuns de poliéteres polióis são poli(tetrametileno) glicol, poli(óxido de propileno) e poli(etileno) glicol (Touchet and Cosgriff-Hernandez, 2016). O teor de óxido presente na espuma varia entre 5 a 15%, sendo este responsável pela hidroflicidade do produto final, também atuando na reticulação da espuma final. O PEP altamente

ramificado resulta em PU rígido com boa resistência ao calor e química, enquanto o PEP menos ramificado fornece flexibilidade (em baixa temperatura) e baixa resistência química a espuma (Gama et al., 2018; Sharmin and Zafar, 2012). A Tabela 8 apresenta os principais tipos de poliéter polióis disponíveis comercialmente (Vilar, 1998).

Tabela 8: Lista de tipos de PEP comerciais (nome, função e fornecedores).

Tipos de poliéter poliól	Função	Fornecedores
Polipropilenos Glicóis (PPG)	Obtenção de PU em geral	<ul style="list-style-type: none"> • Shanghai King Chemicals Co., Ltd. • Hebei Simel Import & Export Trading Co., Ltd. • Inner Mongolia Junsai Chemicals Co., Ltd. • Huntsman Química do Brasil Ltda – Polyurethanes • Kuraray South America Ltda. • Shenzhen Zhuangzhi Technology Co., Ltd. • Raoyang Pure Long New Material Co., Ltd. • Hebei Addtie Biological Technology Co., Ltd. • JINKUNG INDUSTRIAL (SHANDONG) CORPORATION • Eps Industry Engineering Co., Ltd. • Ningbo Weihongxin Polyurethane Co., Ltd. • Inner Mongolia Pulisi Chemical Co., Ltd. • Shijiazhuang Xinlongwei Chemical Co., Ltd. • Zhongshan BASD Chemical Technology Co., Ltd. • UneQuim, Marketplace de produtos químicos • Dow Co., Ltd.
Copolímeros de poli(óxidos de propileno/etileno) glicóis	Obtenção de PU em geral	
Poli(óxido de tetrametileno) glicol (PTMEG ou PTHF)	Fibras e elastômeros de PU de alto desempenho	

Espumas Poliuretanas

Polióis poliméricos	Espumas flexíveis de alta resiliência (HR)	<ul style="list-style-type: none"> • Purcom Química Ltda. • Univar Solutions
---------------------	--	--

Poliéteres são menos viscosos do que poliésteres, o que facilita o processamento de espumas de PU e resulta também em espumas mais resilientes e macias, desejável para colchões e assentos, por exemplo. Além disso, apresentam maior estabilidade à hidrólise e atividade biológica contra microrganismos. PUs preparados com poliéter polioliol apresentam elevada capacidade de adsorção de moléculas livres altamente polarizadas, como compostos aromáticos e ditizonatos metálicos, iodo, FeCl_4 , AuCl_4 , entre outros, o que classifica esses materiais como potencial aplicação em águas contaminadas. Outras aplicações envolvem colchões e estofados, isolamento térmico, adesivos, elastômeros, aplicações automotivas, revestimentos e selantes.

A segunda classe mais consumida é a dos polióis poliésteres (PES), que foram os primeiros a serem utilizados devido a sua facilidade de processo e estabilidade hidrolítica. No entanto, atualmente não menos utilizados do que os polióis poliéteres por causa de seu maior custo, menor resistência à hidrólise, maior rigidez e menor funcionalidade. A reação de esterificação pode ocorrer por meio de estruturas que apresentem grupos carboxílicos e álcoois, sendo possível reações de auto-esterificação quando a molécula apresenta ambos os grupos. A produção de ésteres é por meio da reação entre ácido dicarboxílicos e glicóis, conforme representado na Figura 33, que apresentam os grupos reativos mais acessíveis e onde a cadeia orgânica pode ser alterada de modo a obter diferentes compostos.

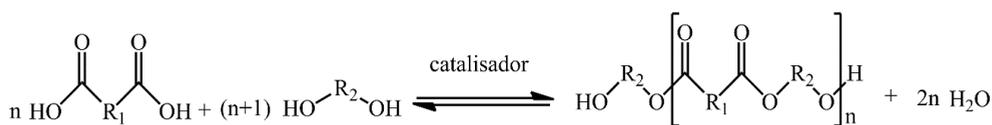


Figura 33: Reação de esterificação entre ácido dicarboxílico e glicol com formação de um poliéster.

Atualmente, diversas sínteses são utilizadas para preparar poliéster polióis, sendo que as reações convencionais são policondensação, transesterificação e polimerização por abertura de anel (ROP). A reação de policondensação entre ácidos dicarboxílicos e glicóis é uma reação de equilíbrio, sendo que esse equilíbrio é deslocado para a formação de polióis de poliéster pela eliminação contínua de água do sistema de reação (Figura 33). Usualmente, utiliza-se um excesso de glicol, visando gerar os grupos hidroxilas terminais. Além disso, visando obter

boas taxas de conversão dos reagentes em polioliol, são empregados catalisadores específicos, como ácido p-toluenossulfônico, zinco (acetato de zinco), compostos de estanho, antimônio, manganês (acetato de manganês), titânio (tetrabutiltitanato) ou compostos de chumbo, além de catalisadores enzimáticos (lipases).

A segunda rota sintética mais comum é a reação de transesterificação entre ésteres dimetílicos de ácidos dicarboxílicos ou dibásicos (adipato de dimetila, tereftalato de dimetila, carbonato de dimetila ou mesmo tereftalato de polietileno) e glicóis (Figura 34).



Figura 34: Reação de transesterificação entre um éster dimetílico e glicol e formação de poliéster.

Visando a obtenção de espumas de PU, os reagentes típicos empregados na síntese são: ácido adípico, anidrido ftálico e glicol como trimetilolpropano (Furtwengler and Avérous, 2018; Ionescu, 2016; Smith, 1963). A variação dos reagentes e suas concentrações influenciam nas propriedades finais das espumas poliuretanas, sendo que em espumas flexíveis, os polióis são compostos de ácido adípico, trimetilol propano e dietileno glicol, resultando em massa molar em torno de 2400 Da, teor de OH de 57-63 mg KOH g⁻¹ e funcionalidade média de 1,1 a 2,7. Já espumas rígidas são preparadas por ácido adípico, ácido oleico, ácido ftálico e trimetilol propano, gerando PU de massa molar em torno de 930 Da, teor de OH de 350-390 mg KOH g⁻¹ e funcionalidade média de 6,2 a 6,6.

Os PES possuem uma estrutura cristalina mais bem definida em comparação aos poliésteres polioliol devido as forças secundárias superiores entre as cadeias de poliéster. Assim, as espumas normalmente possuem maior estabilidade a solventes, óleo e oxigênio, e resistência mecânica superior, porém elevada sensibilidade à hidrólise. Dentre os segmentos mais importantes nos quais PES estão inseridos, tem-se seu uso na indústria de calçados, para laminados têxteis e revestimentos. As espumas preparadas com PES são importantes, pois possuem estrutura celular regular e tamanho de célula homogênea, maior resistência ao fluxo de ar (absorção acústica), maior histerese e menor estabilidade, absorção de choque e taxa de oxidação mais lenta. Além disso, devido à alta viscosidade do polioliol poliéster, este facilita a estabilização da espuma em crescimento, além de ser altamente reativo, permitindo o uso de catalisadores menos tóxicos, como aminas terciárias (Patente US4758605A).

Espumas Poliuretanas

O primeiro produto utilizado foi o poli(tetrametileno éter) glicol, introduzido no mercado pela DuPont em 1956, sendo previamente patenteado em 1955. Em 1957, a BASF e a Dow Chemical produziram polialceno glicóis. Com a transição das espumas flexíveis de PU (1960) para espumas rígidas de PU (espumas de poliisocianurato-1967), houve o surgimento dos polióis poliéteres, acima descritos, e expansão do seu uso (Sharmin and Zafar, 2012). A síntese do PES foi primeiramente estudada por Carothers em 1929, sendo avaliado o fenômeno de policondensação. Carothers observou que a esterificação é uma reação reversível e sem a ocorrência de reações secundárias, e com condições brandas de reações, sendo favorável para aplicações industriais.

Mesmo estando como segundo maior uso, a capacidade de produção de PES em 2010 foi estimada em cerca de 1,2 milhões de libras, com a Europa Ocidental, América do Norte, Indonésia e China representando os maiores produtores (Szycher, 2013). A Tabela 9 apresenta os principais PES comerciais e seus fornecedores.

Tabela 9: Lista de tipos de PES comerciais (nome, função e fornecedores) (Vilar, 1998).

Tipos de poliéster poliol	Função	Fornecedores de PES
alifáticos (poliadipatos)	Obtenção de PUs flexíveis e elastômeros de PU	<ul style="list-style-type: none">• Kuraray South America Ltda.• Univar Solutions• Borsod (Shandong) International Trade Co., Ltd.• Shanghai Hecheng Polymer Technology Co., Ltd.• Anhui Zhicheng Industrial Co., Ltd.
aromáticos de baixa massa molar	Obtenção de PU rígidos (PUR) e polisocianurato (PIR) resistentes ao fogo, e em revestimentos e adesivos duros e de alto desempenho	
policarbonatos	Obtenção de couro artificial, elastômeros termoplásticos (TPUs), fibras, adesivos, embalagens, revestimentos e outras aplicações de alto desempenho.	

policaprolactonas	Obtenção de poliuretanos termoplásticos (TPU) e PUs de alta resistência, modificação de resinas, tintas, adesivos, calçados e peças ortopédicas.	<ul style="list-style-type: none"> • Liming Research & Design Institute of Chemical Industry Co., Ltd. • Hebei Addtie Biologicai Technology Co., Ltd. • Anhui Eapearl Chemical Co., Ltd. • Eps Industry Engineering Co., Ltd.
-------------------	--	---

2.3.4. Reatividade e toxicidade

As preocupações ambientais acerca do uso excessivo de petróleo, além do seu caráter não renovável e não biodegradável, estão associadas as tendências políticas e institucionais globais em direção aos princípios do desenvolvimento sustentável e impulsionam a indústria química a ser um setor mais ambientalmente amigável por meio do uso de recursos renováveis para sintetizar produtos químicos. Assim, com as crescentes políticas de incentivo a substituição de matérias primas, houve, de 1980 em diante, uma tendência de utilizar materiais renováveis para reduzir impactos ambientais, como emissão de gases de efeito estufa, geração de efluentes tóxicos, ou acidificação do meio ambiente (Desroches et al., 2012). Além disso, a dependência de fontes não renováveis, como o petróleo, relaciona-se com as contínuas flutuações do preço do petróleo, o medo da exaustão do petróleo bruto global em um futuro próximo e as preocupações com as mudanças climáticas globais (Ghasemlou et al., 2019).

O poliuretano é, conforme já apresentado anteriormente, sintetizado pela reação entre grupos hidroxila de polióis com poliisocianatos. Enquanto já são produzidos diisocianatos alifáticos a partir de ácidos graxos dimerizados de origens renováveis como substitutos para os derivados de petróleo, estes poliuretanos formados só são utilizados como revestimentos, não sendo adequados para o desenvolvimento de espumas (Sawpan, 2018). Porém, os isocianatos ainda são considerados como um grave problema socioambiental, visto que não há um substituto a partir de recursos renováveis que possa ser aplicado para as mais diversas formas de PUs, como espumas, os polióis já passaram pela época de substituição de matérias primas.

Atualmente, verifica-se que as abordagens ambientalmente amigáveis são amplamente utilizadas e tem sido uma tendência, uma vez que a química do poliuretano é ampla e permite a substituição de matérias primas. Nesse contexto,

Capítulo 3

3.1. Propriedades gerais dos poliuretanos

O poliuretano (PU) é um dos produtos poliméricos mais utilizados no mundo, englobando aplicações estruturais e não estruturais, na forma de elastômeros fundíveis, espumas rígidas e flexíveis, revestimentos de superfícies suscetíveis à degradação, fibras e tecidos, isolamento termo-acústico, adsorção, adesivos, selantes e termoplásticos. Este material é promissor e versátil devido à sua morfologia atraente e propriedades mecânicas adequadas para uma ampla gama de aplicações, possibilitadas pela capacidade de alterar sua microestrutura. Dentre as suas propriedades de destaque, tem-se, adicionalmente as propriedades de flexibilidade e de amortecimento, resistência ao impacto e abrasão, resistência a intempéries, estabilidade térmica, resistência à água e a produtos químicos, entre outras (Somarathna et al., 2018).

De uma maneira geral, as propriedades dos materiais poliuretanos dependem das proporções e estruturas químicas dos reagentes, tipo de catalisador da reação, massa molar dos isocianatos, quantidades de hidroxilas do polioliol e do NCO no pré-polímero, presença de aditivos, entre outros (Parcheta et al., 2020). Tais fatores afetam a existência e porcentagem de componentes rígidos ou flexíveis que separam as espumas de PU entre rígidas e elastoméricas (Ciecierska et al., 2016). Também devem se levar em conta as condições de preparo do material, o tempo e modo de mistura, temperatura ambiente, entre outros. A seguir, abordaremos as diferentes propriedades dos poliuretanos divididos em propriedades mecânicas, morfológicas, térmicas, físico-químicas, elétricas e biomédicas.

Espumas Poliuretanas

3.1.1. Propriedades mecânicas

As espumas de PU são consideradas materiais versáteis devido às diferentes morfologias e microestruturas possíveis de serem alcançadas, o que pode influenciar nas propriedades mecânicas, como rigidez ou elasticidade, flexibilidade, amortecimento, e resistência ao impacto. Estas espumas têm como base um copolímero composto de segmentos rígidos e flexíveis que são variados de acordo com a proporção de pré-polímero e polioliol e também das condições de síntese, conforme abordado nos capítulos anteriores. Além disso, os aditivos também podem ser acrescentados para alterar as propriedades das espumas, buscando atingir os diversos requisitos de aplicações, podendo ser empregados plastificantes, extensores de cadeia, estabilizadores, agentes de enchimento ou agentes de reforço (Somarathna et al., 2018). Em espumas de PU, as propriedades mecânicas são governadas pela densidade e porosidade do material, tipo e grau de reticulação e composição química do polioliol e do pré-polímero (Mane et al., 2017). Park e colaboradores, em seu trabalho, descreveram que o aumento do índice de isocianato aumenta as propriedades mecânicas, como resistência à compressão, e diminui a densidade da espuma (Park et al., 2013). Isso porque os isocianatos como MDI e TDI possuem um anel aromático, sendo este um grupo químico que apresenta elevada rigidez, ou seja, pouco flexível, o que confere rigidez à espuma final.

Alves et al., (2021) ao estudar eficiência de sorção do poliuretano derivado do óleo de mamona para sorção de óleo diesel S10 e S500 verificaram que a densidade da espuma foi influenciada diretamente pela proporção equimolar de polioliol e isocianato (Tabela 12), resultando em materiais com tamanhos de poros diferentes.

Tabela 12: Efeito da proporção de isocianato e polioliol na densidade e porosidade de poliuretanos.

Amostras	Densidade ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Porosidade (%)
$PU_{A(1:0,3)}$	$93 \pm 1,4$	160
$PU_{B(1:0,5)}$	$55 \pm 2,4$	145
$PU_{C(1:1)}$	$39 \pm 1,8$	68
$PU_{D(1:1,5)}$	$45 \pm 4,6$	46
$PU_{E(1:2)}$	$72 \pm 3,0$	38

Além disso, a mudança da estrutura da célula (aberta ou fechada) também é fator relevante, uma vez que em células abertas, os poros são interconectados, resultando em alta flexibilidade, baixa densidade, baixa compressão, boas

propriedades de absorção de som e alta resiliência (aparência de esponja). Já em espumas com célula fechada, os poros não estão interconectados e, geralmente, têm estabilidade dimensional comparativa, propriedades de compressão mais altas e menor absorção de umidade. A mudança da estrutura da célula pode ser alterada com modificações de agentes expansores ou outras mudanças na composição do pré-polímero ou polioli.

O principal ensaio para a caracterização das propriedades mecânicas de espumas de PU é o ensaio de compressão, cujo comportamento usual de tensão-deformação é representado na Figura 45. Conforme pode ser observado, a curva apresenta três regiões típicas: uma região elástica, um platô e uma região de densificação. Na primeira região há um aumento constante da tensão, ou seja, há uma certa proporção entre a carga submetida no corpo de prova e a deformação da amostra, de modo que a inclinação da curva permite obter o módulo Young, ou módulo de elasticidade, da espuma. No entanto, essa condição é obtida apenas para baixas deformações, quando se observa uma linearidade na curva obtida. Já na segunda fase, conforme a carga aumenta, a tensão nas paredes das células da espuma ultrapassa o limite que estas suportam, promovendo o seu colapso. Com isso, a espuma se deforma consideravelmente, mesmo sem um aumento significativo da tensão aplicada. Após essa etapa, um aumento adicional na carga aplicada promove a densificação das células colapsadas da amostra, onde observa-se um elevado aumento da tensão associado a uma baixa deformação (Mane et al., 2017).

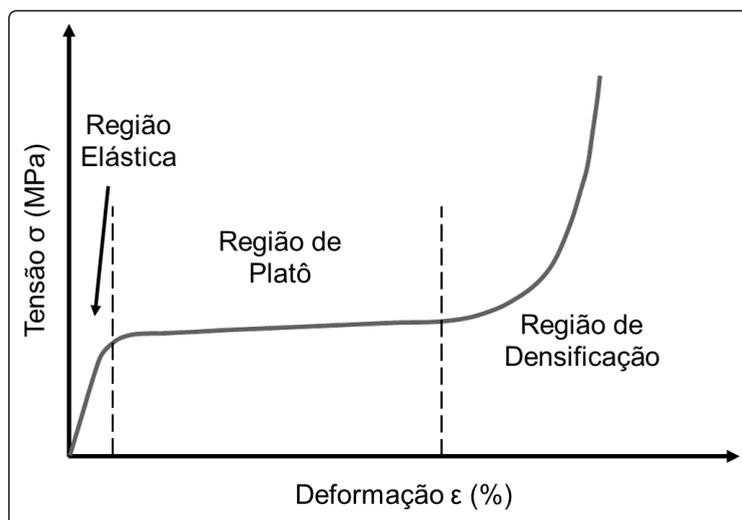


Figura 45: Curva representativa de tensão x deformação para espumas de poliuretano em regime de compressão, com destaque para as três regiões presentes na curva: elástica, platô e densificação.

Espumas Poliuretanas

A caracterização de materiais celulares, como as espumas, sob condições de carga compressiva tem sido utilizada para investigar as propriedades elásticas, modos de falha e modelagem constitutiva por vários pesquisadores (Jeong et al., 2012; Kim et al., 2019; Linul and Marsavina, 2015; Pichon et al., 2010; Sherwood and Frost, 1992). Linul e colaboradores investigaram a influência das propriedades mecânicas de espumas de PU com células fechadas sob compressão dinâmica, considerando densidade, orientação das células da espuma e temperatura do ensaio (Linul et al., 2013). Os autores reportaram que o módulo de Young, a tensão de escoamento e os valores de tensão de platô aumentam com o aumento da densidade de reticulação. Os resultados mostram também um pequeno aumento no módulo de elasticidade quando aplicada uma tensão na direção de crescimento das células da espuma quando comparado à aplicação da carga na direção perpendicular com a direção de crescimento das células. Além disso, um dos efeitos mais significativos das propriedades mecânicas na compressão dinâmica das espumas foi a densidade.

A partir da densidade, tem-se uma das características mais importantes de espumas de PU, a fração de vazios, caracterizada pela densidade relativa (ρ_f/ρ_s), definida como a razão entre a densidade da espuma (ρ_f) e a do material de que a espuma (ρ_s) é constituída. Em espumas com baixa densidade relativa ($\rho_f/\rho_s < 0,4$), as propriedades mecânicas podem estar relacionadas à densidade relativa de acordo com uma lei de potência da forma (Gibson, 2003), conforme Equação 3.

$$\text{Equação 3:} \quad \frac{P_f}{P_s} = C \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^n$$

Em que P é a propriedade mecânica de interesse, ρ é a densidade, os parâmetros C e n dependem da propriedade de interesse e das particularidades da espuma, como microestrutura e modo de deformação, e os subscritos s e f referenciam o material sólido totalmente denso e a espuma, respectivamente. O expoente n normalmente varia entre 1 e 2 para os módulos elásticos. Um valor de $n = 2$ corresponde a um modo de deformação dominado por flexão, típico em espumas de células abertas sem paredes celulares. Um valor de $n = 1$ corresponde à deformação dominada por estiramento, como pode ocorrer em uma rede com membros orientados na direção de carregamento. Os valores intermediários de n são típicos em espumas de células fechadas, que sofrem tanto alongamento quanto flexão (Hamilton et al., 2013).

Ensaio de compressão com baixa velocidade (quase-estáticos) foram re-

alizados por Tu e colaboradores, e verificaram que as propriedades mecânicas das espumas de PU são dependentes da direção em que a força do teste é aplicada, e isso decorre da anisotropia microestrutural do material (Tu et al., 2001). Chen e coautores realizaram uma série de ensaios de compressão dinâmico em espuma rígida de PU de várias densidades, utilizando taxas de deformações entre 1000–5000 s⁻¹ e uma barra de pressão Hopkinson dividida (barras incidente e transmissora) (SHPB) (Chen et al., 2002) 154, 299, and 445 kg/m³. Singh e colaboradores investigaram as propriedades não lineares e viscoelásticas de espumas flexíveis de poliuretanos (Singh et al., 2003). Os autores apresentaram uma análise da resposta em estado estacionário de um modelo não linear para os sistemas estudados, usando simulações com valores realistas de parâmetros de ensaio. Os resultados das simulações indicaram que a medição da resposta em uma faixa de frequência oscilatória maior (de modo que a influência dos outros harmônicos também sejam observadas) ajuda na estimativa dos parâmetros de viscoelasticidade kernel, assim como a inclusão de resultados em uma resolução de frequência muito mais alta. Os autores discutiram, em seu trabalho, a influência de parâmetros como *range* de frequência e amplitude em sistemas de compressão e propriedades reológicas. Um atributo importante para as propriedades mecânicas dos materiais celulares, como espumas de PU, é a forma e a orientação das células. As células das espumas tendem a ser alongadas na direção da formação da espuma (também referida como a direção de subida da espuma, como representada na Figura 46-a), porém são irregulares. Assim, modelos mecânicos baseados em uma célula unitária alongada foram desenvolvidos para se conhecer o comportamento anisotrópico (Hamilton et al., 2013). Huber e Gibson, em seu trabalho, consideraram uma célula unitária retangular (Figura 46-b) com uma razão de anisotropia, R , (Huber and Gibson, 1988), de acordo com a Equação 4.

$$\text{Equação 4:} \quad R = \frac{h}{l}$$

Em que h e l são as dimensões da célula unitária paralela e perpendicular à direção de alongamento, respectivamente. O modelo da célula retangular prevê propriedades de material isotrópicas transversalmente que podem ser calculadas com base na Equação 3, com um termo adicional associado à anisotropia, de acordo com a Equação 5.

$$\text{Equação 5:} \quad \frac{P_f}{P_s} = C \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^n f(R)$$

Espumas Poliuretanas

Em que $f(R)$ é uma função em razão da anisotropia, dependente da propriedade do material, de acordo com a Tabela 13. De acordo com esse modelo, as propriedades mecânicas aumentam na direção da espumação e diminuem em todas as outras direções, conforme a anisotropia aumenta (Huber and Gibson, 1988).

Tabela 13: Funções $f(R)$ para o módulo elástico em cada direção do material, seguindo o modelo de uma célula unitária retangular proposto por Huber e Gibson, 1988.

Propriedade	$f(R)$
E_1	R
E_2, E_3	$\frac{1}{2r} \left[1 + \left(\frac{1}{r} \right)^3 \right]$
G_{12}, G_{13}	$\frac{2}{R(R+1)}$
G_{23}	$\frac{1}{R}$

Posteriormente, Thomson propôs uma morfologia de célula de tetracaedro, que é uma representação mais próxima à estrutura observada experimentalmente (Thomson, 1887). A Figura 46-c apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma célula de espuma de poliuretano com morfologia mais tetraédrica. Além do termo R , Thomson também adicionou um termo Q referente a geometria.

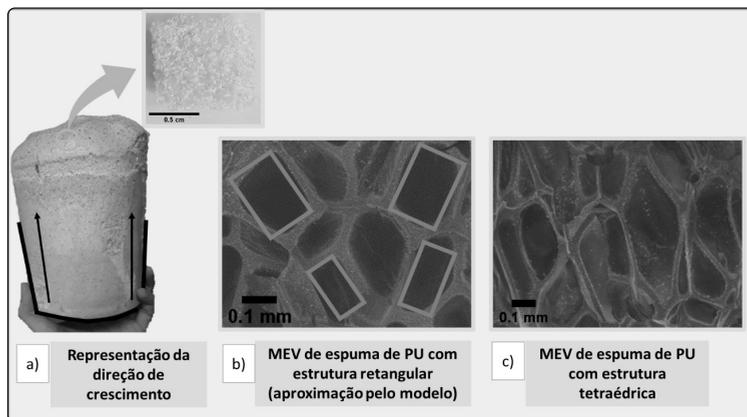


Figura 46: a) Representação da direção de subida da espuma; b) representação de uma célula retangular, considerada por Huber e Gibson (1998) em seu trabalho, utilizando como base uma fotomicroscopia de MEV; c) imagens de microscopia eletrônica de varredura de uma célula de espuma de poliuretano com morfologia mais tetraédrica.

Gibson, anos depois, propôs uma expressão simples para descrever a influência da razão de aspecto da célula, s , considerando o comportamento anisotrópico determinado por módulo de elasticidade em espumas de PU com células fechadas e geometria de célula cúbica simples (Gibson, 2003), conforme demonstrado na Equação 6.

$$\text{Equação 6: } \frac{E_{\parallel}}{E_{\perp}} = \frac{2s^2}{[1+(\frac{1}{s})^3]} + (1 - \phi) \frac{2s}{[1+(\frac{1}{s})]}$$

Em que E_{\parallel} e E_{\perp} representam o módulo de elasticidade da espuma na direção ascendente e na perpendicular, respectivamente, e ϕ é a fração mássica do material sólido localizado nas paredes das células.

Marvi-Mashhadi e colaboradores investigaram experimentalmente o efeito da anisotropia de espumas de PU nas suas propriedades mecânicas (Marvi-Mashhadi et al., 2018). Os autores testaram espumas anisotrópicas com diferentes densidades em compressão ao longo das direções ascendente e perpendicular para determinar as propriedades mecânicas. Os testes mecânicos mostraram que a anisotropia obtida pelo módulo de elasticidade e o estresse de platô aumentaram rapidamente com a anisotropia no formato da célula. Zhang e Chen, por sua vez, desenvolveram espumas flexíveis de PU utilizando um biopoliol a base de óleo de palma (Zhang and Chen, 2020). O biopoliol resultou em uma espuma com uma razão de poros fechados mais alta, e, conseqüentemente, aumentou a resistência a compressão. No entanto, houve uma diminuição da resistência a tração, uma vez que esse óleo enfraquece a rigidez da parede celular e piora as propriedades elásticas. Assim, tem-se que o conteúdo de poros fechados e a densidade afetam conjuntamente as propriedades mecânicas.

Li e colaboradores investigaram as propriedades mecânicas de espumas de PU de diferentes tamanhos geométricos sob compressão, visto que este parâmetro, em amostras de PU, no teste de compressão uniaxial, ainda não foi especificado, o que torna os resultados do teste menos universais (Li et al., 2020). Os autores realizaram um ensaio de compressão de acordo com a norma GB/T17671-1999, e a tensão e a deformação uniaxial foram registradas. A partir das curvas de tensão-deformação, os autores obtiveram a resistência ao escoamento (σ_1), conforme ilustrado na Figura 45, e então calcularam a energia de adsorção (E_v , J cm⁻³), um produto da resistência e da ductilidade das amostras, calculado de acordo com a Equação 7, em que ϵ_1 representa o valor da deformação quando a tensão atinge σ_1 .

Capítulo 4

4.1. Tecnologia de processamento de espumas de Poliuretano

Espumas de poliuretano podem ser preparadas por diferentes métodos de produção, resultando em blocos ou peças moldadas. Os blocos representam o maior segmento de mercado, sendo usualmente fabricados por processos contínuos ou descontínuos. O processo convencional funciona com tanques, uma cabeça misturadora, bloco de espuma, corte vertical e cura final (Figura 57).

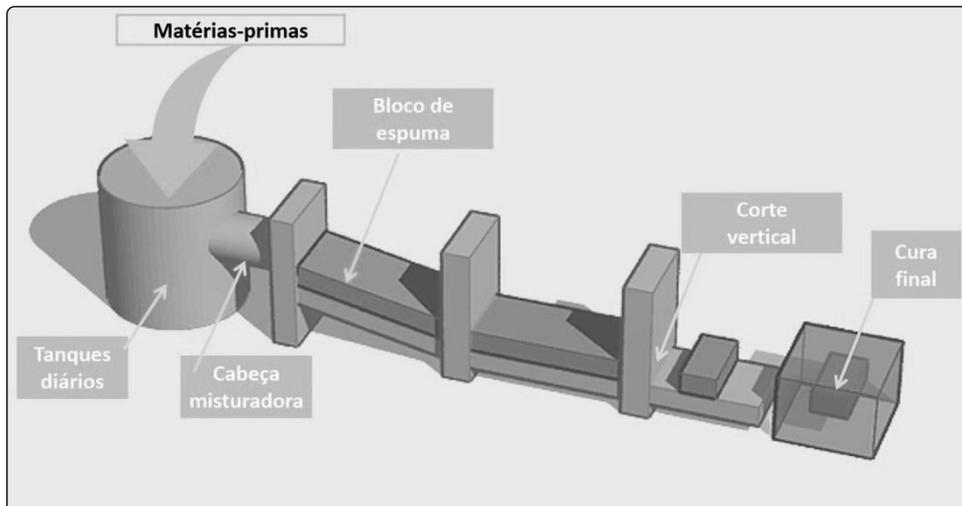


Figura 57: Representação esquemática mostrando a inserção da matéria-prima nos tanques diários que passam pela cabeça misturadora formando o bloco da espuma que é guiado até a etapa do corte vertical e posterior cura final.

Espumas Poliuretanas

O processo contínuo ocorre em etapas, sendo a primeira de armazenagem, medição e mistura, em que os polióis e isocianatos são estocados em tanques com elevada capacidade volumétrica entre 20 e 25 °C. Para que ocorra a mistura, são utilizados dosadores precisos com vazão constante. A mistura usualmente ocorre em máquinas de baixa pressão, com agitador mecânico de alto cisalhamento que opera com rotações entre 2.000 e 6.000 rpm. Nessa etapa também são adicionados aditivos, como retardantes de chama e corantes.

Esse processo tem como vantagens a produção de espumas de alta qualidade, com produção acima de 1.000 ton/ano, com elevada eficiência no processo produtivo e a produção de espumas diferentes sem a interrupção do processo. Com esse método é possível controlar o tamanho das células e a estrutura celular. No entanto, há um alto custo de implementação e a necessidade de grandes instalações e mão de obra especializada.

Os processos contínuos são subdivididos em diferentes processos. O processo contínuo convencional consiste em bombear os reagentes através da cabeça misturadora, em vazões controladas, para que ocorra a mistura e a nucleação, sob alta ou baixa pressão, e o material é então distribuído no fundo de um leito horizontal que se move continuamente. Este é uma longa esteira inclinada, com velocidade controlada, revestida por folhas de papel ou plástico. Após a mistura, obtém-se uma massa cremosa que cresce em ~2 minutos e, a seguir, é transportada até que ocorra a cura. No entanto, como limitação, verifica-se que os efeitos de arraste e resfriamento resultam em uma espuma com uma seção transversal abaulada no topo, resultando em até 20% de perdas. Nesse sentido, o processo Kennecke/Planiblock foi desenvolvido para otimizar o convencional, reduzindo as perdas para ~10%. Para tal, a espuma é coberta com papel desde o creme até o crescimento total, sendo este pressionado por placas de diferentes pesos para evitar que o topo fique abaulado (Vilar, 1998). O processo Draka/Petzetakis adicionou um filme extra entre o papel lateral e a espuma visando reduzir o atrito lateral e manter a face central com a mesma altura do centro do bloco.

Outros processos foram sendo desenvolvidos, como MaxfoamTM, inventado pela Laader Berg[®], que é um popular e neste, a cabeça misturadora é fixa, e a massa é alimentada no fundo de uma câmara. Ao se transformar em espuma, esta irá transbordar para um leito inclinado e irá expandir para baixo, minimizando efeitos de arraste e perdas laterais. Nesse processo, as células se expandem para cima e para baixo, resultando em uma espuma uniforme, com densidade regular (Berg, 2020). O processo vertifoam é considerado contínuo e vertical, em que a mistura é introduzida no fundo de uma câmara de expansão, e os blocos

de espuma crescem verticalmente. Este método possui como variáveis principais a pressão na camada, velocidade de produção desejada e formulação utilizada. Esta metodologia apresenta menores perdas e uma espuma resultante mais uniforme, permitindo a obtenção de espumas retangulares ou redondas, com boa distribuição de propriedades (GRIFFITHS and SHREEVE, 1984).

Outros processos foram posteriormente desenvolvidos, como o último, que é uma combinação dos métodos convencionais e Maxfoam em uma única máquina. A adição de CO₂ líquido, por sua vez, atua como um agente de expansão auxiliar de baixo custo e não poluente. Neste processo, o CO₂ é misturado com os reagentes sob pressão, que tende a se desprender da fase líquida e expande, tornando o material viscoso em uma espuma após seu derramamento na esteira de espumação. No entanto, usualmente são necessários ajustes na formulação, pois o CO₂ causa mudanças no processo, limitando a formação de segmentos rígidos de ureia.

A tecnologia Novaflex desenvolvida pelas empresas Hennecke e Bayer é a mais comum para espumas com baixas densidades, sendo patenteada como “*Process for foam production using dissolved under pressure carbon dioxide*” (WO1997047453A1). Esse processo se refere a produção contínua de espumas em placas de poliuretano empregando CO₂ dissolvido sob pressão como agente espumante. Inspirados por esse processo, Yang e colaboradores (2019) desenvolveram um método de obtenção de espumas de PU utilizando CO₂ supercrítico como agente de expansão, em que a formação da rede tridimensional de PU reticulado ocorre simultaneamente com a nucleação e crescimento celular. Os autores reportaram que o gás carbônico resulta em um aumento retardado da viscosidade, sendo necessário adequar os tempos de reação de cura. Além disso, é possível obter espumas microcelulares rígidas de PU com alta taxa de expansão e tamanho de célula uniforme baseado no processo utilizando CO₂ supercrítico (Yang et al., 2019).

No caso dos processos descontínuos, a mistura da massa é feita em um misturador mecânico eficiente, sendo então transferida para um recipiente maior (caixote), em que irá ocorrer um aumento da viscosidade da mistura com posterior crescimento (Figura 58). Esses processos usualmente são empregados quando a escala de produção não é muito grande, e possuem como vantagem o baixo custo, necessidade de mão de obra pouco especializada e fabricação de blocos cilíndricos e retangulares. No entanto, esse processo pode chegar a 20% de perdas, uma espuma com estrutura celular de menor qualidade e heterogênea, e menor repetibilidade nas propriedades. É possível, também, que após a mistura e transferência para o caixote, haja a aplicação de pressão de espumação, melhorando a repetibilidade dos blocos e diminuindo as perdas.

Espumas Poliuretanas

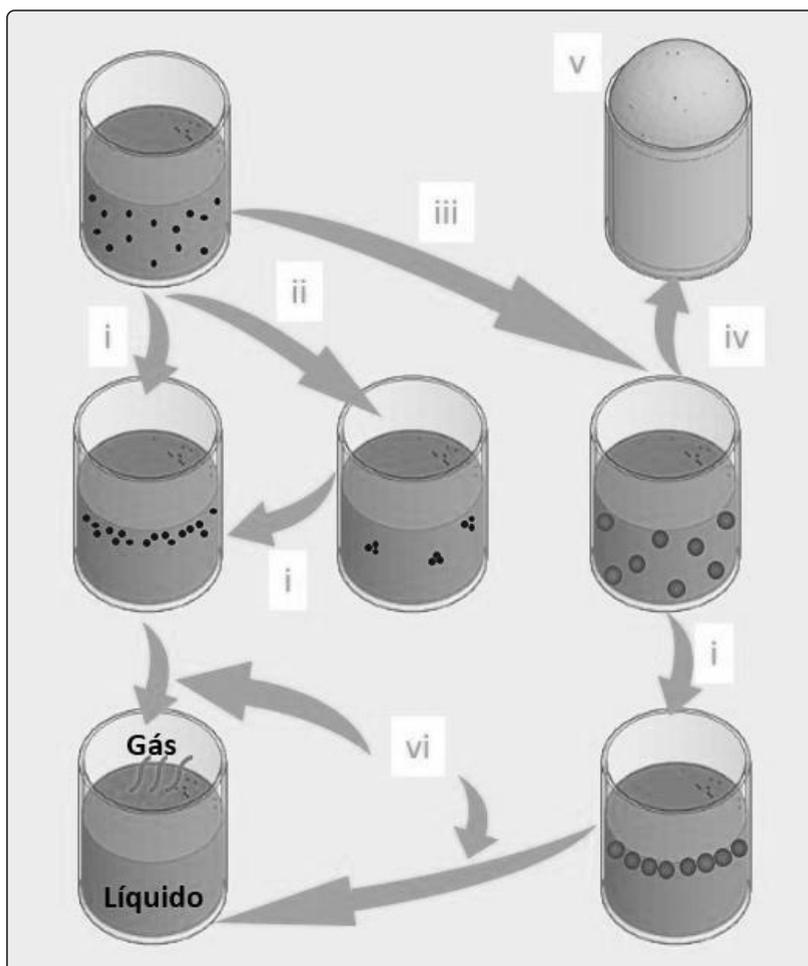


Figura 58: Representação esquemática do processo em batelada sendo i) sedimentação, ii) floculação, iii) soluto sofrendo a difusão do gás, iv) gelificação do PU, v) espuma curada e vi) coalescência.

Em escala laboratorial, a síntese mais comum é chamada *One Shot*, que ocorre em quatro etapas: dosagem e mistura dos componentes, creme, crescimento e cura. Durante a primeira etapa é preparada uma mistura de polioli e catalisador, utilizando um agitador mecânico. Em seguida, uma mistura contendo amina terciária, surfactante e água é adicionada, mantendo a agitação e gerando microbolhas de ar dentro da massa polimérica. Posteriormente, o isocianato é adicionado, e a agitação é responsável pela homogeneização e nucleação, ocorrendo entre 1 e 20 s, dependendo da reatividade do polioli e quantidade de catalisador. Após a transferência deste material para o molde, a presença de CO_2 gera o aspecto de um líquido cremoso (etapa creme), ocorrendo entre 6 e 20 s, dependendo

da reatividade do polioliol. Simultaneamente há a etapa de crescimento, com formação contínua de CO₂ e difusão do gás para as microbolhas, caracterizando a formação da espuma entre 60 e 120 s. Por fim, tem-se a etapa de cura, em que o material é retirado do molde e mantido por pelo menos 24 h em repouso, sendo que esta etapa pode ser acelerada utilizando estufas com temperaturas entre 70 e 100 °C (Serves, 2007; Thomson, 2004).

Stanzione e colaboradores prepararam espumas de poliuretano contendo celulose moída em três etapas. A primeira etapa foi uma mistura a 130 °C, 200 rpm por 15 minutos. Em seguida, uma mistura entre polioliol e celulose foi agitada a 200 rpm por 1 minuto, contendo também catalisador, surfactante de silicone e água destilada. Finalmente, MDI foi adicionado à dispersão e agitado por 15 s, resultando no crescimento da espuma em um molde cilíndrico, seguido pela cura a 40 °C por 5 h. Os autores reportaram que a adição de celulose diminuiu o tamanho médio das células, indicando que a fase adicional atua como um agente nucleante. As espumas apresentaram um comportamento mecânico semirrígido (Stanzione et al., 2020). Tiuc e colaboradores desenvolveram novos materiais compósitos absorventes de som à base de serragem e espuma de poliuretano, sendo que para a preparação, primeiramente o polioliol foi misturado com MDI na proporção 100:70. Em seguida, a serragem foi adicionada e agitada a 2.000 rpm por 12 segundos, sendo então vertida em um molde. O molde foi mantido por 3-4 h em repouso. A espuma obtida apresentou boa absorção sonora, sendo esta propriedade relacionada com a natureza e dimensão da serragem, que altera as células e gera espaços de ar presos na estrutura (Tiuc et al., 2019).

O processo de moldagem por injeção e reação (RIM) é amplamente utilizado na indústria, principalmente de automóveis, como para painéis e para-choques. Isso porque em geral os materiais injetados apresentam superfícies lisas e sem defeitos (Lee, 1980). Neste processo, dois ou mais monômeros de baixa viscosidade e de alta capacidade reacional se chocam em alta velocidade em uma câmara de mistura, sendo então injetados no interior de um molde, conforme ilustrado na Figura 59. De acordo com Lee, o processamento por RIM pode ser dividido em: medição e desempenho da máquina, mistura de impacto, enchimento do molde, cura e projeto do molde. No processo, cada etapa é avaliada individualmente, e alguns aspectos são de elevada importância, como o controle de temperatura e a agitação apropriada no cabeçote de mistura, a limpeza da camada após cada injeção, a taxa de fluxo, que pode ser ajustada pelo tamanho do bico de injeção ou pela pressão, entre outros aspectos (Lee, 1980). Já Kabakci *et al.* descrevem que o processo típico de formação de espuma ocorre por: dissolução do agente espumante,

Capítulo 5

5.1. Problemas ambientais e a sustentabilidade dos poliuretanos

Desde o surgimento dos princípios da “química verde” no final da década de 1990, um grande esforço relacionado ao aprimoramento do tratamento, síntese e descarte de substâncias químicas foi feito pelas comunidades científica e tecnológica. Essas questões têm sido voltadas para a proteção do meio ambiente e preservação de seus recursos naturais. Mundialmente, a indústria química responde por 30% da demanda total de energia industrial e 20% das emissões industriais de gases de efeito estufa, sendo que, de acordo com a OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico), as emissões de gases de efeito estufa devem aumentar 50% atingindo uma concentração de 685 partes por milhão (ppm) até 2050 (Vale et al., 2019). Visando conter a dependência de produtos derivados do petróleo e minimizar as emissões atmosféricas e acumulação de resíduos no ambiente, tecnologias inovadoras e sustentáveis têm sido investigadas no desenvolvimento de novos produtos, sendo que estas podem ser incluídas nas etapas de preparação ou após preparo, uso e descarte das espumas de poliuretano.

Considerando os reagentes químicos utilizados na síntese de poliuretanos, tanto os polióis como os isocianatos apresentam aspectos ambientalmente preocupantes, o que tem promovido a busca por alternativas sustentáveis. Um exemplo é o uso de polióis verdes e de base biológica para produção de PU, sendo que em 2021 o valor de mercado destes polióis foi estimado em 4,7 bilhões de dólares, um valor considerado alto e associado aos menores impactos em emissões atmosféricas. Empresas como Dow Chemical, BASF SE, Bayer

Espumas Poliuretanas

Material Science ou Shell Chemicals Ltd. já estão comercializando polióis de base biológica (Micromarket-Monitor, 2022). Além do uso de óleos vegetais, uma nova opção de polióis de base renovável é a biomassa lignocelulósica, material rico em grupos hidroxila que é, primeiramente, convertido em líquido por oxipropilação ou liquefação.

Nas próximas seções serão abordadas as matérias-primas renováveis para produção de poliuretanos, o processo de reciclagem empregados e os processo de degradação desses materiais que ressaltam a importância de avaliar os problemas ambientais e sustentabilidade dos poliuretanos.

5.2. Matérias-primas renováveis

O desenvolvimento de materiais poliuretanos de base renovável vêm sendo estimulado visando reduzir a dependência de produtos petroquímicos, que apresentam prejuízos consideráveis ao meio ambiente, toxicidade aos seres vivos, além de ser um material escasso, e que pode ter oscilações consideráveis de oferta, impactando no seu custo final. No capítulo 2 são ilustrados os pontos preocupantes do uso dos polióis e isocianatos classicamente empregados na produção de poliuretanos. Destacam-se os tópicos “2.1.4 Toxicidade e sua ação com organismos vivos” e “2.2.4 Reatividade e toxicidade” que apresentam informações sobre o caráter tóxico dessas matérias primas.

Dessa forma, estudos vêm sendo realizados para substituir os polióis e isocianatos empregados. No caso dos polióis, observa-se que os polióis de base biológica e caráter verde tem ganhado grande destaque como alternativa. Hayati e colaboradores desenvolveram uma metodologia simples para obtenção de um polioliol mais verde. Os autores utilizaram lignina, um biopolímero com elevada quantidade de grupos hidroxila alifáticos e aromáticos por molécula, para substituição do polioliol, utilizando poliéter polioliol para aumentar a dissolução, desagregação e dispersão da lignina. Os autores reportaram o desenvolvimento de uma espuma com desempenho mecânico superior às espumas puras, principalmente em propriedades de compressão (Hayati et al., 2018). Vale e colaboradores investigaram o uso de biopolióis sustentáveis em espumas de PU, obtidos por liquefação de casca de eucalipto e pó de cortiça catalisados por ácido. O novo polioliol desenvolvido apresentou elevado número de hidroxilas, substituindo totalmente os poliéter e poliéster dióis derivados do petróleo. As espumas desenvolvidas apresentaram alto rendimento e propriedades mecânicas melhoradas, sendo a tecnologia posteriormente transferida para a indústria cimenteira SECIL SA

(Vale et al., 2019). Nos tópicos “2.2.5 Alternativas verdes” e “2.2.6 Principais tipos de óleos vegetais utilizados em polióis e suas principais características”, do Capítulo 2, são apresentadas mais informações a respeito dos polióis verdes utilizados no desenvolvimento de PU.

De forma similar, os isocianatos também são reagentes químicos considerados tóxicos, cuja substituição tem sido investigada. Um novo tipo de espuma de poliuretano isento de isocianato foi desenvolvido, os chamados poliuretanos não isocianatos (PUNI), que apresenta melhor absorção de água, maior resistência química e menor permeabilidade, não sendo sensíveis à umidade do ambiente (Figovsky et al., 2000; Guan et al., 2011). Para a preparação dos PUNIs, reagentes como etilenodiamina, hexametilenodiamina e tris(2-aminoetil)amina têm sido empregados, além dos ciclocarbonatos, que são intermediários reativos e solventes inertes, sendo oligômeros que contém uma pluralidade de grupos ciclocarbonato terminais com alta solvência, elevada temperatura de ebulição, biodegradáveis e de baixa toxicidade (Clements, 2003). Cornille e colaboradores demonstraram que a poliadição entre carbonatos bicíclicos e diaminas é uma alternativa para a redução do uso de substâncias tóxicas, e que apresentam maior resistência química e menor permeabilidade, assim como melhor absorção de água e estabilidade térmica (Cornille et al., 2017). As espumas PUNIs também têm atraído cada vez mais atenção devido à sua melhor porosidade, absorção de água e resistência térmica e química em relação às PUs convencionais. Mais informações podem ser encontradas no tópico “2.1.5 Alternativas verdes”, do Capítulo 2. As potenciais aplicações tecnológicas desses PUs incluem revestimento resistente a produtos químicos, selantes, entre outras.

5.3. Reciclagem das espumas poliuretanas

À medida que o uso de espumas de PU aumenta, o tratamento de resíduos em fim de vida tem se tornado uma questão importante. A gestão de resíduos sólidos é geralmente regida pela Escada de Lansink (Figura 60), que determina uma hierarquia geralmente aceita de métodos para lidar com resíduos e foi a base para a hierarquia em vigor da Diretiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 19 de novembro de 2008. Esta estabelece uma ordem de prioridade na legislação e política de resíduos, sendo que algumas etapas podem ser omitidas por razões técnicas, econômicas ou ambientais.

Espumas Poliuretanas

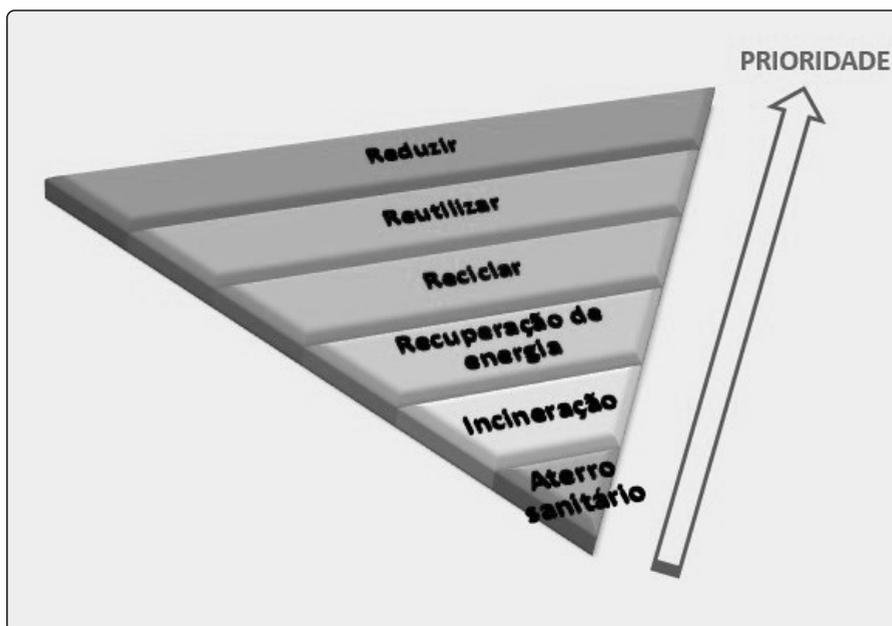


Figura 60: Ordem de prioridade na legislação e política de resíduos.

Existem diferentes métodos de disposição desses materiais, sendo principalmente aterro, incineração e reciclagem. Como consequência direta de seu sucesso comercial, uma quantidade crescente de resíduos vem sendo descartada em aterros nas últimas décadas, o que tem suscitado preocupações crescentes que refletem na aplicação de leis ambientais que exigem a destinação desses materiais para a reciclagem. A fração de PU descartada em aterros chega a quase 50% dos resíduos, sendo que, devido a sua baixa densidade, este montante ocasiona em elevados volumes descartados (referência). O problema associado a descarte em aterros se relaciona com a quantidade de ar contido nas espumas, que fornece oxigênio e pode resultar em incêndios profundos e dificuldade na contenção das chamas. Além disso, o gás liberado durante a combustão do PU é tóxico, podendo resultar em sérios problemas de saúde. A reciclagem é uma abordagem alternativa ao aterro e reconhecida como uma opção da bioeconomia para os polímeros em geral. Os processos de reciclagem podem ser classificados, de acordo com a norma ASTM D5033 (ASTM-International, 2000), em: i) reciclagem primária, que é o “processamento de sucata de produto plástico em um produto com características semelhantes às do produto original”; ii) secundária, que é “o processamento de sucata de produto plástico em um produto que possui características diferentes daquelas do produto original”; iii) terciária, que é “a produção de produtos químicos básicos ou combustíveis a partir de sucata

plástica segregada ou material plástico que faz parte de um fluxo de resíduos municipais de outra fonte”; e iv) **quaternária**, que é “a recuperação útil do conteúdo energético da sucata de plástico pelo seu uso como combustível para produzir produtos como vapor, eletricidade e assim por diante”.

Além dessa diferenciação, o processo de reciclagem dos PUs é separado em dois processos principais: reciclagem mecânica e reciclagem química. A reciclagem mecânica é um processo físico que não modifica a estrutura interna do polímero. Esses processos consistem basicamente na transformação mecânica dos resíduos em flocos, grânulos ou pós para serem utilizados na produção de novos materiais. As principais vantagens destes métodos são a sua simplicidade e baixo custo com resultados bem-sucedidos para a recuperação de poliuretano termoplástico.

5.3.1. Reciclagem física

Os principais métodos de reciclagem física do poliuretano são: i) **religação**, em que produtos moldados de PU feitos de pedaços de espuma de poliuretano flexível picado. É aplicado para produzir forro de carpete e tapetes esportivos; ii) **remoídos ou pó**, em que os resíduos são pulverizados e misturados com um dos reagentes virgens (geralmente com o polioliol até 30% em peso) para criar novos produtos de poliuretano; e iii) **moldagem por compressão**, em que os resíduos são pulverizados e depois submetidos a altas pressões e calor em um molde. Permite obter até 100 por cento de conteúdo reciclado (Isopa, 2001). No entanto, a reciclagem física não é eficiente para espumas de PU devido a sua estrutura reticulada. Para tal, é recomendada a reciclagem química, que permite a obtenção de unidades básicas de hidrocarbonetos (monômeros) que podem ser utilizados como materiais de síntese na indústria química e petroquímica.

5.3.2. Reciclagem química

Muito métodos químicos têm sido desenvolvidos para promover a reciclagem de PUs, como hidrólise (Zahedifar et al., 2021), alcoólise (Vanbergen et al., 2020), aminólise (Monie et al., 2022), fosforólise (Simón et al., 2018) e glicólise (Zahedifar et al., 2021), que se diferenciam nos reagentes e condições utilizados para promover a reciclagem dos materiais poliuretanos.

5.3.2.1. Hidrólise

O processo de hidrólise foi o primeiro a ser desenvolvido, levando em

Espumas Poliuretanas

conta a reciclagem de espumas flexíveis, sendo uma reação entre poliuretano e água que se baseia na utilização de um vapor superaquecido, com temperatura e pressão controladas. Esse processo é responsável pela quebra das ligações uretânicas, o que leva a formação de polióis, intermediários, aminas e CO_2 , conforme ilustrado na Figura 61, que após um processo de separação e purificação, podem ser reutilizados na produção de poliuretanos (Gama et al., 2018). A principal vantagem desse processo é a possibilidade de aplicação tanto para refugos de produção industrial quanto para resíduos pós-consumo (Kemonia and Piotrowska, 2020).

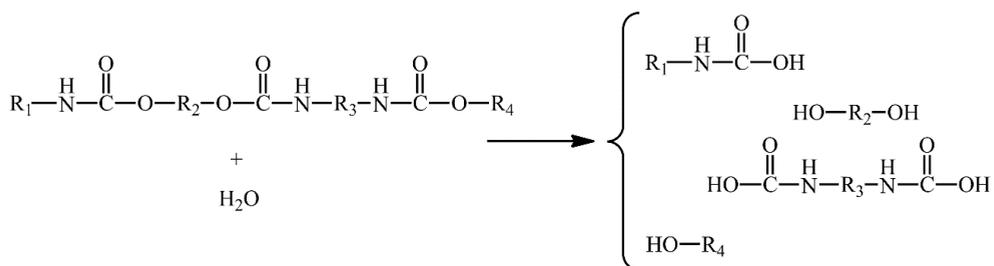


Figura 61: Processo de hidrólise de poliuretanos.

Os polióis resultantes podem ser usados como aditivos ao polioli original na produção de poliuretano ou como combustível. Além disso, intermediários de amina após tratamento com fósforo permitem a recuperação dos isocianatos de partida. O processo de hidrólise pode ser acelerado pelo uso de maiores temperaturas ou uso de catalisadores, porém também podem levar a uma redução no rendimento do polioli recuperado após o processo de hidrólise, enquanto o uso de baixas temperaturas pode produzir polióis que apresentam maior instabilidade (Campbell and Meluch, 1976). Devido a necessidade das altas temperaturas no reator ou alta pressão, esse processo é considerado de alto custo, e por essa razão, ainda não foi empregado em larga escala (Simón et al., 2018).

A hidroglicose foi então desenvolvida como uma melhoria do processo de hidrólise, que emprega condições operacionais mais brandas, utilizando hidróxido de lítio como catalisador e temperaturas de ~ 200 °C. A principal vantagem deste método é a tolerância a contaminação e heterogeneidade da matéria prima. Ainda assim, é considerado um processo de elevado custo, e por isso não é comumente utilizado (Zia et al., 2007).

5.3.2.2. Alcoólise

Um processo similar ao da hidrólise é o processo de alcoólise que ao invés de empregar água, utiliza um composto alifático com grupo álcool, conforme ilustrado na Figura 62. Esse processo também ocorre em elevadas temperaturas e sob pressão.

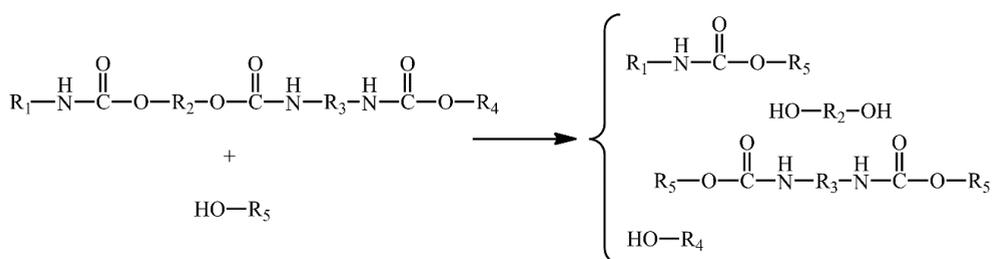


Figura 62: Ilustração da reação ocorrida no processo de alcoólise de poliuretanos.

Esse processo foi desenvolvido com o objetivo de facilitar o processo de separação dos produtos obtidos, no entanto, não se mostrou eficaz pois durante a reação ocorre formação de metanol o qual apresenta complexa separação e precisa ser evaporado (Gama et al., 2018). Por conta dessas limitações, e por apresentar um elevado custo, esse método não tem sido empregado em escala industrial.

5.3.2.3. Aminólise

O processo de aminólise também se baseia na quebra das ligações uretânicas, porém nesse caso essa quebra ocorre pelo emprego de aminas, como por exemplo dibutilamina, etanolamina, entre outros, levando a formação de polióis e ureias dissustituídas, conforme ilustrado na Figura 63. A aminólise se torna mais atrativa por se utilizar temperaturas mais brandas, da ordem de 80 a 190 °C (Simón et al., 2018).

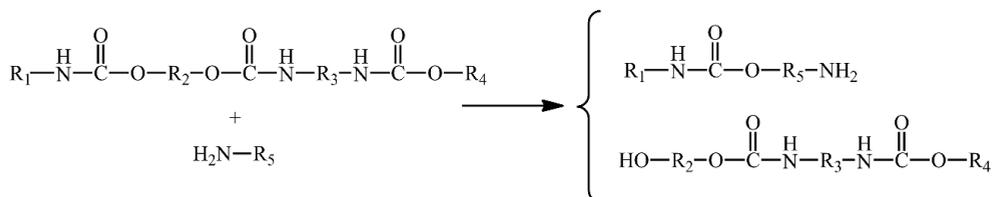


Figura 63: Ilustração da reação ocorrida no processo de aminólise de poliuretanos.

Capítulo 6

6.1. Aplicações e inovações tecnológicas

Conforme apresentado nos capítulos anteriores, as espumas de poliuretanos podem ser empregadas em diferentes áreas devido às suas propriedades e baixo custo, tornando-as historicamente atrativas para aplicações nas indústrias de construção civil e automotiva. No entanto, devido à versatilidade deste material, novas aplicações vêm sendo investigadas, sendo avaliados métodos de modificação das matérias primas empregadas, bem como a inserção de cargas funcionais que conferem novas propriedades a esses materiais. Nos tópicos a seguir são relatadas algumas aplicações e inovações tecnológicas realizadas nos anos recentes com base nos trabalhos de pesquisa da literatura para o desenvolvimento de materiais avançados e análise de relatórios de mercado visando promover novos usos dos materiais poliuretanos.

6.2. Adsorção de contaminantes em sistemas aquosos

A água é um componente essencial à vida na Terra e seus ecossistemas (Ali and Gupta, 2007). A poluição de sistemas aquáticos é um problema global e de extrema importância no século XXI. Órgãos internacionais como a Organização das Nações Unidas promovem diretrizes para garantir água limpa e potável através do 6º Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) que visa garantir água limpa e sanitização como meta até 2030 (Quinlivan et al., 2020). Os contaminantes presentes na água geralmente são decorrentes de fontes antropogênicas, como fontes industriais, agricultura e resíduos domésticos (Selvasembian et al., 2021). Mais precisamente, tais contaminantes podem ser divididos em três

Espumas Poliuretanas

diferentes tipos, como a) inorgânicos (como íons metálicos e elementos terra rara), b) orgânicos (como contaminantes fenólicos, tintas, pesticidas, herbicidas, detergentes e fármacos) e c) outros poluentes (substâncias oleosas como petróleo, diesel e óleo de cozinha; graxa, lixo radioativo) (Selvasembian et al., 2021).

Existem diversos métodos de remoção de contaminantes na água que podem ser divididos em a) métodos convencionais (como coagulação/floculação, precipitação, biodegradação, filtração por areia e adsorção), b) processos de recuperação (como extração de solvente, evaporação, oxidação, tratamento eletroquímico, separação por membrana, biorreatores de membranas, troca iônica e incineração), e c) métodos emergentes (como oxidação avançada, nanofiltragem, biosorção, uso de biomassa e adsorção) (Dubey and Bhardwaj, 2020). Cada um dos métodos apresenta vantagens e limitações que devem ser ajustadas visando a melhor eficácia do sistema empregado. Alguns dos métodos como troca iônica e tratamento eletroquímico apresentam custos elevados para implementação e manutenção. O processo de adsorção, por outro lado, é um método economicamente viável e com potencial de remoção de contaminantes solúveis quanto insolúveis, em instalações industriais, domésticas e até portáteis (Ali and Gupta, 2007).

O processo de adsorção de contaminantes ocorre na superfície de um material adsorvente. O material em meio aquoso possui uma seletividade que faz com o contaminante (adsorbato) consiga se aderir a superfície sólida do material (Ali and Gupta, 2007). Dessa forma, as características de área superficial e grupos funcionais do adsorvente influenciam diretamente o processo de remoção do contaminante. Materiais como carvão ativado, quitina, quitosana e biomassas derivadas de subprodutos/resíduos agroindustriais (Dotto and McKay, 2020) e poliuretanos são exemplos de materiais adsorventes (Selvasembian et al., 2021). Dentre estes, o poliuretano se torna atrativo por ser um material altamente poroso, de baixo custo, e que pode ser funcionalizado com a adição de fases dispersas, potencializando a retenção de contaminantes na água (Selvasembian et al., 2021). Além disso, a estrutura porosa das espumas de poliuretano através de suas células abertas e alta área superficial pode favorecer a interação com o contaminante (Barroso-Solares et al., 2020; Beneš et al., 2020; Dorraji et al., 2017; Selvasembian et al., 2021). A Figura 73 mostra o processo de adsorção usando o poliuretano como exemplo.

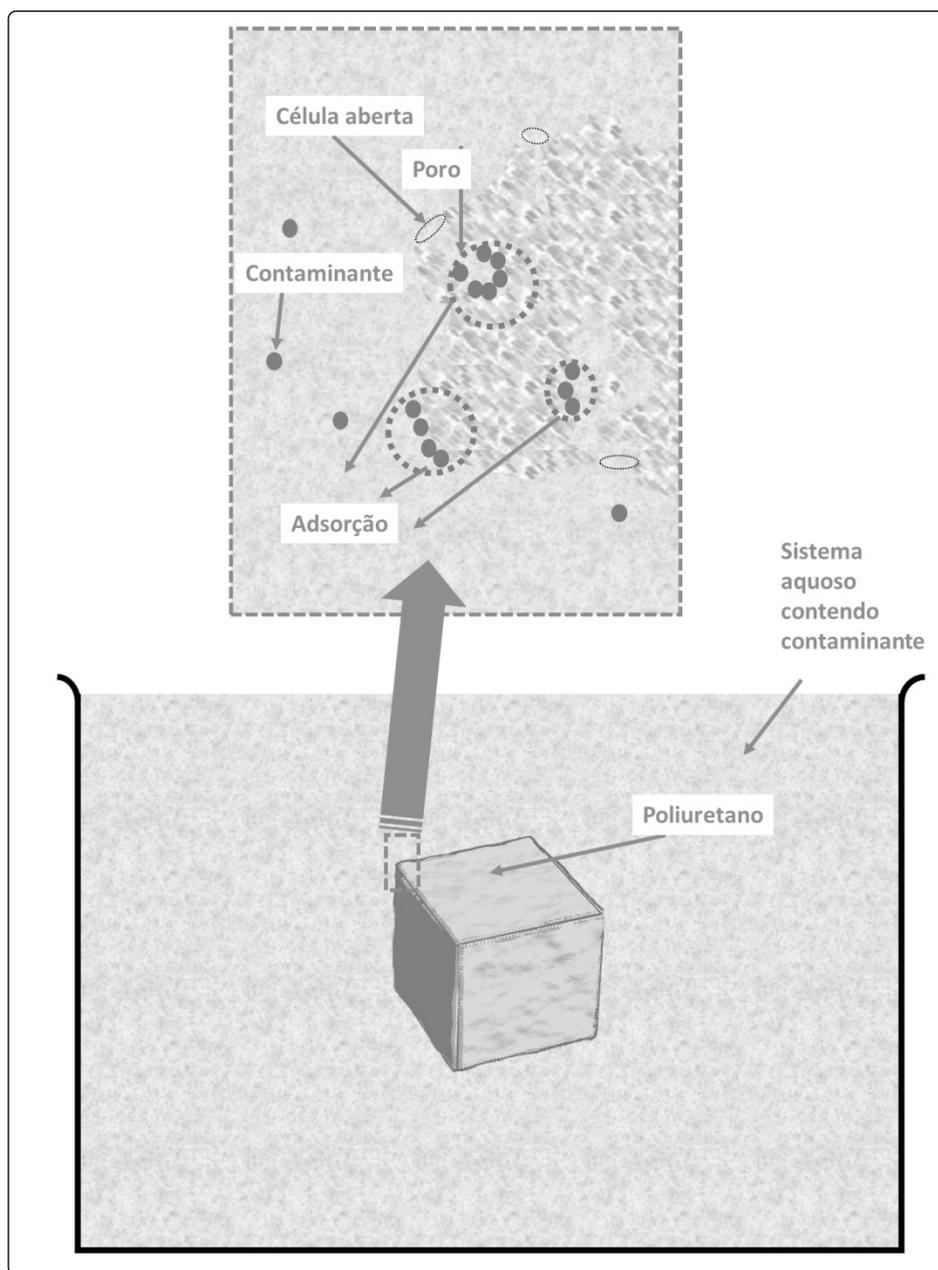


Figura 73: Processo de adsorção levando em conta um material de base de PU

A natureza oleofílica e hidrofóbica de poliuretanos é evidenciada em diversos trabalhos na literatura, mostrando uma seletividade superficial para óleos em meio à sistemas aquosos (Fang et al., 2022; Kong et al., 2018; L. Martins et al., 2021), propriedade interessante para uso em desastres ambientais

Espumas Poliuretanas

de derramamento de óleo como o que aconteceu na região Nordeste brasileira, contaminando quilômetros da região costeira, prejudicando moradores, comércio e natureza local (Câmara et al., 2021). Tal desastre ambiental inspirou uma *startup* brasileira a desenvolver um produto a base de PU reforçado com fibras naturais para adsorção de petróleo. A empresa SNatural Ambiente também é uma empresa brasileira que usa espumas de PU em estruturas de barreiras de contenção em derramamentos de óleos em diferentes meios aquosos. Essa mesma empresa comercializa os poliuretanos adsorventes de nomes a) SNBar-00 para águas em ambientes internos, b) SNBar-01 para águas paradas, c) SNBar-02 usados em águas mais turbulentas, e d) SNBar-03 indicada para uso em água do mar (salgada) (Grupo SNatural Ambiente, 2021). Nos Emirados Árabes, através da empresa Ecocoast, também são fornecidas barreiras de contenção de óleo no mar com o nome comercial Ecobarrier® (Ecocoast, 2022).

A literatura aborda diversos tipos de materiais com base de poliuretano para remoção de contaminantes. O uso do polioliol derivado de biomassa, já abordado em capítulos anteriores, acrescenta um caráter ambientalmente amigável da matriz poliuretana (Silva et al., 2022). O uso do polioliol derivado do óleo de mamona abordado no artigo de Alves e colaboradores, é um exemplo de uso de biopolioliol para aplicação de sorção de substâncias oleosas. Os autores investigaram a variação da proporção de polioliol derivado do óleo de mamona e isocianato ((1:0,3; 1:0,5; 1:1,0; 1:1,5; e 1:2,0) usados na síntese de espumas de PU para sorção de óleos diesel S10 e S500. Foi observado que a proporção 1:1 de biopolioliol:isocianato apresentou maior capacidade de sorção e maior quantidade de células abertas disponíveis na superfície para sorção (Alves et al., 2021).

Além do PU puro, a inserção de biomassa vegetal na matriz polimérica de PU pode ser uma rota sustentável de reaproveitamento de resíduos agroindustriais. Fibras naturais podem potencializar o poder de adsorção de contaminantes, aumentando a capacidade de sorção e eficiência de sorção de espumas de PU (Larissa S. Martins et al., 2020). As fibras naturais macro/micro/nanométricas além de serem usadas como adsorventes de contaminantes na literatura, podem alterar a morfologia das espumas favorecendo o acréscimo de células abertas para a aderência do contaminante, aumentando a área superficial e a interação com o meio (Sittinun et al., 2020). Quando empregadas diretamente como materiais adsorventes, as fibras naturais podem causar um problema de coleta no meio aquoso em que foram inseridas, enquanto quando incorporadas em estruturas de matriz de poliuretano ocorre um maior controle dessas partículas. Portanto, o uso de fibras em PU se mostra como uma alternativa para potencializar a adsorção de contaminantes.

A Tabela 17 demonstra alguns exemplos de compósitos de PU com polioli derivado do óleo de mamona com adição de reforço de biomassa, sendo abordadas aplicações para a adsorção diversos contaminantes de natureza oleosa.

Tabela 17: Compósitos de PU com fase dispersa de biomassa vegetal e com polioli derivado do óleo de mamona e isocianato (1:1 m m⁻¹) visando a remoção de contaminantes em meios aquosos

Fase dispersa	Porcentagem de massa de fase dispersa em relação a massa de matriz de PU	Contaminante a ser removido	Meio	Referência
Fibras do bagaço da cana-de-açúcar	5-20% m m ⁻¹	Óleo vegetal	Óleo vegetal	(Gandara et al., 2020)
Fibra de resíduos de palmeira	5-20% m m ⁻¹	Diesel S10	Diesel S10, Diesel S10/ água mineral, Diesel S10/ água do mar	(Larissa S. Martins et al., 2020)
Fibra de resíduos de palmeira	5-20% m m ⁻¹	Diesel S500 e petróleo	Diesel S500, Diesel S500/ água mineral, Diesel S500/ água do mar, petróleo, petróleo S500/ água mineral, petróleo/ água do mar.	(L. S. Martins et al., 2021c)
Resíduo fibra da coroa do abacaxi	5-20% m m ⁻¹	Óleo vegetal	Óleo vegetal e óleo vegetal/ água destilada	(Costa et al., 2020)
Resíduo da fibra de Artemísia	5-20% m m ⁻¹	Óleo vegetal	Óleo vegetal e óleo vegetal/ água destilada	(Maia et al., 2021)
Resíduo de casca de banana	5-20% m m ⁻¹	Óleo vegetal	Óleo vegetal	(L. Martins et al., 2021)
Resíduo de açaí	5-20% m m ⁻¹	Óleo vegetal usado	Óleo vegetal usado e óleo vegetal usado/água mineral	(L. S. Martins et al., 2021a)
Resíduo do carvão de eucalipto	5-30% m m ⁻¹	Diesel S10 e diesel S500	Diesel S10, diesel S500, Diesel S10/ água do mar e diesel S500/ água do mar	(Maia et al., 2022)10, 20, and 30% by wt

Espumas Poliuretanas

Até o momento da elaboração deste capítulo, não havia relatório focado no mercado global de PU com aplicação de adsorção de contaminantes ou qualquer outro tipo de adsorvato. Apesar de poucos registros de análise de mercado, o número de publicações envolvendo sorção com PU se mostrou-se consideravelmente alto o que demonstra o interesse no desenvolvimento de novos materiais adsorventes.

A base de dados da Coleção Principal da *Web of Science* foi utilizada para avaliar as atuais tendências de publicações nesse tópico considerando o período de 1977 até 2021, utilizando-se as palavras-chave “polyurethane” e “adsorption” (em tradução livre, “poliuretano” e “adsorção”). O resultado é apresentado na Figura 74 que ilustra um total de 2.523 publicações durante o período avaliado, com destaque para o aumento no número de publicações nos últimos anos. Esse aumento indica uma tendência no interesse de se empregar a estrutura porosa e de fácil processamento do PU para lidar com os diversos contaminantes em sistemas aquosos, como substâncias oleosas (L. S. Martins et al., 2021c) e íons metálicos tóxicos (Hong et al., 2018).

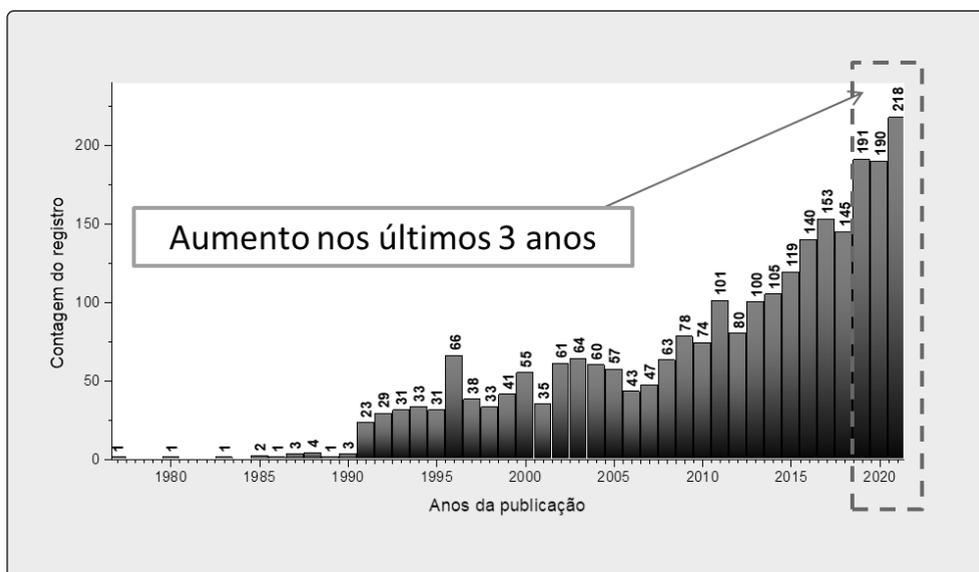


Figura 74: Publicações por ano para as palavras-chave “polyurethane” e “adsorption” na base de dados da Coleção Principal Web of Science para os anos de 1977 e 2021.

6.3. Isolamento térmico

O isolamento térmico é uma importante questão para a indústria e para área de construção, pois mais de 10% do consumo total de energia mundial corresponde à energia necessária para proporcionar um ambiente de vida confortável. O isolamento térmico de edifícios é uma das alternativas mais eficazes para a finalidade de redução de gastos energéticos, sendo que pode ser mais viável economicamente em relação à substituição por energias renováveis como a energia solar fotovoltaica e eólica. Assim, são necessárias pesquisas buscando melhorar o isolamento térmico de sistemas visando a preservação do calor através de novos materiais. Dessa forma, o isolamento térmico é uma alternativa interessante para aumentar a eficiência energética dos edifícios, sendo que os materiais geralmente usados para proteção térmica são poliuretano (PU), poliestireno expandido (EPS), fibra de vidro e lã mineral (Burgaz, 2019).

Geralmente, é necessário gastar grande quantidade de energia e emissão de gases poluentes para manter um ambiente fechado com temperatura confortável ao ser humano. Portanto, o uso de isolantes térmicos, como os PUs, auxiliam no controle de temperatura e revestimento de estruturas de construções (Wang et al., 2018). Espumas de PU *spray* o fazem um material interessante para isolamento térmico residencial, comercial e para indústrias de uso final (Naldzhiev et al., 2020) polyol, flame retardant, blowing agent and catalyst, além de ser um material leve, de baixo custo e com propriedades mecânicas e físicas interessantes para tais aplicações (Wang et al., 2018). O PU *spray* pode ser facilmente aplicado em áreas de difícil acesso através de bicos aplicadores entre as cavidades de paredes, e sua cobertura selante impede o movimento de correntes de ar pela casa causando o efeito de “envelope térmico”, facilitando o controle de temperatura e aumentando a eficiência energética. A Figura 75 exemplifica o uso de espuma de PU *spray* em uma camada interna de paredes de uma residência para isolamento térmico.