

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E
ENGENHARIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE PLACAS
AGLOMERADAS DE RESÍDUOS DE POLIURETANO *SKIN*, COM
DIFERENTES RETARDANTES DE CHAMA

AGUINALDO OLIVEIRA MACHADO

Caxias do Sul, 2017

AGUINALDO OLIVEIRA MACHADO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE PLACAS AGLOMERADAS DE
RESÍDUOS DE POLIURETANO *SKIN*, COM DIFERENTES RETARDANTES DE
CHAMA**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias. Orientadora Prof^a Dr^a. Mara Zeni, Coorientadora Prof^a. Dr^a. Ana Maria Coulon Grisa.

Caxias do Sul, 2017

M149d Machado, Aguinaldo Oliveira

Desenvolvimento e caracterização de placas aglomeradas de resíduos de poliuretano skin, com diferentes retardantes de chama / Aguinaldo Oliveira Machado. – 2017.

70 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2017.

Orientação: Mara Zeni.

Coorientação: Ana Maria Coulon Grisa.

1. Poliuretano, Resíduos, Retardante de Chama, Flamabilidade, Condutividade Térmica. I. Zeni, Mara, orient. II. Grisa, Ana Maria Coulon, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

AGUINALDO OLIVEIRA MACHADO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE PLACAS AGLOMERADAS DE
RESÍDUOS DE POLIURETANO *SKIN*, COM DIFERENTES RETARDANTES DE CHAMA.**

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, áreas de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 24 DE NOVEMBRO DE 2017.

Prof^a. Dr^a Mara Zeni
Orientadora
Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Coulon Grisa
Coorientadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Matheus Poletto
Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a Rosmary Nichele Brandalise
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Rudinei Fiorio
Instituto Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, dedico esta e todas as minhas conquistas a Deus, agradeço pelo presente da vida, pelo discernimento, pelo direito à escolha e pela proteção que me são dados.

Agradeço minha Orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Mara Zeni pela orientação durante a realização deste trabalho, pela paciência e pela amizade, e também por toda ajuda e acompanhamento prestados.

A minha Coorientadora Prof^ª. Dr^ª. Ana Maria Coulon Grisa, que mesmo sob adversidades me ajudou até a conclusão deste trabalho, agradeço pela amizade e por toda ajuda e acompanhamento prestados.

Ao Professor Dr. Ademir José Zattera, Coordenador do PGEPROTEC, pela amizade e por toda ajuda prestada.

Aos Profs. Dr. Matheus Poletto, Dr. Rudinei Fiorio e a Prof^ª. Dr^ª. Rosmary Nichele Brandalise por aceitarem o convite de banca e pelo apoio prestado.

Agradeço a CAPES, CNPq, PGEPROTEC e SENAI, pelo apoio financeiro e demais recursos concedidos.

A Universidade de Caxias do Sul por disponibilizar toda estrutura e equipamentos necessários à realização deste trabalho.

Agradeço ao Laboratório de Pesquisa em Química de Materiais (LPQM) – UCS, e a técnica Jocelei, pela amizade construída no decorrer deste tempo, e por toda ajuda essencial prestada neste trabalho.

Ao Laboratório de Polímeros (LPOL) – UCS, e aos técnicos Aline, Baltazar e Damiane, pela amizade e ajudas prestadas.

Ao Laboratório Central de Microscopia Prof. Israel Baumvol (LCMic) – UCS, e aos técnicos Israel e Rodrigo pela atenção e ajudas prestadas.

Agradeço todos meus colegas e demais professores da Universidade de Caxias do Sul, pois em algum ou em vários momentos no decorrer destes anos, me ajudaram e contribuíram de várias formas para conquista de mais esta etapa da minha vida.

Agradeço também à minha esposa e companheira Viviane, que desde o início da minha vida acadêmica, sempre me deu muito incentivo, amor, carinho e compreensão, nos momentos bons e nos momentos difíceis. Sem este apoio, com certeza não estaria vencendo mais esta etapa da minha vida.

Agradeço e dedico esta conquista também a minha família, pois como primeiro membro da família a conquistar uma titulação deste nível, sei que não teria realizado esta conquista sem as bases de respeito, honestidade, e perseverança que me foram dadas.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	OBJETIVOS	16
2.1.	Objetivo geral.....	16
2.2.	Objetivos específicos	16
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1.	Poliuretano	17
3.1.1.	Reciclagem de resíduos de poliuretano	19
3.2.	Compósitos.....	19
3.2.1.	Placas aglomeradas e compósitos de resíduos de PU.....	20
3.3.	Processo de combustão	22
3.4.	Flamabilidade de polímeros	23
3.5.	Retardantes de chama.....	24
3.5.1.	Retardantes de chama halogenados	25
3.5.2.	Retardantes de chama não halogenados	27
3.6.	Espumas de PU termorrígido com retardantes de chama.....	30
3.7.	Condutividade térmica	32
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1.	Materiais.....	34
4.2.	Métodos.....	35
4.2.1.	Moagem e classificação granulométrica dos resíduos de PU <i>skin</i>	35
4.2.2.	Desenvolvimento de formulações e obtenção de aglomerados de PUs	35
4.2.3.	Caracterização	37
4.2.3.1.	Flamabilidade	37
4.2.3.2.	Densidade	37
4.2.3.3.	Absorção de água.....	37
4.2.3.4.	Morfologia	38
4.2.3.5.	Análises mecânicas.....	38
4.2.3.6.	Condutividade térmica.....	39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1.	Classificação Granulométrica dos Resíduos Moídos de PUs	41

5.2. Moldagem Por Compressão a Quente.....	41
5.3. Densidade.....	42
5.4. Caracterização Morfológica dos Aglomerados de PU <i>skin</i>	43
5.5. Flamabilidade.....	48
5.6. Resistência à Compressão.....	55
5.7. Resistência ao Rasgamento.....	57
5.8. Determinação de Condutividade Térmica.....	59
5.9. Absorção de Água.....	61
6. CONCLUSÕES.....	63

ABREVIACOES E SIGLAS

ABNT	-----	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APP	-----	Polifosfato de Amnio
ASTM	-----	<i>American Society For Testing And Materials</i>
ATH	-----	Alumina Trihidratada
DBDPO	-----	xido de Decabromodifenila
DIN	-----	<i>Deutsches Institut Für Normung</i>
EDS	-----	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EG	-----	Grafite Expansível
FD	-----	Fotografia Digital
FEG-SEM	-----	<i>Field Emission Gun – Scanning Electron Microscope</i>
ISO	-----	<i>International Organization for Standardization</i>
LCMic	-----	Laboratório Central de Microscopia
LOI	-----	ndice Limite de Oxignio
LPOL	-----	Laboratório de Polímeros
LPQM	-----	Laboratório de Pesquisa e Química de Materiais
MDI	-----	Diisocianato de 4,4-difenilmetano
MEV	-----	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	-----	Microscópio Fotônico
MO	-----	Microscopia ptica
MPP	-----	Polifosfato de Melamina
NC	-----	Não Classificado
OE	-----	Octanoato de Estanho
PPA	-----	Poli (cido fosfórico)
PU	-----	Poliuretano
PU _s	-----	Poliuretano <i>Skin</i>
RC	-----	Retardante de Chama
TADB	-----	Trióxido de Antimônio + xido de Decabromodifenila
TNT	-----	Tecido Não Tecido
TPU	-----	Poliuretano Termoplástico
UCS	-----	Universidade de Caxias do Sul
UL94-V	-----	<i>Underwriters Laboratories – 94: Vertical Burning</i>

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de classificação da norma UL94-V.	23
Tabela 2: Propriedades térmicas de materiais isolantes	33
Tabela 3: Codificação, formulações e combinações dos métodos de produção dos aglomerados de PUs (% m/m).	36
Tabela 4: Classificação granulométrica dos resíduos moídos de PUs.	41
Tabela 5: Medidas de densidade das placas aglomeradas de PUs e PUs com diferentes retardantes de chama.	43
Tabela 6: Reação ao fogo dos aglomerados de PUs e PUs com diferentes retardantes de chama.	49
Tabela 7: Resistência à compressão das amostras: PUs ₍₇₀₎ ; PUs ₍₄₀₎ /APP ₍₃₀₎ e PUs ₍₄₀₎ /TADB ₍₃₀₎	55
Tabela 8: Resistência ao rasgamento das amostras: PUs ₍₇₀₎ ; PUs ₍₄₀₎ /APP ₍₃₀₎ e PUs ₍₄₀₎ /TADB ₍₃₀₎	57
Tabela 9: Média do fluxo de calor (q) do sistema de testes	60
Tabela 10: Coeficiente de condutividade térmica (k) das amostras de PUs com e sem retardantes de chama.	60
Tabela 11: Medidas absorção de água das placas aglomeradas de PUs e PUs com diferentes retardantes de chama.	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de formação do poliuretano.....	17
Figura 2: Representação esquemática dos estágios de combustão	22
Figura 3: Estrutura química do óxido de decabromodifenila (DBDPO).....	26
Figura 4: Esquema da reações de decomposição térmica do polifosfato de melamina (MPP).	29
Figura 5: Reação de queima do PU: (a) sem retardantes de chama, tende a queima completa; (b) com retardantes de chama, autoextinção da chama por formação de camada carbonizada de proteção.....	31
Figura 6: Aparato de ensaio de condutividade térmica.	40
Figura 7: Morfologia da placa aglomerada de $PU_{S(70)}$ sem retardante de chama. a) Fotografia digital (FD); b) Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) – 135x; c) Microscopia fotônica (MF) – 50x.	44
Figura 8: Morfologia da placa aglomerada de $PU_{S(40)}/APP_{(30)}$. a) Fotografia digital (FD); b) Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) – 135x; c) Microscopia fotônica (MF) - 50x.	45
Figura 9: Morfologia da placa aglomerada de $PU_{S(40)}/TADB_{(30)}$. a) Fotografia digital (FD), b) Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) – 135x e c) Microscopia fotônica (MF) – 50x.....	45
Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM). a) célula da camada densa de PU <i>skin</i> penetrada pelo retardante de chama TADB – 1kx; b) em destaque as partículas do retardante de chama TADB incorporadas ao Elastan, dentro da célula do PUs – 3kx, em destaque 2kx.	46
Figura 11: a) Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da placa aglomerada de $PU_{S(70)}$ sem retardante de chama – 30x; b) FEG-SEM e EDS da placa aglomerada de $PU_{S(40)}/APP_{(30)}$ – 30x; c) FEG-SEM e EDS da placa aglomerada de $PU_{S(40)}/TADB_{(30)}$ – 30x.....	47
Figura 12: a) Representação do aparato de teste da norma UL94-V; b) Amostra $PU_{S(40)}/APP_{(30)}$ antes do teste; c) Amostra $PU_{S(40)}/APP_{(30)}$ – Teste Norma UL94-V; d) Amostra $PU_{S(40)}/APP_{(30)}$ depois do teste – Classificação V0 UL94-V.	51
Figura 13: Fotografia Digital dos corpos de prova após o ensaio de queima (Classificação V0 - UL94-V): a) $PU_{S(40)}/APP_{(30)}$; b) $PU_{S(40)}/TADB_{(30)}$	52
Figura 14: Morfologia do corpo de prova de $PU_{S(40)}/APP_{(30)}$. a) Fotografia digital (FD) dos corpos de prova antes e após o teste de chama; b) FD do interior dos corpos de prova antes e após o ensaio de chama, respectivamente; c) Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) das partículas do APP – 1kx; d) Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do APP.	53

Figura 15: Morfologia do corpo de prova de PUS ₍₄₀₎ /TADB ₍₃₀₎ : a) Fotografia digital (FD) dos corpos de prova antes e após o teste de chama, b) FD do interior dos corpos de prova antes e após o teste de chama, c) Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) do TADB – 5kx, c) Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do TADB.	54
Figura 16: Análise de resistência à compressão das amostras: PUS ₍₇₀₎ ; PUS ₍₄₀₎ /APP ₍₃₀₎ e PUS ₍₄₀₎ /TADB ₍₃₀₎	55
Figura 17: Fotografia Digital de Comparação entre as placas aglomeradas com e sem retardantes de chama: (a) PUS ₍₇₀₎ ; (b) PUS ₍₄₀₎ /APP ₍₃₀₎ e (c) PUS ₍₄₀₎ /TADB ₍₃₀₎	57
Figura 18: Análise de resistência ao rasgamento das amostras: PUS ₍₇₀₎ ; PUS ₍₄₀₎ /APP ₍₃₀₎ e PUS ₍₄₀₎ /TADB ₍₃₀₎	58
Figura 19: Fotografia Digital de corpo de prova do ensaio de resistência ao rasgamento: (a) antes e (b) após o ensaio da amostra PUS ₍₄₀₎ /TADB ₍₃₀₎	58

RESUMO

Os materiais poliméricos são vastamente utilizados em várias áreas de aplicação, como na construção civil, automobilística, embalagens, indústrias em geral, entre outras, substituindo de modo versátil e eficiente os metais, cerâmicos e madeira. No entanto, existe um grande volume de descarte de resíduos industriais poliméricos que atualmente não recebem destinação adequada para reciclagem, entre eles o poliuretano (PU) termorrígido (espumas rígidas e flexíveis). O PU é um material versátil devido a sua vasta possibilidade de aplicações, porém grandes volumes de PU na forma de resíduos industriais e materiais de pós-uso são descartados em aterros industriais e sanitários todos os anos. O reaproveitamento dos resíduos de PU pelo processo de reciclagem mecânica é uma alternativa ambientalmente sustentável e correta, pois gera valor agregado a este material e promove uma melhor utilização dos recursos naturais não renováveis. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de placas aglomeradas de resíduos industriais de poliuretano *skin* (PUs) com a adição de diferentes retardantes de chama, além da avaliação das propriedades de reação ao fogo, morfológicas, físicas e mecânicas dos aglomerados obtidos. As composições utilizadas foram 40 a 70 % (massa) de resíduos industriais de PUs, 30 % de agente aglomerante (Elastan) e 0 a 30 % de diferentes retardantes de chama (alumina trihidratada - ATH, polifosfato de melamina - MPP, polifosfato de amônio - APP e trióxido de antimônio + óxido de decabromodifenila - TADB). Para obtenção das placas aglomeradas, diferentes composições foram moldadas por compressão utilizando 2 a 6 kgf·cm⁻² a 60 °C por 10 min. Este estudo concluiu que as amostras PUs₍₄₀₎/APP₍₃₀₎ e PUs₍₄₀₎/TADB₍₃₀₎ (contendo 30 % (massa) de retardantes de chama) apresentaram os melhores resultados de reação ao fogo, com classificação V0 conforme a norma UL94-V. Foi evidenciado também que diferentes tamanhos de granulometrias de PUs não alteraram as propriedades de comportamento ao fogo dos aglomerados desenvolvidos. Os ensaios mecânicos mostraram que os aglomerados possuem resistência superior à necessária para o manuseio e aplicação dos mesmos, e os resultados de condutividade térmica mostraram que estes materiais possivelmente podem ser destinados para aplicações térmicas na construção civil e na indústria.

Palavras-chave: Poliuretano, Resíduos, Retardante de Chama, Flamabilidade, Condutividade Térmica.

ABSTRACT

The polymeric materials are widely used in many application areas, such as in civil construction, automotive, packaging, general industry, among others, replacing metals, ceramics and wood in a versatile and efficient way. However, there is a large volume of discard of polymeric industrial waste that does not currently receive adequate destination for recycling, among them thermo-rigid polyurethane (PU) (rigid and flexible foams). The polyurethane (PU) is a versatile material because of its wide range of applications, but large volumes of PU in the form of industrial waste and post-use materials are disposed of in industrial and sanitary landfills every year. The reuse of PU waste by the mechanical recycling process is an environmentally sustainable and correct alternative, as it generates added value to this material and promotes a better use of non-renewable natural resources. The objective of this work was the development of agglomerated boards of skin polyurethane (PUs) (industrial waste) with the addition of different flame retardants, as well as the evaluation of fire reaction, morphological, physical and mechanical properties of the agglomerates obtained. The compositions used were 40 to 70 % (mass) industrial waste PUs, 30 % binder agent (Elastan) and 0 to 30 % of different flame retardants (alumina trihydrate - ATH, melamine polyphosphate - MPP, ammonium polyphosphate - APP and antimony trioxide + decabromodiphenyl oxide - TADB). To obtain the agglomerated boards, different compositions were compression molded using 2 to 6 kgf·cm⁻² at 60 °C for 10 min. This study concluded that the samples PUS₍₄₀₎/APP₍₃₀₎ and PUS₍₄₀₎/TADB₍₃₀₎ (containing 30 % by mass of flame retardants) presented the best results of reaction to fire, with classification V0, according to the UL94-V standard. It was also evidenced that different size of PU granulometry does not alter the properties of reaction to fire of the developed agglomerates. The mechanical tests show that the agglomerates have superior resistance than necessary for the handling and application, and the results of thermal conductivity prove that these materials can possibly be destined for thermic applications in building construction and industry.

Keywords: Polyurethane, Waste, Flame Retardants, Flammability, Thermal Conductivity.

1. INTRODUÇÃO

A crescente expansão de mercado e o avanço tecnológico propiciaram o desenvolvimento de novos materiais na busca por melhorias e soluções técnicas (LEITE, 2002; MARTINS, 2013). Os polímeros são muito versáteis e por isso substituem vastamente os metais, cerâmicos e madeiras em várias aplicações. No entanto, existe um grande volume de descarte de resíduos industriais poliméricos que atualmente não recebem destinação adequada para reciclagem ou reaproveitamento (BECKER et al., 2003; BORSOI, 2012).

O poliuretano (PU) é um polímero que pode ser termoplástico ou termorrígido, e possui várias aplicações, como em tintas, adesivos, elastômeros, espumas, perfis ou peças técnicas (CRUZ, 2009; LOPES et al., 2012). Entre os resíduos industriais de PU termorrígidos descartados em aterros industriais, estão as espumas rígidas e flexíveis. O poliuretano skin (PUs) é uma espuma termorrígida injetada, normalmente de baixa densidade (200 a 800 kg·m⁻³), que possui em sua superfície uma fina e compacta camada do mesmo material (como uma pele, a skin), com espessura média de 1 a 5 mm (VILAR, 2015; GUPTA & KHAKHAR, 1999).

Diversos estudos estão sendo realizados com relação ao desenvolvimento de compósitos e de placas aglomeradas com particulados de espumas termorrígidas de PU oriundas de resíduos industriais. Em alguns casos, são adicionadas ainda fibras sintéticas como poli (cloreto de vinila) (PVC), ou fibras naturais como fibra de bananeira ou particulados de madeira. Estes materiais são aglomerados com um agente aglomerante também poliuretânico, e moldados como placas ou painéis com vistas à utilização dos mesmos em isolamento termo acústico (CRUZ, 2009; SANZ et al., 2011, MODRO, 2009; NUNES et al., 2010; RAUBER, 2011; RIZZO et al., 2015).

No Brasil, desde 2013, os materiais utilizados para isolamento ou absorção acústica ou termo acústica ganharam um foco importante de atenção com relação à flamabilidade após a tragédia na Boate Kiss em Santa Maria – RS. As placas de PU utilizadas no teto da boate para absorção acústica incendiaram e houve um rápido espalhamento das chamas devido à sua alta flamabilidade. Como consequência, 242 pessoas morreram, a maioria devido à toxicidade dos gases oriundos da combustão das placas de PU (PORTAL DE NOTÍCIAS G1, 2015).

A necessidade de proteger os materiais contra o fogo levou ao desenvolvimento de inúmeros produtos químicos, como os aditivos retardantes de chama (RC), que possuem a finalidade de proteger contra o fogo os produtos nos quais estão aplicados. Os RC evitam o espalhamento e continuidade das chamas, reduzindo ao máximo possível a destruição causada em um incêndio. Existem diversos tipos de RC para polímeros, como os halogenados e não halogenados, que são selecionados de acordo com o tipo de material, onde e como será a aplicação do produto final já aditivado, além da possibilidade de se realizar combinações de RC de acordo com eficiência e custo benefício necessários, sendo assim uma área ampla e flexível a ser explorada (ALAE & WENNING, 2002; MARTINS, 2013; SILVA, 2013).

Este trabalho visa o desenvolvimento e caracterização de placas aglomeradas de resíduos industriais de PU *skin*, com a adição de diferentes tipos e concentrações de retardantes de chama.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver e caracterizar placas aglomeradas de resíduos industriais de PU *skin* com a adição de diferentes retardantes de chama.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar os melhores parâmetros de processo para obtenção de placas aglomeradas de resíduos de PU, visando baixo tempo de moldagem por compressão;

Avaliar a influencia da adição de diferentes retardantes de chama halogenados e não halogenados, em relação às propriedades de reação ao fogo e isolamento térmico das placas aglomeradas de resíduos de PU *skin*;

Avaliar a influencia da adição de diferentes retardantes de chama halogenados e não halogenados, em relação às propriedades físicas (densidade e absorção de água), mecânicas (resistência à compressão e ao rasgamento) e morfológicas (microscopia eletrônica de varredura – MEV, e microscopia fotônica – MF) das placas aglomeradas de resíduos industriais de PU *skin*.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. POLIURETANO

Os poliuretanos (PU) são copolímeros produzidos pela reação de polimerização por etapas, entre um di ou poli-isocianato com um polioliol (Figura 1), diferentes reagentes podem ser adicionados para controlar ou modificar tanto a reação de formação quanto as propriedades finais do polímero, sendo estes os catalisadores, inibidores, extensores de cadeia, formadores de ligações cruzadas, agentes de expansão, surfactantes, retardantes de chama, corantes ou pigmentos, cargas e desmoldantes. As ligações cruzadas dos PU se formam pela reação dos grupos isocianatos residuais com grupamentos ureia ou uretano (ALIMENA, 2009; GRÓB & MAROSFALVI, 2008; PACHECO et al., 2009; VILAR, 1999).

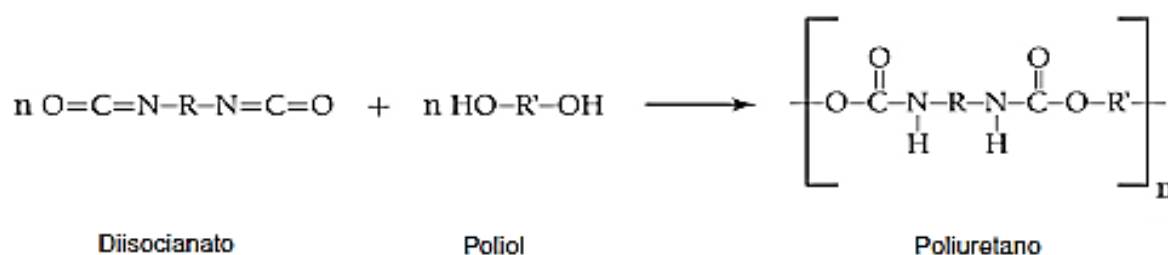


Figura 1: Reação de formação do poliuretano. Adaptado de Alimena (2009).

Os poliuretanos termoplásticos (TPU) são copolímeros lineares segmentados com cadeias não reticuladas, e sua morfologia é caracterizada por micro fases separadas, compostas de segmentos rígidos e flexíveis. As combinações variadas entre polióis, isocianatos e aditivos geram uma grande variedade de poliuretanos com diversas aplicações industriais, como no setor automotivo, calçadista, aeronáutico, naval, entre outros (LU et al., 2003).

Os poliuretanos termorrígidos (PU) são aplicados principalmente na forma de espumas rígidas e flexíveis, as quais tem vasta utilização em diversos segmentos industriais, comerciais e domésticos. Entre as principais aplicações estão: painéis, divisórias, pisos e telhas termo acústicos, como revestimento de isolamento térmico em refrigeradores, containers, frigoríficos, caminhões, vagões, tubulações e embalagens diversas, além de aplicações em estofamentos, barcos e outros equipamentos flutuantes, componentes automotivos e aeronáuticos. As espumas de PU possuem estruturas rígidas altamente reticuladas, responsável pelas suas propriedades mecânicas, e excelentes características de

isolamento térmico e acústico, boa resistência mecânica e estabilidade dimensional (ALIMENA, 2009; MISHRA & MAITI, 2011).

O poliuretano *skin* (PUs) é também conhecido como espuma integral de PU. Segundo a norma DIN 7726, são espumas de PU com baixa densidade, recobertas por uma sólida camada do mesmo material, conhecida por *skin* (pele), que pode ter entre 1 a 5 mm de espessura. A densidade do PUs varia de 200 a 800 kg·m⁻³, podendo chegar a 1.100 kg·m⁻³ (GUPTA & KHAKHAR, 1999). Dependendo da sua formulação, são obtidas diferentes propriedades no PUs, variando o tipo de polioliol da fórmula é possível se obter espumas flexíveis ou rígidas, para diferentes aplicações, sendo que a principal distinção entre elas é a densidade. As espumas de PUs possuem grande aplicação na indústria automobilística, moveleira e na construção civil (EAVES, 2004; OERTEL, 1993; VILLAR, 1999).

O processo de formação da espuma integral ocorre por meio da expansão do PU que é injetado dentro de um molde. O processo de expansão é exotérmico, ele gera liberação de calor com perfil de temperatura na espuma em formação, que diminui do ponto de injeção em relação à superfície do molde. A temperatura para formação do PUs se situa na faixa de 40 a 50 °C, e a temperatura do molde varia entre 38 a 66 °C, sendo que quanto maior for a temperatura do molde, mais fina será a pele formada (EAVES, 2004; NIKJE et al., 2006). A expansão da espuma de PU se deve aos gases (como o CO₂) liberados por um agente expensor, ou pela injeção e mistura na formulação no momento de conformação (BRUSA & BRAMBILASCA, 2006; HARRISON, 2003).

Alimena (2009), citou que a estimativa de que a produção brasileira de poliuretanos foi em média de 335 mil toneladas, com crescimento previsto de cerca de 5 % ao ano, e que os resíduos industriais de poliuretanos gerados foram em média de 3 a 15 % dependendo do nível de automatização e controle dos processos, ou seja, cerca de 10 a 50 mil toneladas de resíduos de poliuretanos em 2009, somente no Brasil. Rauber (2011) citou a estimativa de uma geração de cerca de 35 mil toneladas de resíduos industriais de poliuretanos no Brasil, ou seja, o equivalente em média a 8 % da produção. O mercado mundial de poliuretanos em 2011 foi de 14 milhões de toneladas, com estimativa de crescimento de 5 % ao ano entre 2011 e 2016 (BAIN & COMPANY, 2014).

3.1.1. Reciclagem de resíduos de poliuretano

Os resíduos de PU termorrígido podem ser reciclados de forma química ou mecânica. Na reciclagem química, o PU é despolimerizado, resultando em um poliol bruto e impuro, que pode posteriormente ser refinado e novamente utilizado na obtenção de novas espumas ou outros produtos (ALIMENA, 2009; FERNANDES, 2013; GONELLA et al., 2009). Por meio da reciclagem mecânica, os resíduos de PU podem ser adicionados em formulações de novas espumas ou na produção de blendas, compósitos ou placas aglomeradas. Para utilização dos resíduos de PU, eles devem ser cominuídos em particulados ou pó, que podem ser relativamente finos ou granulares. O tipo de cominuição a ser realizado depende do tipo de PU e do tipo de processo posterior a ser realizado, o qual poderá ser a produção de novas espumas, compósitos, placas aglomeradas, materiais absorventes ou a utilização em argamassas ou concretos leves. Tanto as espumas flexíveis como as rígidas podem ser utilizadas, mas deve-se observar que quanto menor o tamanho de particulado desejado, maior será a dificuldade em realizar a cominuição das espumas flexíveis (ALIMENA, 2009; FERNANDES, 2013; RIBEIRO et al., 2014).

3.2. COMPÓSITOS

Compósitos são materiais multifásicos, formados por dois ou mais materiais diferentes com características distintas, combinados de forma insolúvel em escala microscópica ou macroscópica, de modo que o material obtido desta mistura exiba uma proporção significativa das propriedades dos materiais que o constituem, de tal modo que sejam obtidas melhores características do que as apresentadas em seus materiais constituintes de forma isolada (ASTM D3878, 2016; BERNARDI, 2003; REZENDE et al., 2011).

Um compósito é formado por ao menos uma matriz e uma fase dispersa, onde a matriz é a fase contínua, podendo ser metálica, cerâmica ou polimérica, sendo responsável por manter afastadas as partículas ou fibras, protegendo sua superfície. A fase dispersa é distribuída na matriz, podendo ser sintética ou natural, possui propriedades de interesse não apresentadas pela matriz e podem apresentar formato particulado ou fibroso. Diversas combinações de materiais vêm sendo estudadas e muitos compósitos foram desenvolvidos nas últimas décadas, muitas tecnologias atuais somente são possíveis devido ao desenvolvimento de materiais compósitos, e outras muitas utilizam a tecnologia de desenvolvimento de compósitos para combinar materiais como polímeros, cerâmicos e metálicos, além de

reaproveitar materiais anteriormente descartados (CALLISTER, 2011; HARADA & WIEBECK, 2005; REZENDE et al., 2011).

3.2.1. Placas aglomeradas e compósitos de resíduos de PU

Para produção de compósitos ou placas aglomeradas, os flocos ou particulados de PU devem ser misturados a um pré-polímero poliuretânico a base de diisocianato de 4,4-difenilmetano (MDI), em alguns casos em conjunto com um poliol, os quais serão a matriz ligante do compósito. As proporções de MDI (e poliol, quando necessário) variam em média de 5 a 10 % massa/massa (m/m) para placas aglomeradas simples e de até 30 a 70 % (m/m) para placas aglomeradas contendo cargas ou aditivos especiais, ou compósitos aglomerados contendo fibras naturais ou sintéticas. Após a adição e mistura de todos os componentes necessários, o material obtido é colocado em um molde e comprimido com pressões de 20 a 350 bar, em temperatura ambiente ou sob aquecimento de 40 a 200 °C, com tempo de compressão de 5 min à 24 h ou mais. Os parâmetros de pressão, temperatura e tempo de compressão variam em largas escalas dependendo do tamanho e espessura da placa a ser obtida, e dos componentes utilizados (ALIMENA, 2009; COFERRI et al., 2012; FERNANDES, 2013; RAUBER, 2011; ROSA & GUEDES, 2003).

Rauber (2011) avaliou as propriedades de compósitos aglomerados obtidos pela a adição de sólidos granulares de PU (20 Mesh Tyler) de 0 a 60 % (m/m) com madeira *Eucalyptus grandis* (9, 14 e 20 Mesh Tyler), aglomerados com o MDI – Elastan[®] 8004/BR. A mistura dos materiais foi realizada em uma argamassadeira eletromecânica CONTENCO, sob velocidade de 830 rpm e após foram moldadas por compressão (2,70 kgf·cm²) a temperatura ambiente (23 °C) por 24 h em moldes (320 x 320 x 100 mm). Foi evidenciado, que o aumento nas proporções de resíduos granulares de PU em até 60 % (m/m) nos compósitos aglomerados, promoveu um aumento da estabilidade dimensional devido à redução de absorção de água em até 1,6 vezes e da redução do inchamento em espessura dos painéis em até 1,3 vezes (ABNT - NBR 14810-3, 2002). A resistência à tração perpendicular dos aglomerados de PU/madeira aumentou até 3,3 vezes (ABNT - NBR 14810-3, 2002), e a resistência ao impacto IZOD apresentou aumentos de até 2,82 vezes (ASTM D256, 1997). Isso demonstra um maior nível de adesão entre as partículas de madeira, grânulos de poliuretano e o aglomerante MDI. O isolamento acústico dos compósitos foi até 0,07 vezes superior as placas aglomeradas de madeira sem adição de resíduos particulados de PU (ISO 3741, 2010; TOUTONGE, 2006).

Rosa & Guedes (2003), em seu estudo de reciclagem mecânica, avaliaram as propriedades de placas aglomeradas preparadas com diferentes proporções de resíduos de PU (1,6 mm) oriundos da indústria automotiva. Eles utilizaram dois agentes aglomerantes como matriz polimérica: pré-polímero poliisocianato aromático, baseado no 4,4 – MDI, livre de solvente, contendo 8,6 % de NCO, densidade de $1,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e um pré-polímero 4,4 – MDI, livre de solvente, contendo 31,5 % de NCO e densidade de $1,23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram utilizadas as proporções (m/m) de (1:4); (1:8); (1:12,5) e (1:20) de agente aglomerante / sólidos granulares de PU. As misturas foram prensadas ($30 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$) em temperatura ambiente ($23 \text{ }^\circ\text{C}$) e a quente ($50 \text{ }^\circ\text{C}$) por 50 a 60 min, sendo desmoldadas após o resfriamento, visando à obtenção de placas para pisos de pistas de atletismo e academias de ginástica. Foi observado que a formulação 1:20 – MDI / PU, atingiu propriedades satisfatórias e adequadas para a utilização em placas para pisos de academias de ginástica ou pistas de atletismo. No entanto, quanto maior a quantidade de MDI (1:4), melhores propriedades foram conferidas às placas aglomeradas quando comparados com as composições (1:20), com ganhos de 1,4 vezes maiores em resistência à tração (ASTM D638, 1999) e 0,15 vezes maiores em resistência à abrasão (DIN 53516, 1987). Em comparação ao resíduo puro, o ganho de resistência à abrasão foi até 0,26 vezes maior, e este ganho atribuído a uma maior quantidade de MDI na proporção da matriz da placa aglomerada, que conferiu maior resistência ao desprendimento dos particulados de PU.

Cofferri et al. (2012), em seu estudo, usaram dois diferentes tipos de resíduos de PU (couro sintético - PU + tecido não tecido (TNT) e couro sintético – PU, ambos com granulometria média de 10 mm), com 8 % (m/m) de MDI, e após a mistura, 300 g destas foram moldadas por compressão ($18,5 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$) a quente ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) por 5 min em moldes (180 x 180 x 20 mm). A densidade aparente das placas aglomeradas variou de 0,37 a $0,46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. A placa de PU+TNT apresentou menor densidade devido a menor densidade do TNT, e maior deformação permanente a compressão (3,7 a 28 %) (ABNT - NBR 9177, 2003), sendo atribuída a maior sensibilidade mecânica e ao maior volume específico do TNT contido na amostra. O isolamento acústico das placas aglomeradas foi em média de 10 a 28 dB ou 13 a 39 %. As amostras apresentaram boas características de isolamento acústico, baixa densidade, fácil processabilidade, além de uma destinação adequada e geração de valor agregado aos resíduos industriais de PU.

3.3. PROCESSO DE COMBUSTÃO

A ação de combustão, ou ação do fogo, depende de 3 componentes: calor, combustível e oxigênio (O_2), quando se retira ou se isola qualquer um destes componentes, a chama se extingue. A combustão abrange um desencadeamento complexo de processos físicos e químicos entre as substâncias combustíveis e o O_2 atmosférico, ela pode liberar grandes quantidades de calor, e comumente formar ainda produtos como água (H_2O), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2), entre outros possíveis, dependendo da substância combustível (NUNES, 2010).

Segundo Rabelo (2000), o processo de combustão de um material pode ser dividido em 5 estágios (Figura 2).

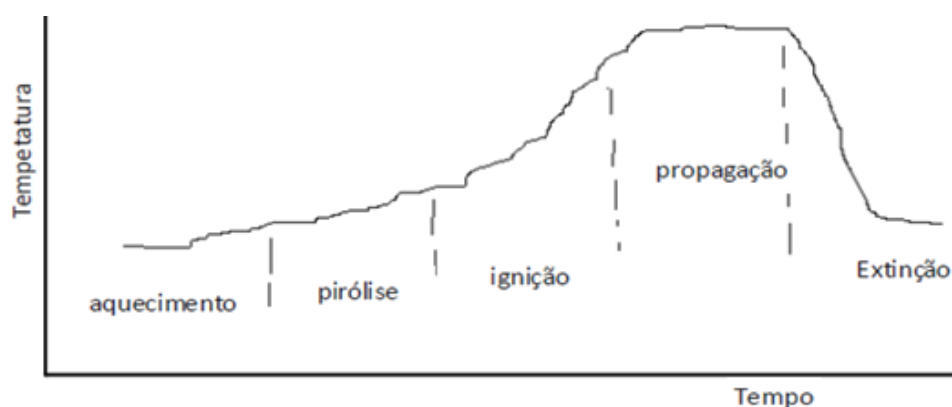


Figura 2: Representação esquemática dos estágios de combustão (RABELO, 2000).

Nunes et al. (2010) citam a classificação de 5 etapas para o processo de combustão em compartimentos fechados, sendo elas ignição, crescimento, *flashover*, desenvolvimento completo do fogo e decaimento.

- Ignição – Ponto onde a fonte combustível apresenta o início e continuidade da combustão.
- Crescimento – Este ponto depende diretamente do combustível, o fogo irá crescer e se desenvolver elevando a temperatura do local, até que haja combustível e oxigênio disponíveis no sistema. É nesta fase que materiais poliméricos e compósitos tendem a entrar em combustão quando expostos a chama e temperaturas superiores a 350 a 500 °C.
- *Flashover* – Ponto de total desenvolvimento do fogo, onde todos os materiais combustíveis contidos no local já se encontram em combustão. Denomina-se

flashover quando a temperatura média dos gases na parte superior do local excede a faixa de 600 °C.

- Desenvolvimento completo do fogo – Esta é a fase onde a taxa de calor liberado e a temperatura do fogo se encontram elevadas, onde a temperatura máxima de pico pode chegar de 900 a 1000 °C, e em alguns casos até a 1200 °C.

Decaimento – É a fase onde se inicia a insuficiência dos materiais combustíveis para manter a queima, fazendo com que a temperatura do local comece a baixar. Esta fase pode também ser gerada por sistemas supressores de fogo, ou pela falta de oxigênio.

3.4. FLAMABILIDADE DE POLÍMEROS

A norma UL94 do *Underwriters Laboratories* (UL) está entre as normas mais utilizadas e aceitas internacionalmente para medir os parâmetros de flamabilidade e comportamento dos materiais poliméricos perante o fogo. A norma UL94 está dividida em dois ensaios de queima para se verificar a flamabilidade dos materiais em diferentes situações, a UL94-H (*Horizontal Burning*), onde a amostra é testada em posição horizontal com face à chama e a UL94-V (*Vertical Burning*), sendo este teste mais exigente, pois a amostra é exposta a chama na posição vertical, e com maior exposição (CHATTOPADHYAY & WEBSTER, 2009; RIBEIRO, 2013).

A Tabela 1 apresenta os parâmetros de classificações de comportamento ao fogo, previstos pela norma UL94-V.

Tabela 1: Parâmetros de classificação da norma UL94-V.

COMPORTAMENTO AO FOGO	CLASSIFICAÇÃO UL94-V		
	V0	V1	V2
Tempo de Queima ($t_1^* + t_2^{**}$), Por Amostra	Até 10 s	Até 30 s	Até 30 s
Tempo de Queima ($t_1^* + t_2^{**}$), Soma das 5 Amostras	Até 50 s	Até 150 s	Até 150 s
A Amostra em Queima Pode Gotejar?	Não	Sim	Sim
O Gotejamento Pode Queimar o Algodão?	Não	Não	Sim

* t_1 = tempo de queima da amostra após a 1º exposição da amostra à chama por 10 segundos;

** t_2 = tempo de queima da amostra após a 2º exposição da amostra à chama por 10 segundos.

A combinação de diferentes materiais em elementos construtivos deve atender as atuais questões ambientais, aos critérios de viabilidade técnica e de novos materiais com propostas de reuso e reciclagem que devem respeitar exigências específicas de aplicação. Na

construção civil, os materiais precisam atender vários requisitos estruturais, acústicos, térmicos, entre outros, e na maior parte das aplicações de compósitos e polímeros também há uma forte exigência para um desempenho adequado em caso de incêndio (DAVIES et al., 2006; RIZZO et al., 2015).

A reação ao fogo dos materiais pode ser melhorada com a utilização de revestimentos ou aditivos retardantes de chama. Os revestimentos podem conter ou ser de cerâmica, tintas intumescentes, silicone, compostos fenólicos, ou ainda aditivos químicos como os retardantes de chama (DITTENDER & GANGARAO, 2012; RIZZO et al., 2015).

3.5. RETARDANTES DE CHAMA

O uso de aditivos retardantes de chama (RC) é vastamente difundido no mercado americano e europeu há mais de 20 anos. No Brasil, a aplicação destes aditivos ainda encontra-se em desenvolvimento, sendo embalada pelas crescentes exigências das normas de segurança. Em algumas aplicações a flamabilidade dos materiais pode se tornar uma barreira para sua utilização, como no caso dos polímeros, devido a sua sensibilidade ao aquecimento e passividade de combustão quando submetidos a uma fonte de ignição. Torná-los autoextinguíveis ou com melhor reação ao fogo pode ser difícil, pois exige conhecimentos sobre as propriedades químicas e físicas do polímero, dos aditivos RC, e sobre a utilização final dos mesmos (DE PAOLI & RABELLO, 2013; RABELLO, 2000).

Os RC são aditivos que podem ser aplicados em madeiras, papéis, tecidos, tintas ou peças poliméricas, com a finalidade de lhes conferir melhor reação ao fogo, ou seja, inibir a queima do material ou dificultar o espalhamento da chama sobre o mesmo, evitando incêndios de grandes proporções. Os RC comumente são classificados como halogenados ou não halogenados. A escolha do RC adequado para aplicação em polímeros depende de vários fatores, como o tipo de polímero, tipo de peça a produzir e sua utilização final. Com base nestas informações pode-se selecionar um ou mais RC que serão incorporados aos polímeros de forma prévia ou durante a produção dos produtos finais. Estes aditivos atuam no processo de combustão evitando que durante ou após a ignição do polímero a chama possa se desenvolver e se espalhar, objetivando a extinção da mesma (CHATTOPADHYAY & WEBSTER, 2009; DE PAOLI & RABELLO, 2013; RIBEIRO, 2013).

O fogo depende de calor, combustível e oxigênio (O₂), quando se retira ou se isola qualquer um destes componentes, a chama se extingue, e são nestes pontos que os RC atuam

por ação física ou química. A ação física pode ser por ação endotérmica, por meio da liberação de gases ou de vapor de água, que ajudam a resfriar o polímero e também a reduzir os suprimentos de O₂ no centro ativo da chama, enfraquecendo o poder de combustão. Ou ainda através da formação de uma camada carbonizada na superfície do polímero, que agirá como uma camada protetora, pois esta irá isolar o polímero da fonte de O₂ e da ação da chama (MARTINS, 2013; NUNES, 2010). Diversos estudos focaram em melhorar o comportamento ao fogo e a estabilidade térmica de espumas rígidas de poliuretano utilizando RC halogenados e não halogenados (CHATTOPADHYAY & WEBSTER, 2009; GAO et al., 2013; JIN et al., 2014; LE BRAS et al., 2005; MODESTI et al., 2002; ZENG et al., 2014)

3.5.1. Retardantes de chama halogenados

Os RC mais antigos e mais utilizados ainda são os halogenados a base de cloro ou bromo, em geral combinados com trióxido de antimônio (Sb₂O₃). Estes aditivos apresentam excelente desempenho contra propagação da chama, e podem ser desenvolvidos em inúmeras formulações que se adaptam a quase todos os materiais poliméricos e aplicações finais.

O trióxido de antimônio de fórmula química Sb₂O₃ é um RC convencional, possui ponto de fusão a 655 °C, densidade de 5,2 g·cm⁻³ e tamanho médio partículas de 1,2 µm. Ele é o único composto de antimônio utilizado como retardante de chama, quando usado isoladamente apresenta fraca eficiência, mas quando usado em conjunto com RC halogenados apresenta um efeito sinérgico forte, e com isso uma melhor eficiência. O uso de componentes com ação sinérgica tem se destacado na prática porque, geralmente, se tornam mais baratos do que os diferentes RC aplicados isoladamente, dependendo da combinação empregada é possível se obter resultados excelentes (DE PAOLI & RABELLO, 2013; RABELLO, 2000).

O óxido de decabromodifenila (DBDPO) ou decabromo (Figura 3) é um RC orgânico, bromado, utilizado, por exemplo, em formulações de copolímero de estireno butadieno acrilonitrila (ABS) para atingir a classificação V-0⁽¹⁾ da norma UL-94. (CHATTOPADHYAY & WEBSTER, 2009; DE PAOLI & RABELLO, 2013; NUNES, 2010).

¹ **V0:** Melhor classificação de reação ao fogo norma UL94 – V. São testadas 5 amostras, cada uma é submetida a duas exposições a chama de 10 segundos (s) cada, após cada exposição deve haver auto extinção da chama, a soma do tempo de queima após as exposições (t1 + t2) não pode ultrapassar 10 s, e não pode haver gotejamento.

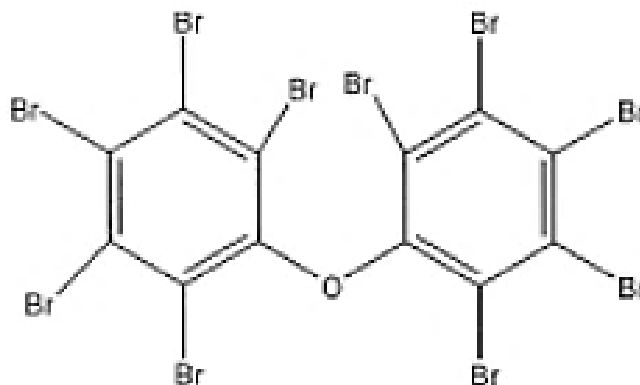
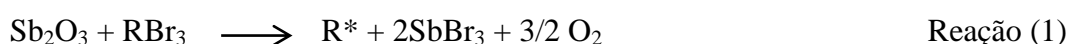
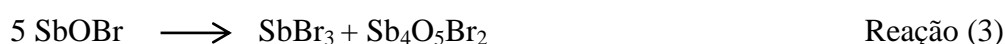


Figura 3: Estrutura química do óxido de decabromodifenila (DBDPO) (HORROCKS & PRICE, 2001).

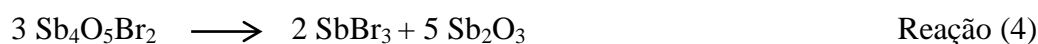
Quando expostos ao calor, os retardantes de chama bromados, como o óxido de decabromodifenila (decabromo), reagem com o trióxido de antimônio, liberando uma série de subprodutos em reação cíclica, como o tribrometo de antimônio (SbBr_3), que é decomposto em oxibrometo de antimônio (SbOBr) e ácido bromídrico (HBr), conforme as reações 1 e 2 apresentadas a seguir. Reações de compostos de bromo são representadas de forma geral por RBr_3 , e produzem radicais livres representados por R^* .



Seguindo a reação, o SbOBr se decompõe em torno de 250 a 285 °C, conforme a reação 3, formando mais SbBr_3 que alimenta a reação 2.



Por sua vez, o $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ se decompõe a partir dos 500 °C, formando mais SbBr_3 e trióxido de antimônio (Sb_2O_3), conforme a reação 4, e tais produtos desta decomposição podem então alimentar ciclicamente as reações 1 e 2.



Com trióxido de antimônio como componente sinérgico, o efeito de inibição da chama é aumentado com a formação de HBr e fenóis bromados, que diluem a concentração de O_2 e demais compostos inflamáveis no centro ativo da chama, e ainda reagem com o polímero, promovendo a formação de uma camada carbonizada na superfície do mesmo, protegendo-o da ação do fogo. Retardantes de chama contendo antimônio, geralmente atuam na fase de vapor, capturando os radicais livres, interrompendo os processos químicos de

chamas oxidativas exotérmicas, e a presença de radicais halogenados, diminui o potencial para propagação da combustão (CHATTOPADHYAY & WEBSTER, 2009; DE PAOLI & RABELLO, 2013; NUNES, 2010; MARTINS et al., 2014).

Porém, a literatura mostra que retardantes de chama a base de trióxido de antimônio e decabromo, quando incorporados fisicamente ao polímero podem apresentar pouca compatibilidade com o mesmo, levando a redução das propriedades mecânicas finais do produto (ZHANG & HORROCKS, 2003).

Embora os RC halogenados sejam eficientes, os riscos ambientais e à saúde humana, causados pela liberação de gases tóxicos durante a decomposição destes aditivos quando submetidos à chama, tem gerado preocupações e um aumento cada vez maior da vigilância dos governos e agências ambientais em relação à produção e utilização destes RC. Durante os últimos anos as legislações vêm sendo reelaboradas, e novos parâmetros estão sendo criados para a liberação, restrição ou proibição de diversos compostos químicos que compõem os RC halogenados, por estes motivos muitas instituições de ensino e pesquisa, assim como as indústrias vem trabalhando para o desenvolvimento novos produtos não halogenados em substituição dos halogenados (CHATTOPADHYAY & WEBSTER, 2009; NUNES, 2010).

3.5.2. Retardantes de chama não halogenados

A pressão dos apelos ecológicos e de segurança abordados na ultima década, principalmente nos Estados Unidos e Europa, propiciaram o desenvolvimento de diversas alternativas de RC não halogenados, como os derivados de fósforo, amônio, melamina entre outros, os quais em sua decomposição térmica geram menos fumaça e não produzem gases tóxicos. Porém, os RC não halogenados encontram muitas vezes algumas dificuldades de aplicação dependendo do tipo de polímero onde serão adicionados e/ou do grau requerido de retardância à chama. Pois, dependendo do polímero, para se atingir a classificação V0 (UL94) de reação ao fogo, pode ser necessário à adição de grandes quantidades de RC, fato que às vezes reduz as propriedades físicas e químicas do polímero, inviabilizando economicamente a aplicação final do produto (NAIK *et al.*, 2014; NUNES, 2010; WU & LI, 2014).

A alumina trihidratada (ATH) ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e seus similares como o trihidróxido de alumínio ou hidróxido de alumínio, são RC muito utilizados. Seu consumo corresponde a cerca de 45 % do volume total de todos os RC consumidos mundialmente. Os fatores que levam a ATH a ser tão popular, são: seu baixo custo, boas propriedades retardantes de chama

(principalmente pelo fato de ser um aditivo não halogenado) e por não liberar nenhum tipo de produto ou gás tóxico durante sua decomposição térmica. Porém, a ATH deve ser utilizada em materiais que são processados em temperaturas inferiores a 250 °C, pois, ela se decompõe endotermicamente na faixa de 250 a 300 °C, reduzindo o calor de combustão, e liberando vapor de água, o que leva a dissolução do oxigênio de combustão, fatores que unidos, levam ao retardamento ou extinção da chama, com redução significativa da emissão de fumaça. A decomposição endotérmica da ATH absorve cerca de 1,17 J·kg⁻¹, e a liberação de água é de cerca de 35 % em massa da ATH aplicada ao polímero, conforme a reação 5.



Outro fator importante que contribui para característica retardante de chama da ATH, é que durante a sua decomposição endotérmica, ao liberar água ela se desidrata e forma trióxido de alumínio (Al₂O₃), que reage com o polímero e gera uma camada superficial carbonizada, de modo que a chama passa a ter maior dificuldade de agir sobre o polímero como fonte combustível (CHATTOPADHYAY & WEBSTER, 2009; DE PAOLI & RABELLO, 2013; RIBEIRO, 2013; SILVA, 2013).

O polifosfato de melamina (MPP) é um retardante de chama inorgânico, não reativo, e livre de halogênios, sua fórmula química é ((C₃H₆N₆) + (H₃PO₄)). O MPP se decompõe endotermicamente acima de 350 °C, dissipando o calor de combustão, resfriando a superfície do polímero. Durante sua decomposição ele libera ácido fosfórico e nitrogênio, que atuam como inibidores de chama e reagem com o polímero formando uma camada superficial carbonizada e incombustível, que protege o polímero e dificulta o acesso da chama até o polímero como fonte combustível. A união desta série de efeitos promovidos pela degradação do MPP retarda e/ou inibe a ignição e/ou propagação da chama no polímero (BASF, 2014; CHATTOPADHYAY & WEBSTER, 2009; ZHANG & HORROCKS, 2003).

A decomposição térmica do polifosfato de melamina leva à formação de ultrafosfato de melam e polifosfato de amônio, com liberação de melamina. No entanto, a melamina na fase gasosa compete com a formação de seus produtos de condensação, como o ultrafosfato de melam. A condensação da melamina é assim, acompanhada pela formação de estruturas polifosfóricas. O polifosfato de amônio também pode ser formado a partir de polifosfato de melamina. Além disso, o polifosfato de amônio dissocia-se, liberando amoníaco acima de 300 °C e, os grupos hidroxila condensados livres, proporcionam estruturas reticuladas (ultrafosfato) com eliminação de água. A hidrólise do ultrafosfato de melam gera um derivado

de fosfato de melam ou um polifosfato de melam. Acima de 410 °C, a degradação térmica do ultrafosfato é limitada e, é seguida em torno de 650 °C pela formação relativamente estável do resíduo. O pirofosfato de melamina evolui para melamina durante a decomposição térmica, mas os seus desempenhos térmicos são diferentes entre a melamina e seus outros sais. A formação de camadas carbonizadas é mais significativa e, seu modo de ação é semelhante ao do amônio. A Figura 4 ilustra as reações de decomposição térmica do polifosfato de melamina, conforme descrito acima (MARTÍNEZ, 2017; LAOUTID et al., 2009; LEVCHIK et al., 1996).

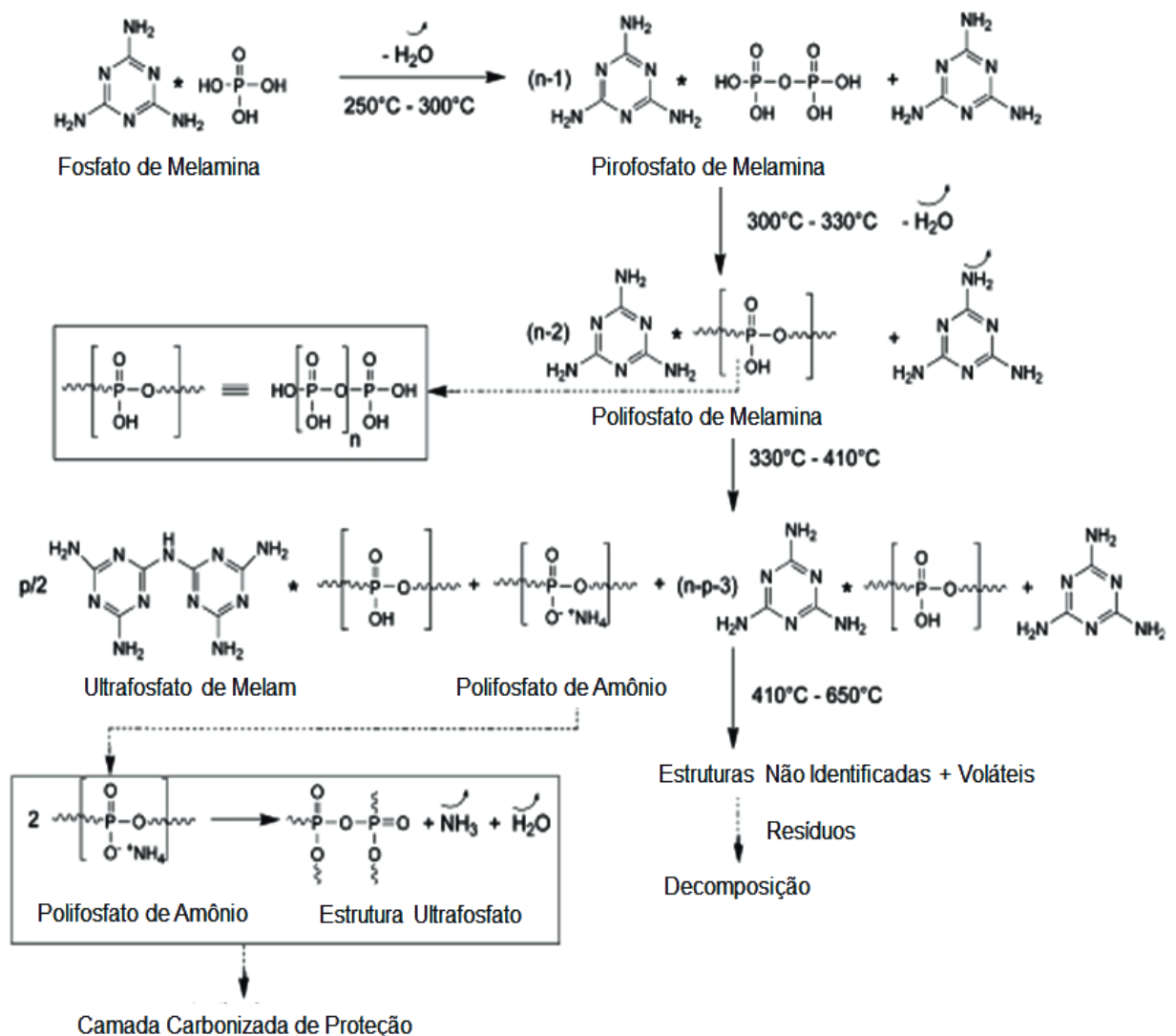
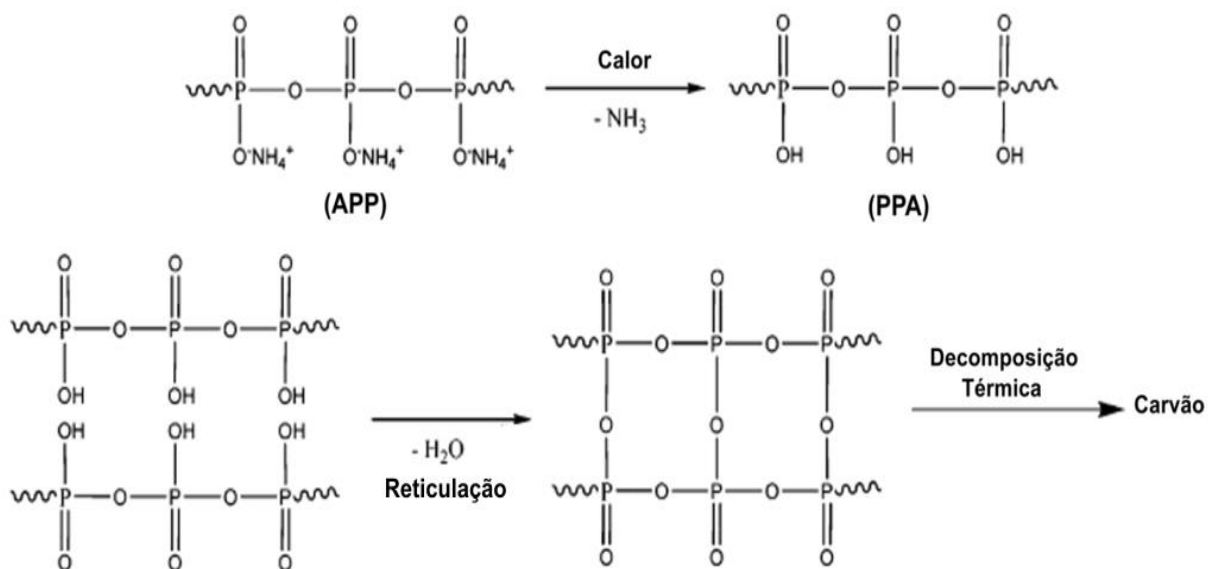


Figura 4: Esquema da reações de decomposição térmica do polifosfato de melamina (MPP).

O polifosfato de amônio (APP) (NH_4PO_3) é um sal inorgânico de ácido fosfórico e amônia, ele é estável e não volátil a temperatura ambiente, porém, em contato com água sofre hidrólise, formando fosfato de mono-amônio. Sua decomposição térmica inicial ocorre entre 150 a 300 °C dependendo do comprimento de cadeia do APP. O produto desta decomposição

é o ácido fosfórico, a amônia e a cerca de 500 °C o poli(ácido fosfórico) (PPA), que se desidrata, liberando H₂O, resultando em uma camada carbonizada, conforme reação 6 (CHATTOPADHYAY & WEBSTER, 2009; DE PAOLI & RABELLO, 2013; QIHENG et al., 2014; MARTINS, 2013).



Reação (6)

Os dois tipos de APP mais comuns são o cristal de fase I, caracterizado pela variação linear no tamanho de suas cadeias e pelo tamanho médio com $n < 100$, pela temperatura média de decomposição inicial de 150 °C e por ser mais solúvel do que o tipo cristal de fase II, que apresenta tamanho de cadeia mais estável e com tamanho médio de $n > 1000$, e temperatura de decomposição inicial em média a 300 °C (CHATTOPADHYAY & WEBSTER, 2009; MARTINS, 2013).

O APP é um eficiente RC não halogenado, comumente utilizado em polímeros termoplásticos como polipropileno (PP), polietileno (PE), poli (cloreto de vinila) (PVC), poliuretanos (TPU), resinas poliéster e polímeros termofixos como epóxi, PU e diversas bases de tintas líquidas ou em pó. Além de não ser tóxico o APP ainda se destaca pela sua ação intumescente, e supressora de fumaça (CHATTOPADHYAY & WEBSTER, 2009; DE PAOLI & RABELLO, 2013; QIHENG et al., 2014; MARTINS, 2013).

3.6. ESPUMAS DE PU TERMORRÍGIDO COM RETARDANTES DE CHAMA

Retardantes de chama são adicionados ao PU durante o processo de mistura de componentes e expansão da espuma, com objetivo de diminuir sua flamabilidade, pois reduzem a taxa de combustão e a propagação de chama no material. No processo de queima, o

PU sem RC, que é altamente inflamável, tende a queimar por completo. No entanto, em um PU com RC, o processo geral de queima é semelhante, mas os RC agem na fase de vapor gerando gases incombustíveis, além de reagirem com o PU, formando uma camada carbonizada de proteção que leva a autoextinção da chama, conforme pode se observar na Figura 5 (CHATTOPADHYAY & WEBSTER, 2009).

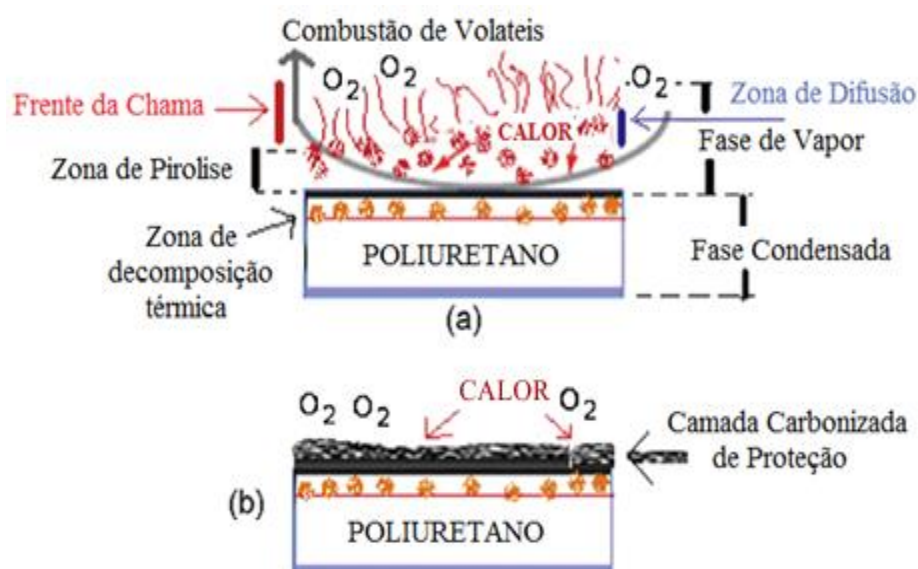


Figura 5: Reação de queima do PU: (a) sem retardantes de chama, tende a queima completa; (b) com retardantes de chama, autoextinção da chama por formação de camada carbonizada de proteção.

Jin et al., (2014) desenvolveram espumas rígidas de PU com RC, utilizando grafite expansível (EG) e alumina trihidratada, combinados respectivamente em diferentes proporções (partes por cem de resina - pcr): (0:30); (0:50); (4:0); (8:0); (12:0); (16:0); (24:0); (4:30); (4:50); (8:30); (8:50); (12:30); (12:50); (16:30); (16:50); (24:30); (24:50). Eles verificaram que as misturas de EG e ATH incorporadas às espumas rígidas de PU, conferiram ótimos resultados como RC. Pois, o resultado do índice limite de oxigênio (LOI) (ASTM D-2863, 1997) da amostra base foi de 26,5 %, enquanto para amostra contendo 24:50 pcr de EG e ATH, o LOI foi de 84,2 %, um ótimo resultado de reação ao fogo da amostra, porém, mediante a aplicação de uma alta concentração de RC. Observaram ainda que, todas as formulações de RC apresentaram bons resultados, e de acordo com o aumento da quantidade destes nas formulações, melhores foram os resultados de reação ao fogo, apresentando assim, uma ampla faixa a ser explorada conforme as necessidades de aplicação final das espumas.

Zheng et al. (2014) desenvolveram espumas rígidas de PU com RC, com grafite expansível (EG) e polifosfato de amônio (APP), combinados respectivamente em diferentes

proporções: (20:0); (0:20); (15:5); (5:15); (10:10 %). As espumas de PU com e sem retardantes de chama apresentaram resultados de LOI (ASTM D2863, 1997) de 19,5 % e 22 % respectivamente. Observaram que as misturas de EG e APP incorporadas às espumas rígidas de poliuretano foram capazes de reduzir a flamabilidade das espumas obtidas, porém, com a indicação de novos estudos em busca de melhores resultados.

Gao et al. (2013) desenvolveram espumas rígidas de PU com RC, utilizando grafite expansível (EG) e polifosfato de melamina (MPP), combinados respectivamente em diferentes proporções de aplicação (%): (10:0); (0:10); (20:0); (0:20); (10:10). Concluíram que a adição de EG e MPP na formulação das espumas rígidas de PU, não alteram significativamente sua condutividade térmica (ASTM C518, 2010) e foi observado um melhor comportamento de reação ao fogo das espumas aditivadas, destacado pelo aumento dos valores de LOI (ASTM D2863, 1997) de 19,1 % da espuma de PU sem retardantes de chama, para 26,5 % nas espumas de PU contendo 10 % de EG e 10 % de MPP.

3.7. CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A determinação da densidade é um ponto de controle da qualidade do produto uma vez que ela é um fator determinante na condutividade térmica. A baixa condutividade térmica das espumas de poliuretano resulta da sua baixa densidade e da sua estrutura de células pequenas e fechadas, formadas por agentes de expansão auxiliares (AEAs) como os CFC's, CO₂, HCFC's, pentanos, etc. A condutividade térmica final de uma espuma (ou fator *k*) é determinada em função das contribuições devidas à: convecção; radiação; condutividade térmica do gás e do polímero, e densidade da espuma (ASTM C177:13; DIN 52612-1:79; EN 12667:01; ISO 8302:11; VILAR, 1999).

A condutividade térmica (*k*) quantifica a propriedade dos materiais de conduzir calor, propriedade que depende da variação de temperatura do sistema. Materiais com alta condutividade térmica são utilizados como dissipadores de calor, pois conduzem calor de forma mais rápida que os materiais com baixa condutividade térmica, por sua vez são utilizados como isolantes térmicos. A condutividade térmica é uma característica específica de cada material, e depende fortemente da temperatura e da pureza do material (especialmente sob baixas temperaturas). Em geral, os materiais tornam-se mais condutores de calor com o aumento da temperatura. A condutividade térmica equivale à quantidade de calor transmitida através de uma espessura, devido a uma variação de temperatura. Para polímeros celulares a determinação da condutividade térmica aparente é realizada por meio de um medidor de

fluxo de calor. (ASTM C177:13; BAIKIRI & NACEF, 2017; DIN 52612-1:79; EN 12667:01; GUPTA & KHAKHAR, 1999; ISO 8302:11; VILAR, 1999).

A Tabela 2 apresenta uma relação de densidade e condutividade térmica de alguns materiais utilizados como isolantes térmicos.

Tabela 2: Propriedades térmicas de materiais isolantes

Material	Densidade (kg·m ⁻³)	Condutividade Térmica 24 °C (W/m·K)
¹ Espuma rígida de PU	32	0,017 (CFC11) 0,022 (HCFC-141B)
^{1,2} Poliestireno Expandido (Isopor)	10-40	0,025-0,035
^{1,3} Lã de vidro	65-160	0,037-0,045
¹ Lã de rocha	100-300	0,046
¹ Cortiça	220	0,049
¹ Madeira (pinho branco)	350-500	0,112

Fonte: ¹VILAR, 1999; ²CONSTRUCLIMA, 2017; ³PROTOLAB, 2017.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Para obtenção das placas aglomeradas de PUs, foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

Resíduos industriais de PU *skin* (PUs), com densidade média de $270 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, doados pela empresa Multispuma Indústria e Comércio Ltda. de Caxias do Sul – RS.

Pré-polímero com base de resina poliéster saturado e diisocianato de 4,4-difenilmetano (MDI), com densidade de $1,17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e viscosidade de $1200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Produzido e fornecido pela empresa BASF Poliuretanos Ltda, como ELASTAN[®] 8004/BR.

Octanoato de estanho (OE), com teor de estanho I de 28 %, estanho II de 27 % e viscosidade a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de até $380 \text{ mPa}\cdot\text{s}$., doado pela empresa Multispuma Indústria e Comércio Ltda. de Caxias do Sul – RS, produzido pela empresa Jiangsu Yoke Technology CO, Ltda., sob o nome comercial de YOKE T-9 (octanoato estanhoso).

Alumina trihidratada (ATH), retardante de chama não halogenado e supressor de fumaça com densidade específica de $2400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, densidade aparente de $700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, teor de AlO_3 de 65 %. Produzido pela empresa Itatex - Especialidade Minerais, sob o nome de Hidraltex 635.

Polifosfato de melamina (MPP), retardante de chama não halogenado, com densidade específica de $1850 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, densidade aparente de 300 a $500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, teor de nitrogênio (N) de 43 % e fósforo (P) de 13 %. Doado por uma empresa de Caxias do Sul.

Polifosfato de amônio (APP), retardante de chama não halogenado, com ação intumescente, densidade específica de $1900 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, densidade aparente de $700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, teor de fósforo (P) de 31 a 32 %, teor de nitrogênio (N) de 14 a 15 %. Produzido pela empresa Clariant Indústria Química, sob o nome comercial de Exolit AP 442.

Trióxido de antimônio + decabromo (TADB), mistura 1 para 3, respectivamente, retardante de chama halogenado, com ação intumescente, o trióxido de antimônio possui densidade específica de $5200 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, o decabromo (óxido de decabromodifenila) possui densidade específica de 2500 a $3200 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Doado por uma empresa de Caxias do Sul.

4.2. MÉTODOS

Esta etapa do estudo descreve as metodologias utilizadas para obtenção e a caracterização dos aglomerados de PUs, com e sem adição de retardantes de chama.

O processamento e produção dos aglomerados de PUs foram realizados no Laboratório de Polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul (UCS) de acordo com os procedimentos descritos a seguir.

4.2.1. Moagem e classificação granulométrica dos resíduos de PU *skin*

Os resíduos industriais de PUs foram moídos em moinho de facas Primotécnica, modelo P1001, potência de 4HP, utilizando peneira de 1,8 cm.

A classificação granulométrica dos resíduos moídos de PUs foi realizada em classificador vibratório Produtest, modelo 2139, (ABNT NM 248, 2003), utilizando peneiras Tyler (T) 7/8 (2,3 cm); 5/8 (1,6 cm); 1/2 (1,3 cm); 3/8 (1,0 cm); 1/4 (0,7 cm) e fundo de peneira (FP). Os parâmetros utilizados foram: controle de vibração em nível 10 (potência máxima) e tempo de processamento de 5 a 10 minutos por batelada.

4.2.2. Desenvolvimento de formulações e obtenção de aglomerados de PUs

Os aglomerados de PUs com e sem a adição de diferentes retardantes de chama, foram desenvolvidos com base inicial nos estudos de Alimena, 2009; Coferrri et al., 2012; Fernandes, 2013; Rauber, 2011 e Rosa & Guedes, 2003. Para o desenvolvimento dos aglomerados foram utilizadas diferentes combinações entre formulações, granulometrias de PUs e processos de mistura, conforme apresentado na Tabela 3.

As misturas das formulações foram realizadas em um misturador (argamassadeira) Paertest, modelo C3010, com 2 níveis de velocidade, sendo utilizado o nível 1 de velocidade. A todas as formulações foram adicionados 1 pcm (partes sobre cem da mistura) de octanoato de estanho e 3 pcm de água destilada. Dois diferentes processos de mistura foram utilizados:

- Método 1 de Mistura - (1) PUs + (mistura de MDI + água + octanoato de estanho), (2) mistura por 2 minutos, (3) adição dos retardantes de chama, (4) mistura por 2 minutos.
- Método 2 de Mistura - (1) PUs + (mistura de MDI + água + octanoato de estanho + retardantes de chama), (2) mistura por 2 minutos.

OBS: A mistura de MDI + demais componentes, foi realizada previamente de forma manual por 2 minutos, utilizando um copo becker e uma espátula metálica.

Para obtenção dos aglomerados de PUs, cada uma das amostras (formulações), previamente misturada, foi disposta em um ²molde metálico e submetida a compressão em uma prensa hidráulica Eletron, modelo 300104-1, usando ³força de fechamento de 5 t, sob temperatura constante de 60 °C por 10 min. Após este processo, os aglomerados foram retirados do molde e armazenados para posterior caracterização de suas propriedades.

Tabela 3: Codificação, formulações e combinações dos métodos de produção dos aglomerados de PUs (% m/m).

Códigos de Identificação e Formulações das Amostras	Componentes das Formulações						Etapas de Produção das Amostras					
	¹ PU _s (%)	² MDI (%)	³ ATH (%)	⁴ MPP (%)	⁵ APP (%)	⁶ TADB (%)	1° ETAPA	2° ETAPA 1° Lote	2° ETAPA 2° Lote	2° ETAPA 3° Lote	2° ETAPA 4° Lote	3° ETAPA
PU _{s(70)}	70	30	-	-	-	-	X	X	X	X	X	X
PU _{s(50)/ATH(20)}	50	30	20	-	-	-	X	X	X	X	X	-
PU _{s(50)/MPP(20)}	50	30	-	20	-	-	X	X	X	X	X	-
PU _{s(50)/APP(20)}	50	30	-	-	20	-	X	X	X	X	X	-
PU _{s(50)/APP(10)/MPP(10)}	50	30	-	10	10	-	X	X	X	X	X	-
PU _{s(50)/MPP(10)/ATH(10)}	50	30	10	10	-	-	X	X	X	X	X	-
PU _{s(50)/ATH(10)/APP(10)}	50	30	10	-	10	-	X	X	X	X	X	-
PU _{s(40)/ATH(30)}	40	30	30	-	-	-	-	X	X	X	X	-
PU _{s(40)/MPP(30)}	40	30	-	30	-	-	-	X	X	X	X	-
PU _{s(40)/APP(30)}	40	30	-	-	30	-	-	X	X	X	X	X
PU _{s(50)/TADB(20)}	50	30	-	-	-	20	-	-	-	-	-	X
PU _{s(40)/TADB(30)}	40	30	-	-	-	30	-	-	-	-	-	X
⁷ PU _s Mistura de Granulometrias médias de 1,3; 1,0 e 0,7cm							X	X	-	X	-	-
PU _s Granulometria média de 0,7cm							-	-	X	-	X	X
Método de Mistura 1							X	X	X	-	-	-
Método de Mistura 2							-	-	-	X	X	X

¹PU *skin* (PUs), ²diisocianato de 4,4-difenilmetano (MDI), ³alumina trihidratada (ATH), ⁴polifosfato de amônio (APP), ⁵polifosfato de melamina (MPP), ⁶trióxido de antimônio + decabromo (TADB), ⁷mistura em partes iguais (m/m).

² **Moldes metálicos:** com formatos adequados aos diferentes corpos de prova necessários (previamente pulverizados com spray de silicone (desmoldante).

³ **Força de fechamento 5 t:** (pressão aprox. de 10,33 kgf·cm⁻², varia de acordo com a área do molde utilizado).

4.2.3. Caracterização

4.2.3.1. Flamabilidade

A flamabilidade dos aglomerados foi avaliada (LPOL/UCS) conforme a norma UL94 da *Underwriters Laboratories* (2014), em quintuplicata (5 corpos de prova por ensaio). Os procedimentos foram realizados conforme descrito para realização do teste de chama vertical.

Os corpos de prova dos aglomerados foram preparados com 125 ± 5 mm de comprimento x $13 \pm 0,5$ mm de largura x espessura de $10 \pm 0,5$ mm, estes foram presos com garra em suporte e submetidos à chama controlada, em duas exposições de 10 segundos cada, foram registrados os tempos de duração da chama no corpo de prova após a primeira aplicação (t_1), e após a segunda aplicação (t_2). Sobre a queima do corpo de prova foi avaliado se esta se estendeu até a garra e se houve gotejamento ou fagulhas que queimassem o algodão. Os parâmetros de classificações de comportamento ao fogo, previstos pela norma UL94-V, podem ser verificados na Tabela 1 (pg.23).

4.2.3.2. Densidade

A densidade dos aglomerados foi determinada no Laboratório de Pesquisa em Química dos Materiais (LPQM) – UCS, conforme a norma ASTM D3574-11 / Teste (A), em triplicata. A massa das amostras foi determinada utilizando uma balança analítica OHAUS, com 0,1 mg de precisão.

O valor da densidade foi determinado pela Equação 1.

$$d = \frac{m}{v} \cdot 1000 \quad \text{Eq. (1)}$$

Sendo: d= densidade aparente ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), m= massa da amostra (g); v= volume da amostra (cm^3).

4.2.3.3. Absorção de água

O teor de absorção de água dos aglomerados foi avaliado (LPQM/UCS) conforme a norma NBR 6578 (ABNT, 1981), em triplicata. As amostras foram pesadas e imersas em água destilada a 23 ± 2 °C por 24 horas, e então retiradas, secas superficialmente com papel absorvente e pesadas em balança analítica OHAUS, com precisão de 0,1 mg.

O teor de absorção de água foi determinado pela Equação 2.

$$AA = \frac{(Mu - Ms)}{Ms} \cdot 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Sendo: AA = absorção de água (%), Mu = massa úmida (g); Ms = massa seca (g).

4.2.3.4. Morfologia

A morfologia dos aglomerados foi analisada no Laboratório Central de Microscopia Prof. Israel Baumvol (LCMic) – UCS, utilizando microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) marca TESCAN, modelo Mira3, e microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Shimadzu, modelo SSX-550, equipado com sensor de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), marca Oxford Instruments, modelo X-Act Penta FET Precision. As amostras foram cortadas em sua seção transversal, utilizando uma lamina fina de estilete, e a área analisada foi recoberta com ouro por deposição a plasma em equipamento Denton Vacuum, Desk V, por 2,5 min.

Para melhor analisar morfologicamente a interação entre os resíduos de PUs e os retardantes de chama dos aglomerados, foi realizada análise de microscopia fotônica utilizando um microscópio fotônico (MF) ZEISS, modelo Axio-A1, e as mesmas amostras utilizadas para MEV e EDS, porém, sem metalização. Em função do principal componente das placas aglomeradas (PUs) estar em granulometria macro, e para se ter noção do todo da amostra, foi também realizada análise por fotografia digital, obtida com câmera Panasonic DMC-FZ40, no LPQM/UCS.

4.2.3.5. Análises mecânicas

A resistência ao rasgamento dos corpos de prova (angular) dos aglomerados foi analisada (LPOL/UCS) de acordo com a norma ASTM D3574-11 / Teste (F), em triplicata. Os ensaios foram realizados em equipamento universal de ensaios EMIC, modelo DL-2000, com velocidade de 500 mm·min⁻¹.

A resistência à compressão dos aglomerados foi analisada (LPOL/UCS) conforme a norma ASTM D3574-11 / Teste (C), em triplicata, utilizando um equipamento universal de ensaios marca EMIC modelo DL-2000, com velocidade de 50 mm·min⁻¹.

4.2.3.6. Condutividade térmica

A condutividade térmica dos aglomerados foi analisada (LPQM/UCS) conforme a norma ASTM C518-10, em triplicata, em ambiente com temperatura controlada (23 ± 2 °C) e umidade de 60 %. As amostras foram dispostas entre 2 placas, uma com resistência elétrica, e controle de temperatura, aquecida à 60 °C (placa superior = T_1), e a placa inferior (T_2) a temperatura ambiente, a estas placas também estão acoplados termopares, ligados a um leitor de temperaturas. Após o início do teste, as temperaturas de ambas as placas (T_1 e T_2) foram registradas a cada 10 minutos, até se chegar a estabilização da oscilação de temperatura de ambas as placas e sua transferência térmica, por ao menos 5 medições. Todo o sistema (Figura 6) foi envolto em manta térmica para evitar transferência de calor ou influência da temperatura externa. A calibração do equipamento foi realizada utilizando poliestireno expandido (isopor) e lã de vidro, com valores de (k) de 0,025 W/m·K e 0,040 W/m·K respectivamente, para determinação do fluxo de calor do sistema (q).

O fluxo de calor do sistema (q) foi determinado pela Equação 3.

$$q = \frac{(k \cdot \Delta T)}{L} \quad \text{Eq. (3)}$$

Sendo: q = fluxo de calor do sistema (W/m²), k = coeficiente de condutividade térmica da amostra (W/m·K); ΔT = variação de temperatura ($T_1 - T_2$) (Kelvin); L = espessura da amostra (m).

O coeficiente de condutividade térmica (k) foi determinado pela Equação 4.

$$k = \frac{(q \cdot L)}{\Delta T} \quad \text{Eq. (4)}$$

Sendo: k = coeficiente de condutividade térmica da amostra (W/m·K); q = fluxo de calor do sistema (W/m²); L = espessura da amostra (m); ΔT = variação de temperatura ($T_1 - T_2$) (Kelvin).

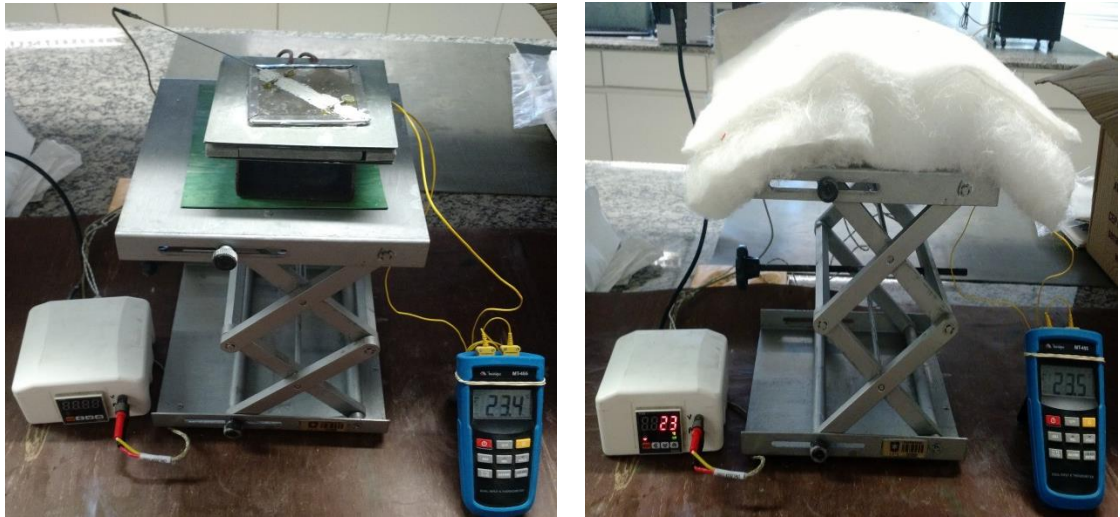


Figura 6: Aparato de ensaio de condutividade térmica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS RESÍDUOS MOÍDOS DE PUS

A Tabela 4 apresenta a classificação granulométrica dos resíduos moídos de PUs, com base nestes resultados foi definida a utilização das granulometrias médias de 1,3; 1,0 e 0,7 cm, pois estas granulometrias juntas somam mais de 81 % do PUs moído e classificado.

Tabela 4: Classificação granulométrica dos resíduos moídos de PUs.

Peneira Granulométrica		Classificação Granulométrica dos Resíduos Moídos de PUs	
TYLER Abertura em Polegadas (in)	Abertura em Milímetros (cm)	Tamanho Médio de Partícula (cm)	PUs Classificado (%)
7/8	2,3	$\geq 2,3$	0
5/8	1,6	1,95	1,53
1/2	1,3	1,45	25,22
3/8	1,0	1,15	24,94
1/4	0,7	0,85	31,41
Fundo de Peneira	0	$\leq 0,70$	16,91

5.2. MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE

Os aglomerados de PUs com e sem retardantes de chamas, foram moldados por compressão a quente, visando a obtenção de aglomerados com a menor densidade possível (massa/volume), porém com boa resistência mecânica aos manuseios necessários, ou seja, aglomerados firmes, que não apresentam desprendimento dos particulados de PUs com facilidade. Para se atingir este objetivo, o molde metálico foi preenchido com um volume mínimo de material, mas suficiente para gerar compressão no interior do molde durante seu fechamento, gerando por consequência uma maior área contato e adesão entre os particulados de PUs. Deve ser observado, que a relação massa/volume de material usado para preencher o molde, variou de acordo com cada tipo de molde utilizado e de cada formulação de aglomerado, sendo este ajuste feito de forma visual e por manuseio dos aglomerados obtidos.

Também deve se observar que os materiais que compõem as formulações apresentam densidades diferentes, logo, cada formulação possui densidade característica à mistura de seus

componentes. Assim, aglomerados de mesma forma e volume, mas com diferentes formulações, tendem a apresentar densidades finais diferentes.

Aglomerados obtidos pelo método de moldagem por compressão a quente ou a frio, conforme os estudos de Alimena, 2009; Coferrri et al., 2012; Fernandes, 2013; Rauber, 2011 e Rosa & Guedes, 2003, são processos razoavelmente demorados, que chegam a levar horas para se obter uma placa aglomerada. No entanto, neste estudo, com ajustes de temperatura durante a moldagem (60 °C) e a adição de octanoato de estanho como agente catalisador de cura do Elastan (agente aglomerante), foi possível reduzir o tempo de obtenção das placas aglomeradas, de horas, para cerca de 10 minutos.

Após a obtenção das placas aglomeradas, em ordem de execução, foram realizados testes de comportamento ao fogo dos aglomerados em desenvolvimento para avaliar a sua flamabilidade. Os materiais que obtiveram os melhores resultados em flamabilidade foram submetidos aos demais ensaios como densidade, microscopias, mecânicos, etc. No entanto, a partir deste ponto, serão apresentados os resultados de densidade e microscopias, antes dos resultados de flamabilidade, para melhor entendimento e embasamento dos detalhes técnicos. Deve ser observado então que os itens de densidade e microscopias que seguem, apresentam somente os resultados dos aglomerados classificados após a avaliação de flamabilidade.

5.3. DENSIDADE

Conforme constatado no processo por moldagem a quente e a partir dos resultados de densidade das placas aglomeradas de PUs e PUs com diferentes retardantes de chama (Tabela 5), observou-se que as amostras contendo 30 % de diferentes retardantes, apresentaram densidades de 696 a 769 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, ou seja, valores entre 194 a 215 % superiores a amostra $\text{PU}_{S(70)}$ (358 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

Assim, constatou-se que a densidade das placas aglomeradas de PUs, tende a aumentar significativamente de acordo com a adição dos aditivos retardantes de chama, pois, estes materiais de origem mineral ou sintética possuem densidades maiores do que o PUs que compõe a amostra base $\text{PU}_{S(70)}$. Deve-se considerar que o percentual de PUs das placas aglomeradas, reduz de 70 para 40 %, com a substituição de 30 % do PUs por 30 % de diferentes retardantes de chama. Fato que de acordo com a regra das proporções, contribui diretamente para o aumento da densidade das amostras que contém retardantes de chama,

quando comparados a amostra PUs₍₇₀₎ que contém somente PUs e agente aglomerante (BASF, 2015; BASF, 2011; CLARIANT, 2013; GAO et al., 2013).

Tabela 5: Medidas de densidade das placas aglomeradas de PUs e PUs com diferentes retardantes de chama.

Amostra	Densidade (kg·m ⁻³)
¹ PU _{S(70)}	358 ± 28,68
² PU _{S(40)} /APP ₍₃₀₎	696 ± 15,60
³ PU _{S(40)} /TADB ₍₃₀₎	769 ± 24,46

¹PU *skin* (PUs), ²Polifosfato de amônio (APP), ³Trióxido de Antimônio + Decabromo (TADB).

5.4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS AGLOMERADOS DE PU *SKIN*

A caracterização morfológica das placas aglomeradas permitiu analisar a interação entre os grânulos de poliuretano *skin* (PUs), com o agente aglomerante (Elastan) e os retardantes de chama. A Figura 7 apresenta a morfologia da placa aglomerada de PUs₍₇₀₎ obtida por fotografia digital (FD) (a), por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) (b) e por microscopia fotônica (c).

A Figura 7 (a) comprova o resultado observado no item 5.2 (Moldagem Por Compressão a Quente) para as placas aglomeradas de PUs, onde há adesão e interação entre os particulados de PUs. A parte mais clara é composta de espuma de PU com células abertas, e a parte mais escura é composta por uma camada mais densa de células fechadas (*skin*). No detalhe de FEG-SEM (b) é possível observar a linha de adesão entre duas partículas de resíduo de PUs por ação do agente aglomerante, bem como o formato das células abertas e fechadas. Na imagem de MF (c) a parte lisa e brilhante é composta pela camada densa de PUs e a parte “rugosa” e opaca é composta pelas células abertas (espuma) recheadas com Elastan. Como o Elastan após a cura torna-se transparente, sua presença só é confirmada pela forte adesão que ocorre entre as partículas do resíduo de PUs.

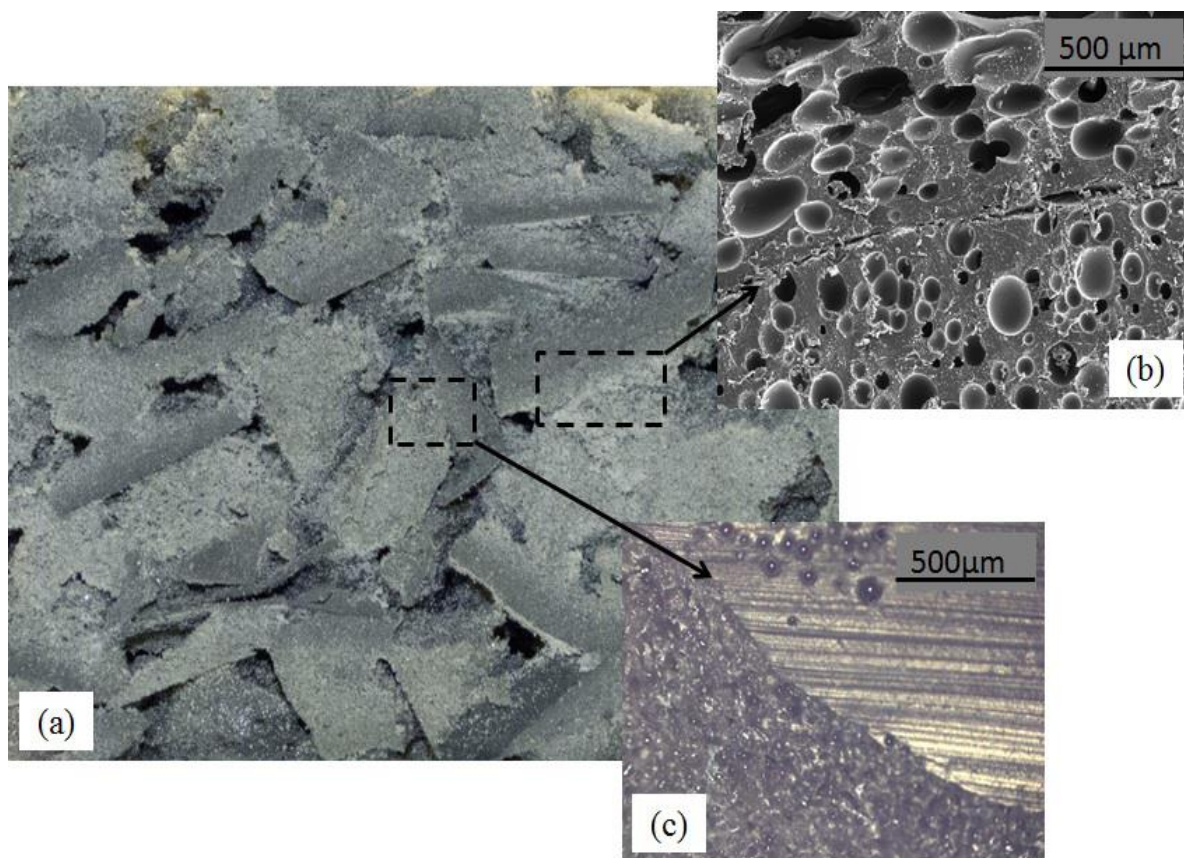


Figura 7: Morfologia da placa aglomerada de $\text{PUs}_{(70)}$ sem retardante de chama. a) Fotografia digital (FD); b) Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) – 135x; c) Microscopia fotônica (MF) – 50x.

A morfologia das placas aglomeradas de PUs com adição do retardante de chama polifosfato de amônio não halogenado (APP) pode ser observada na Figura 8 (FD(a)), que apresenta a mesma aglutinação de partículas que a placa de $\text{PUs}_{(70)}$ (sem retardante de chama). Porém, a espuma de PU de células mais abertas tornou-se mais clara, em relação à placa de $\text{PUs}_{(70)}$, devido a penetração da mistura de agente aglomerante (Elastan) com o retardante de chama (APP) no interior das células; na parte mais escura, não houve a penetração do retardante de chama, pois é a camada mais densa de células fechadas (*skin*), como pode ser observado no detalhe da FEG-SEM (b). Na imagem de MF (c) da Figura 8, a linha demarca a área esbranquiçada com a penetração de retardante de chama na espuma de PUs da área mais escurecida, não se observa a presença do retardante de chama no interior das células, por estas serem fechadas.

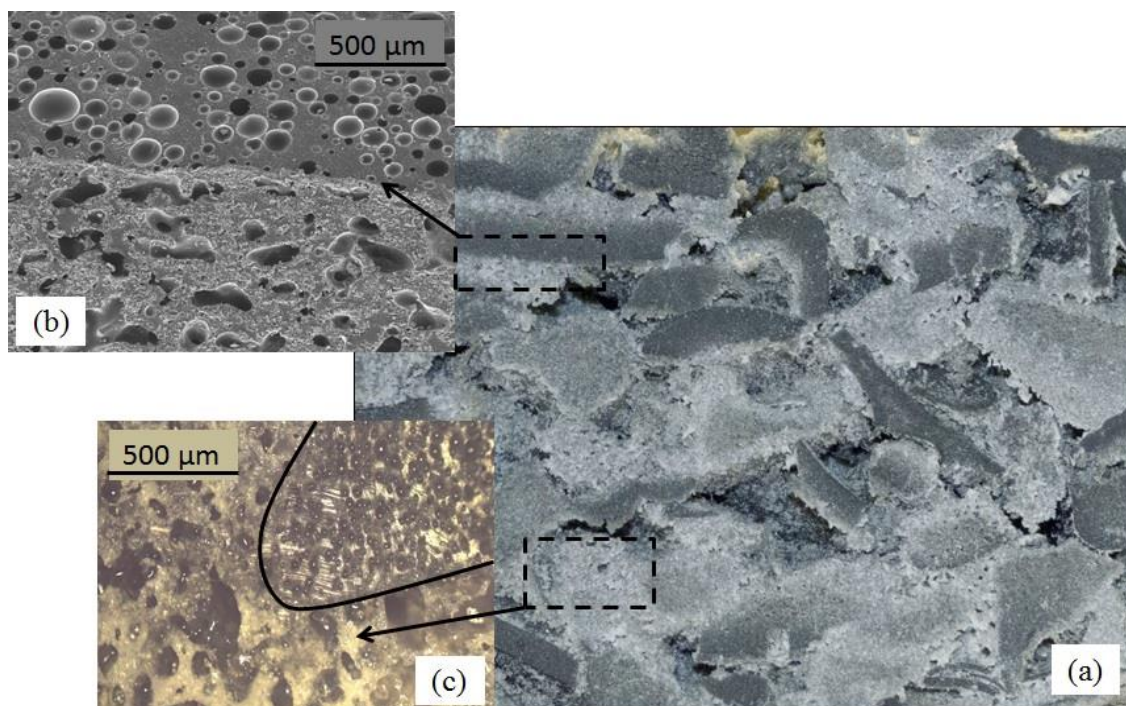


Figura 8: Morfologia da placa aglomerada de $\text{PUs}_{(40)}/\text{APP}_{(30)}$. a) Fotografia digital (FD); b) Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) – 135x; c) Microscopia fotônica (MF) - 50x.

A adição do retardante de chama halogenado trióxido de antimônio + decabromo (TADB) promoveu alterações na morfologia da placa aglomerada de $\text{PUs}_{(40)}/\text{TADB}_{(30)}$, como mostra a Figura 9.

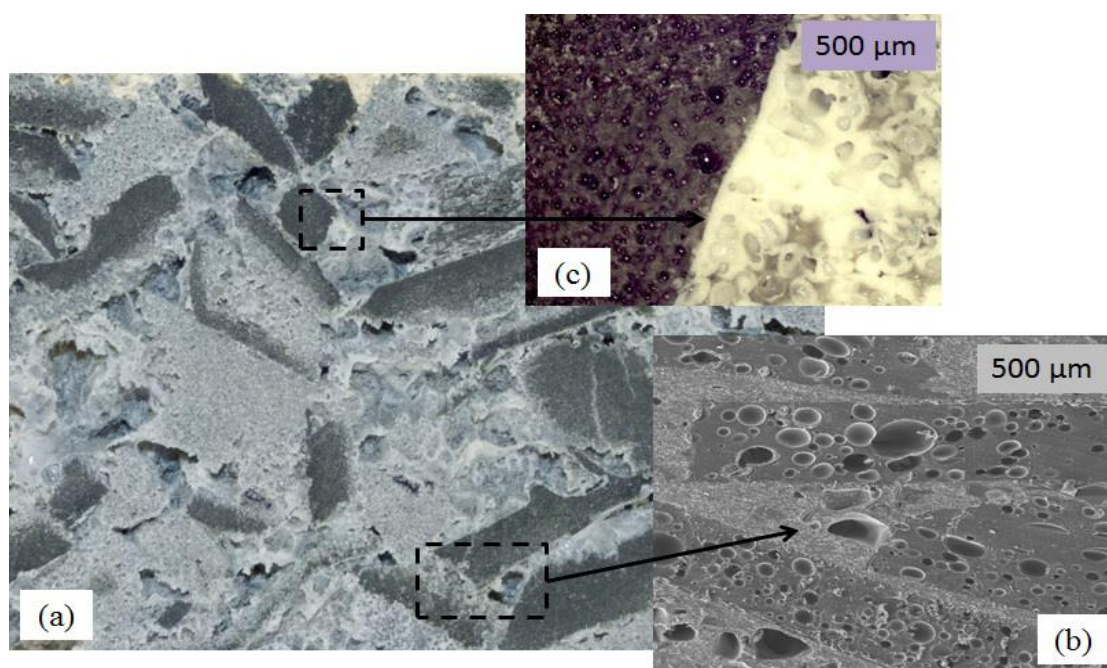


Figura 9: Morfologia da placa aglomerada de $\text{PUs}_{(40)}/\text{TADB}_{(30)}$. a) Fotografia digital (FD), b) Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) – 135x e c) Microscopia fotônica (MF) – 50x.

A adição do retardante de chama TADB aos resíduos de PUs quando moldados por compressão a quente, comportou-se como material elastomérico (emborrachado) e expansível, penetrando em praticamente todos os poros da espuma de PU e completando os espaços vazios entre as partículas do resíduo Figura 9 (a, b, c); conseguindo penetrar até mesmo em algumas células da camada densa do *skin* (Figura 10). Esse comportamento provavelmente ocasionou o aumento na densidade destas placas, conforme resultados da Tabela 5.

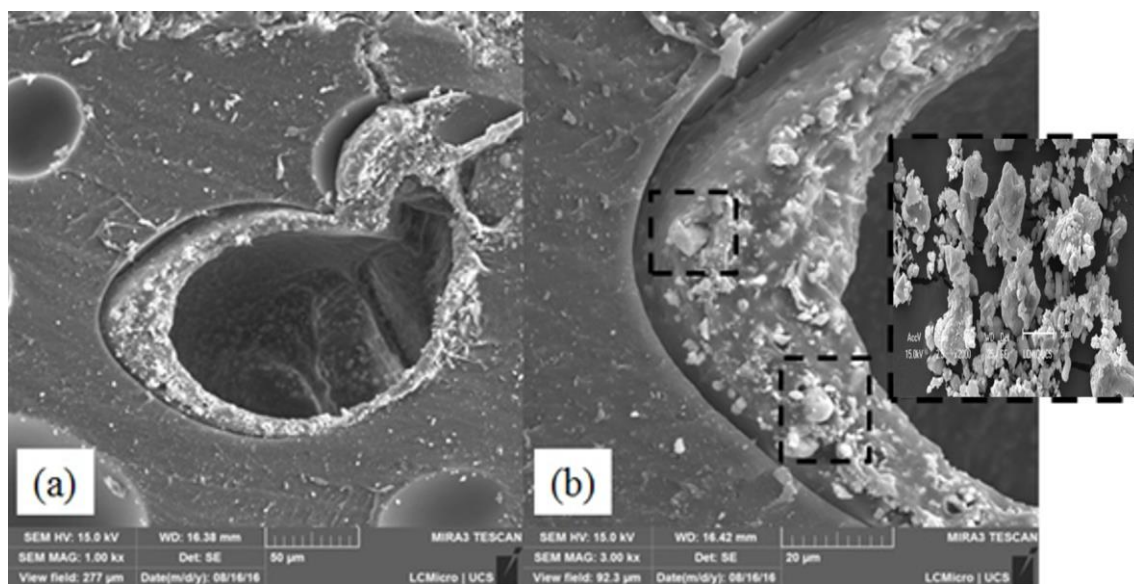


Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM). a) célula da camada densa de PU *skin* penetrada pelo retardante de chama TADB – 1kx; b) em destaque as partículas do retardante de chama TADB incorporadas ao Elastan, dentro da célula do PUs – 3kx, em destaque 2kx.

A Figura 10 (a) mostra o retardante de chama TADB dentro de uma célula fechada da pele do PU e em (b) é possível identificar a estrutura do TADB incorporada ao Elastan dentro da célula, como pode ser observado em destaque.

A análise por Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) das placas aglomeradas de PUs₍₇₀₎ sem retardantes de chama e das placas aglomeradas de PUs₍₄₀₎/APP₍₃₀₎ e PUs₍₄₀₎/TADB₍₃₀₎, estão apresentadas na Figura 11 (a, b, c) respectivamente.

Na Figura 11 (a) FEG-SEM do PU₍₇₀₎ sem adição de retardantes de chama, conforme mostra a imagem de EDS, o percentual de 49,1 de carbono (C) e 38,1 % de ouro (Au), pela deposição do metal na superfície da amostra para realização da análise ; b) FEG-SEM da placa aglomerada com a presença do retardante de chama APP de acordo com o EDS, onde pode ser observado a presença de 16,1 % de fósforo (P) proveniente do polifosfato de amônio; em c) a imagem de FEG-SEM mostra a presença do retardante de chama TADB como

observado na análise de EDS que apresenta 4,9 % de antimônio (Sb) e 25 % de bromo (Br) do trióxido de antimônio + decabromo respectivamente. A diferença entre as placas aglomeradas nas imagens de FEG-SEM (a), (b) e (c), com relação a: estrutura celular e espaços vazios, indicam as alterações que os retardantes de chama proporcionam ao PUs puro, conferindo proteção ao material em relação ao fogo, atingindo a classificação V0 de acordo com a norma UL94-V, como descrito a seguir no item 5.5.

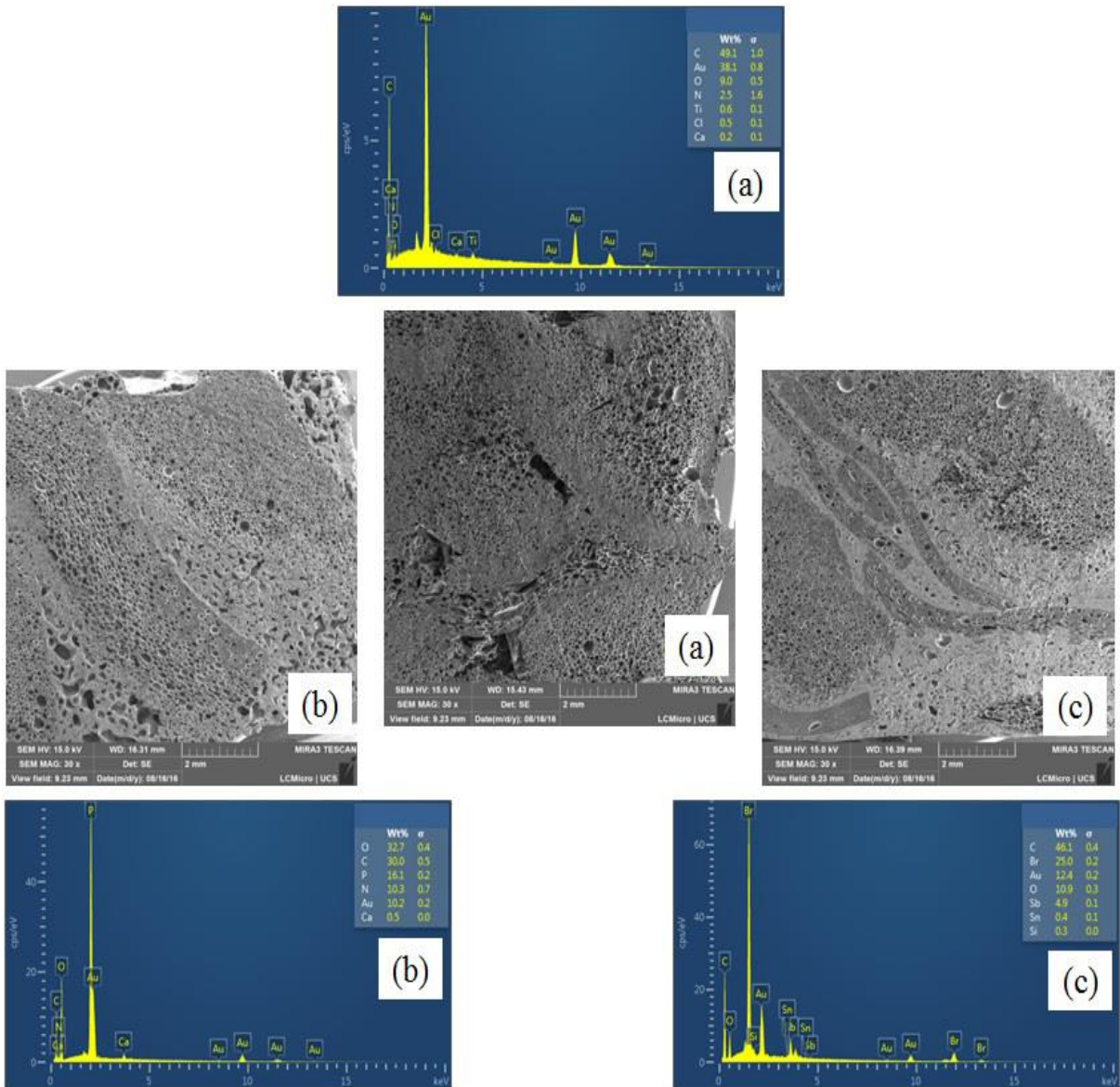


Figura 11: a) Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da placa aglomerada de PUs₍₇₀₎ sem retardante de chama – 30x; b) FEG-SEM e EDS da placa aglomerada de PUs₍₄₀₎/APP₍₃₀₎ – 30x; c) FEG-SEM e EDS da placa aglomerada de PUs₍₄₀₎/TADB₍₃₀₎ – 30x.

5.5. FLAMABILIDADE

Após a etapa de moldagem, os aglomerados de PUs com e sem retardantes de chama, foram submetidos a ensaios de flamabilidade (UL94-V), sendo este o principal objetivo do estudo, e portanto, também fator decisivo e classificatório no desenvolvimento dos materiais e na continuidade das demais caracterizações. Assim, a cada etapa dos testes de flamabilidade foram realizados ajustes de formulação, métodos de mistura e ainda foi analisada a influência de diferentes granulometrias de PUs adicionado as formulações, visando melhores resultados de comportamento ao fogo das composições das placas aglomeradas desenvolvidas.

A Tabela 6 apresenta os resultados de flamabilidade das placas aglomeradas de PUs. Conforme pode ser verificado, nas 3 etapas de testes, a amostra $PU_{S(70)}$ (sem retardantes de chama) queimou com grande facilidade e rapidez, o material foi totalmente consumido pela chama, a queima gerou altos níveis de liberação de fumaça e fuligens negras e também apresentou gotejamento flamejante que queimou o algodão posicionado abaixo da amostra, demonstrando assim, o alto nível de flamabilidade deste material.

Na primeira etapa de testes de flamabilidade, foram avaliadas as amostras com formulações da Tabela 3, PUs (mistura de granulometrias médias de 1,3; 1,0 e 0,7 cm), obtidas pelo método 1 de mistura. Os resultados obtidos mostram que e as placas de PUs com 20 % de diferentes retardantes apresentaram melhor comportamento ao fogo (comparadas a amostra $PU_{S(70)}$), queimando lentamente, sem gotejamento e com menor liberação de fumaça e fuligens. Foi constatado ainda, que a amostra $PU_{S(50)}/APP_{(20)}$ se sobressaiu dentre as demais desta etapa, por conta da reação de queima mais lenta, sem gotejamentos, baixa liberação de fumaça e fuligens, mas principalmente, pela autoextinção da chama entre 30 a 50 segundos. No entanto, nenhum desses resultados pode ser validado de acordo com a norma UL94-V, devido ao tempo de combustão de cada amostra ensaiada ter excedido 30 segundos, que é o tempo máximo estipulado de classificação nesta norma.

Tabela 6: Reação ao fogo dos aglomerados de PUs e PUs com diferentes retardantes de chama.

	Amostra	Tempo de Queima (s)	Observações	Classificação UL94-V
PRIMEIRA ETAPA	PU _{S(70)}	>30	Incendiou completamente, gotejamento flamejante, queimou o algodão	NC
	PU _{S(50)} /MPP ₍₂₀₎	>30	Baixo poder de autoextinção da chama, queima lenta e latejante, sem gotejamento	NC
	PU _{S(50)} /ATH ₍₂₀₎	>30	Baixo poder de autoextinção da chama, queima lenta e latejante, sem gotejamento	NC
	PU_{S(50)}/APP₍₂₀₎	40-50	Autoextinguível, sem gotejamento	NC
	PU _{S(50)} /MPP ₍₁₀₎ /ATH ₍₁₀₎	>30	Baixo poder de autoextinção da chama, queima lenta e latejante, sem gotejamento	NC
	PU _{S(50)} /MPP ₍₁₀₎ /APP ₍₁₀₎	>30	Baixo poder de autoextinção da chama, queima lenta e latejante, sem gotejamento	NC
	PU _{S(50)} /APP ₍₁₀₎ /ATH ₍₁₀₎	>30	Baixo poder de autoextinção da chama, queima lenta, sem gotejamento	NC
SEGUNDA ETAPA – 4º Lote	PU _{S(70)}	>30	Incendiou completamente, gotejamento flamejante, queimou o algodão	NC
	PU _{S(50)} /MPP ₍₂₀₎	>30	Baixo poder de autoextinção da chama, queima lenta e latejante, sem gotejamento	NC
	PU _{S(50)} /ATH ₍₂₀₎	>30	Baixo poder de autoextinção da chama, queima lenta e latejante, sem gotejamento	NC
	PU_{S(50)}/APP₍₂₀₎	10-30	Autoextinguível, sem gotejamento	V1
	PU _{S(50)} /MPP ₍₁₀₎ /ATH ₍₁₀₎	>30	Baixo poder de autoextinção da chama, queima lenta e latejante, sem gotejamento	NC
	PU _{S(50)} /MPP ₍₁₀₎ /APP ₍₁₀₎	>30	Baixo poder de autoextinção da chama, queima lenta e latejante, sem gotejamento	NC
	PU _{S(50)} /APP ₍₁₀₎ /ATH ₍₁₀₎	>30	Baixo poder de autoextinção da chama, queima lenta, sem gotejamento	NC
	PU_{S(40)}/APP₍₃₀₎	<10	Autoextinguível, sem gotejamento	V0
	PU _{S(40)} /MPP ₍₃₀₎	>30	Baixo poder de autoextinção da chama, queima lenta, sem gotejamento	NC
PU _{S(40)} /ATH ₍₃₀₎	>30	Baixo poder de autoextinção da chama, queima lenta, sem gotejamento	NC	
TERCEIRA ETAPA	PU _{S(70)}	>30	Incendiou completamente, gotejamento flamejante, queimou o algodão	NC
	PU_{S(40)}/APP₍₃₀₎	<10	Autoextinguível, pouca fumaça, baixa abrangência da chama no CP, sem gotejamento	V0
	PU _{S(50)} /TADB ₍₂₀₎	>30	Baixo poder de autoextinção da chama, queima lenta, muita fumaça, alta abrangência da chama no CP, sem gotejamento	NC
	PU_{S(40)}/TADB₍₃₀₎	<10	Autoextinguível, muita fumaça, alta abrangência da chama no CP, sem gotejamento	V0

PU *skin* (PUs), alumina trihidratada (ATH), polifosfato de amônio (APP), polifosfato de melamina (MPP), trióxido de antimônio + decabromo (TADB), Não Classificado (NC).

Na segunda etapa de testes de flamabilidade, as amostras foram separadas em 4 lotes diferentes, de acordo com as formulações, granulometrias do PUs e métodos de mistura utilizados, conforme mostrado na Tabela 3.

No lote 1 de amostras, foram encontrados os mesmos resultados obtidos na etapa 1 dos ensaios de flamabilidade para as amostras contendo 20 % de retardantes de chama. No entanto, as amostras contendo 30 % de retardantes de chama apresentaram resultados significativamente melhores em relação as amostras contendo 20 % de retardantes de chama. A amostra $PU_{S(40)}/APP_{(30)}$ atingiu resultado V0 de comportamento ao fogo (UL94-V), porém, apresentando instabilidade na reação de autoextinção da chama, fazendo com que os resultados variassem. Assim, em busca de melhorias dos resultados optou-se pela repetição dos ensaios a partir de corpos de prova produzidos utilizando somente as granulometria de PUs (Tyler 1/4 – 0,7 cm), originando assim as amostras do lote 2.

No lote 2 de amostras, os resultados se mostraram basicamente os mesmos do lote 1. Assim, verificou-se que as diferentes granulometrias de PUs utilizadas nas formulações, não geraram alterações nos resultados de flamabilidade. No entanto, quando utilizada a granulometria de 0,7 cm de PUs, as placas apresentaram melhoras ao manuseio e na confecção dos corpos de prova. Portanto, embora não tenha gerado alterações nos resultados de flamabilidade, foi decidido que a granulometria de 0,7 cm passaria a ser a utilizada. Como os ensaios deste lote também não geraram melhorias nos resultados de flamabilidade optou-se então, em reformular as metodologias de mistura das formulações. Desta forma, foram elaboradas as amostras dos lotes 3 e 4, sob nova metodologia de mistura das formulações (método 2 de mistura).

Para os lotes 3 e 4 de amostras, foi observado que a mudança no método de mistura das formulações, melhorou significativamente os resultados, eliminando a instabilidade no comportamento de reação ao fogo nas amostras. Assim, as amostras $PU_{S(40)}/APP_{(30)}$, confirmaram os resultados apresentados anteriormente (Lote 1), como menor velocidade de queima, baixo nível em liberação de fumaça e fuligens, sem gotejamento e com autoextinção da chama em até 10 segundos por amostra, atingindo assim, a classificação V0 de comportamento ao fogo (Tabela 1 e Figura 12) de acordo com a norma UL94-V, devendo ser observado ainda, que esta é a melhor classificação possível desta norma. Foi identificada também, uma melhoria significativa no resultado da amostra $PU_{S(50)}/APP_{(20)}$, que passou de “não classificada” segundo a norma no ensaio anterior, para um resultado V1, pois os tempos de queima desta amostra reduziram de 40 a 50 segundos, para 10 a 30 segundos por amostra.

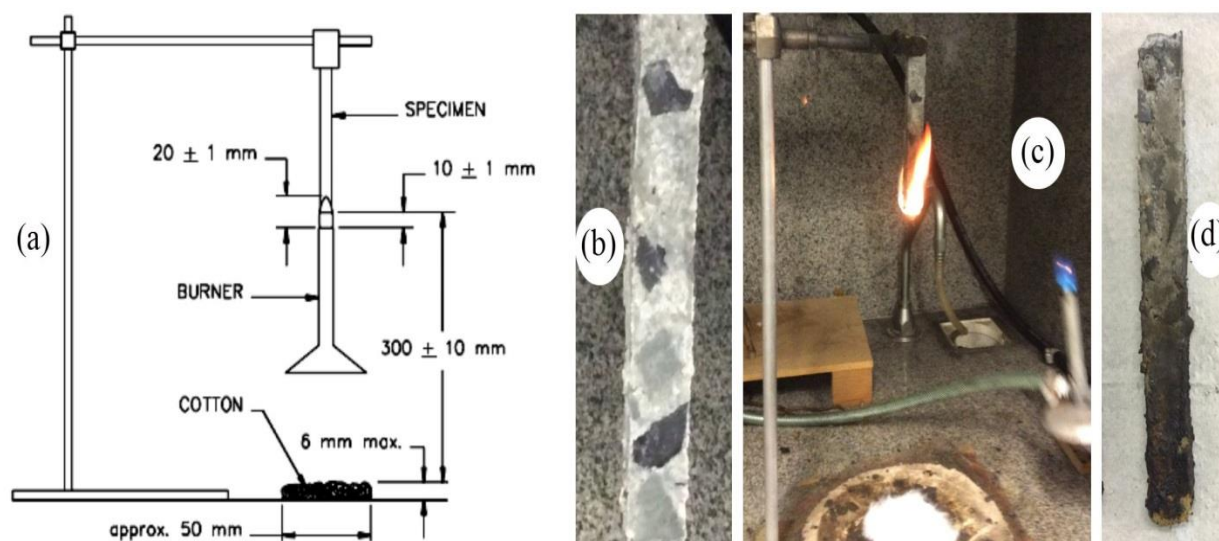


Figura 12: a) Representação do aparato de teste da norma UL94-V; b) Amostra $PU_{S(40)}/APP_{(30)}$ antes do teste; c) Amostra $PU_{S(40)}/APP_{(30)}$ – Teste Norma UL94-V; d) Amostra $PU_{S(40)}/APP_{(30)}$ depois do teste – Classificação V0 UL94-V.

Com relação às diferentes granulometrias de PUs nos lotes 3 e 4 de amostras, foi observado novamente, que as diferentes granulometrias do PUs não levaram a nenhuma mudança significativa nos resultados de comportamento ao fogo nas amostras. Confirmando assim, que as melhorias apresentadas nos resultados, podem estar relacionadas à mudança no método de mistura e pelas adequações feitas nas formulações. Porém, como descrito anteriormente, a granulometria de 0,7 cm (Tyler 1/4 - granulometria menor) proporcionou maior acomodação do particulado da amostra no molde antes do processo de moldagem, melhorando a aparência física (estética) das placas obtidas. Portanto, embora a diferença de granulometria não tenha gerado significância nos resultados de reação ao fogo, a menor granulometria foi avaliada como ideal a ser utilizada neste estudo, pela facilidade de moldagem e aparência estética das placas aglomeradas desenvolvidas, como mostrado nas Figura 7, Figura 8 e Figura 9.

Desta forma, para melhor visualização de resultados, a Tabela 6 apresenta somente os resultados obtidos da segunda etapa de ensaios de flamabilidade, os quais são os referentes ao lote 4 de amostras.

Mediante ao resultado V0 de reação ao fogo obtido na segunda etapa (lote 4) de ensaios de flamabilidade, com uma das formulações contendo retardantes de chama não halogenados ($PU_{S(40)}/APP_{(30)}$), optou-se então, por realizar uma terceira etapa de testes de flamabilidade, com a adição de novas formulações com um retardante de chama halogenado

(TADB), para servir como possível comparativo, para este tipo de aplicação, em uma relação de eficiência e custo/benefício entre retardantes de chama não halogenados vs halogenados.

A terceira etapa de testes de flamabilidade foi realizada para avaliar as amostras obtidas pelas formulações da Tabela 3, com PUs de granulometria de 0,7 cm, preparadas conforme o método 2 de mistura.

Os resultados obtidos na 3ª etapa (Tabela 6), mostram eficiência equivalente entre as amostras de $PU_{S(40)}/APP_{(30)}$ e $PU_{S(40)}/TADB_{(30)}$, pois ambas as amostras apresentaram queima lenta, sem gotejamento e com autoextinção da chama em até 10 segundos por amostra, atingindo assim a classificação V0 de comportamento ao fogo (Tabela 1 e Tabela 6), de acordo com a norma UL94-V. No entanto, deve ser observado, que a amostra $PU_{S(40)}/TADB_{(30)}$ que contém retardante de chama halogenado, apresentou maior abrangência da chama nos corpos de prova (Figura 13 (b)), e maior liberação de fumaça e fuligens, apresentando portanto, desvantagem de apelo ambiental e ainda certa desvantagem técnica em relação a amostra $PU_{S(40)}/APP_{(30)}$, que contém retardante de chama não halogenado.

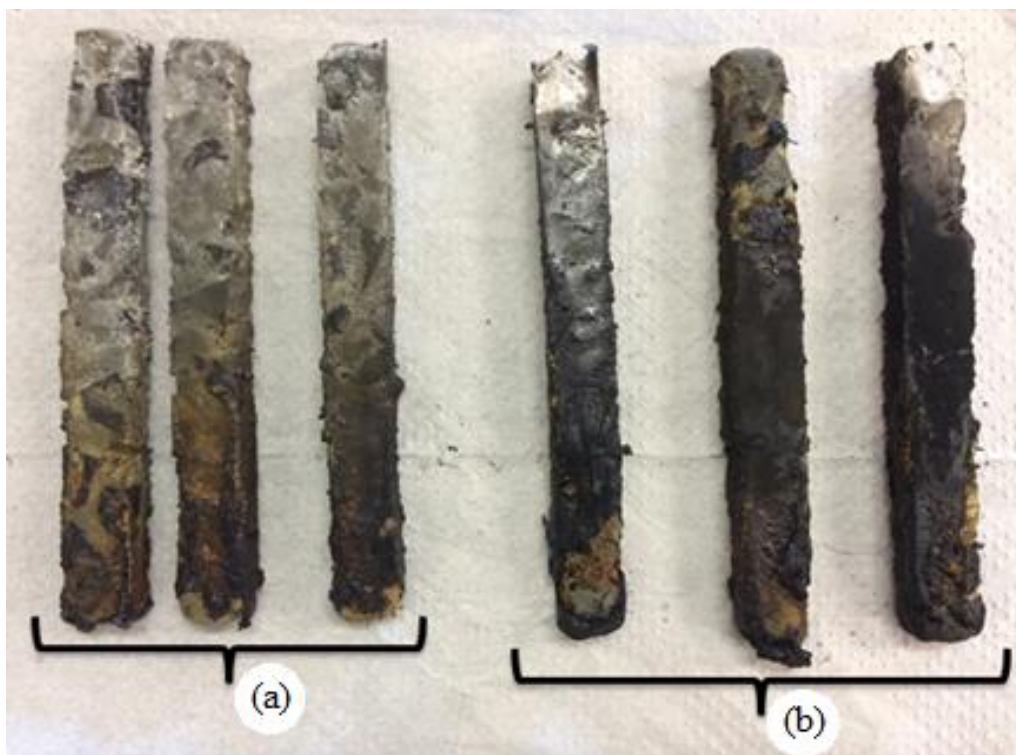


Figura 13: Fotografia Digital dos corpos de prova após o ensaio de queima (Classificação V0 - UL94-V): a) $PU_{S(40)}/APP_{(30)}$; b) $PU_{S(40)}/TADB_{(30)}$.

A análise do interior dos corpos de prova antes e após o teste de chamas para a placa aglomerada $\text{PUS}_{(40)}/\text{APP}_{(30)}$ está apresentada na Figura 14.

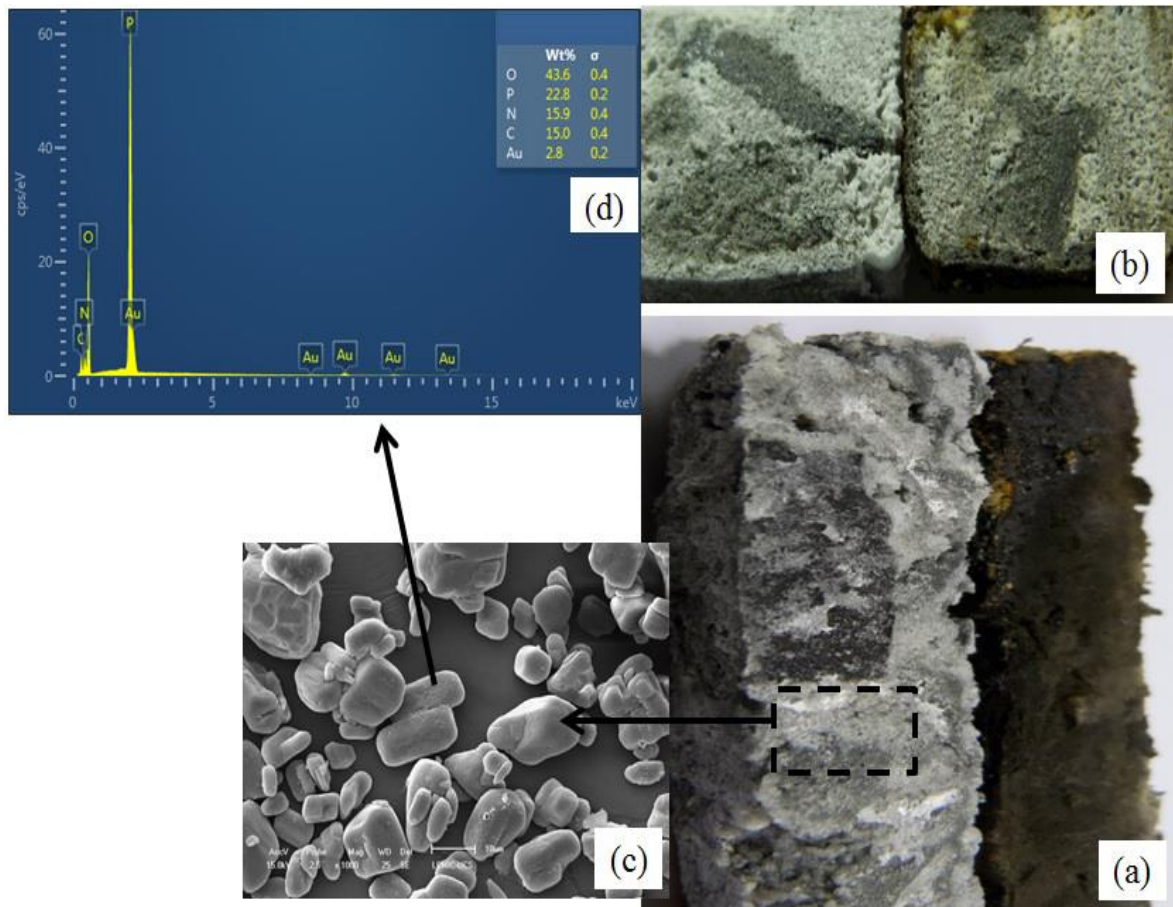


Figura 14: Morfologia do corpo de prova de $\text{PUS}_{(40)}/\text{APP}_{(30)}$. a) Fotografia digital (FD) dos corpos de prova antes e após o teste de chama; b) FD do interior dos corpos de prova antes e após o ensaio de chama, respectivamente; c) Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) das partículas do APP – 1kx; d) Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do APP.

Conforme discutido na avaliação morfológica das placas aglomeradas $\text{PUS}_{(40)}/\text{APP}_{(30)}$, com a penetração da mistura do agente aglomerante (Elastan) com o retardante de chama (APP) no interior das células do $\text{PUS}_{(40)}$ na Figura 8(a) e na Figura 14(b) após o teste de chama, confirma-se que o retardante de chama APP protegeu o interior do corpo de prova, pois, as chamas não foram além da superfície, justificando a classificação V0 - UL94-V. A imagem (c) mostra o formato da partícula do retardante de chama APP e (d) a análise da composição química do APP, com destaque para o pico de fósforo (P) do polifosfato de amônio.

A Figura 15 ilustra a análise dos corpos de prova antes e após o teste de chamas para a placa aglomerada $\text{PUS}_{(40)}/\text{TADB}_{(30)}$.

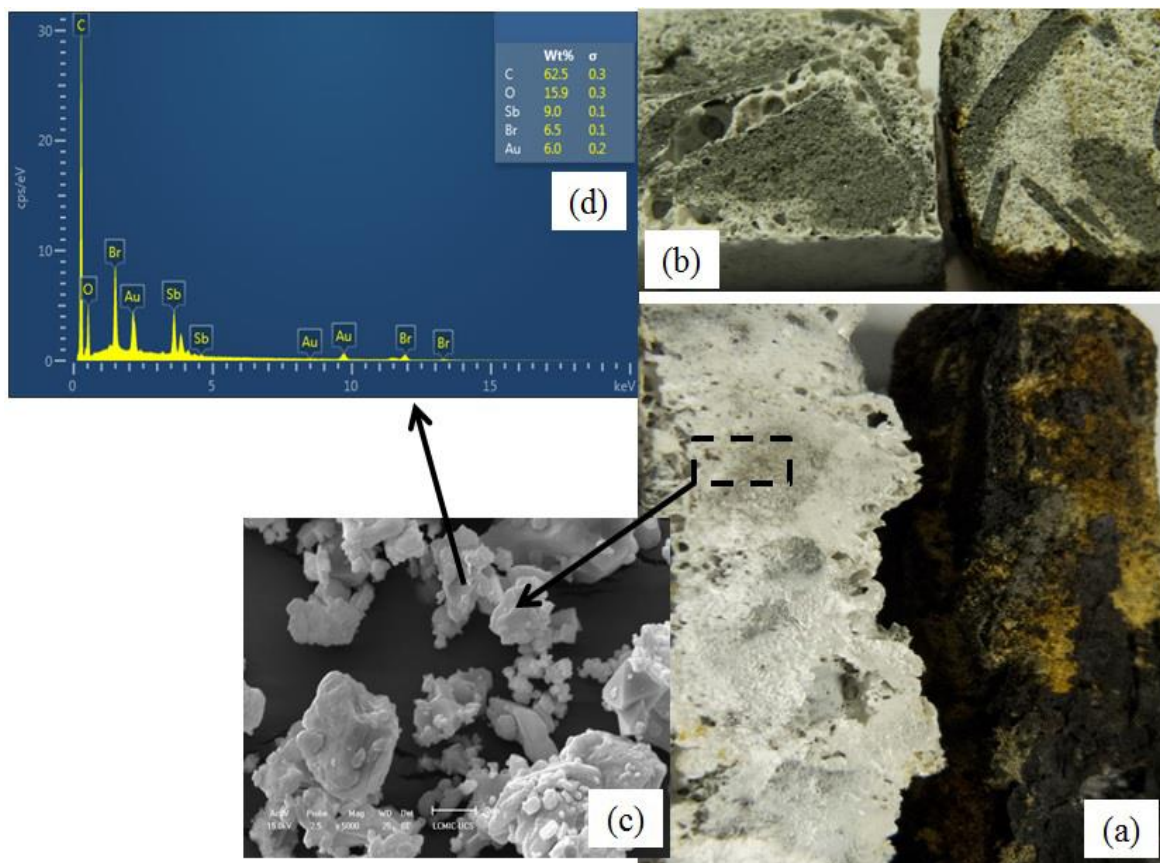


Figura 15: Morfologia do corpo de prova de $PU_{S(40)}/TADB_{(30)}$: a) Fotografia digital (FD) dos corpos de prova antes e após o teste de chama, respectivamente, b) FD do interior dos corpos de prova antes e após o teste de chama, c) Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) do TADB – 5kx, d) Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do TADB.

Como discutido na avaliação morfológica o retardante de chama TADB apresentou característica elastomérica e expansível, com penetração além das células abertas, também em parte das células da camada densa (*skin*). A Figura 15 (b) mostra o interior do corpo de prova antes e após o teste de chama, respectivamente, totalmente preservado. É possível observar em (a) que a cobertura externa do corpo de prova pelo retardante de chama TADB foi mais uniforme em relação ao corpo de prova com o retardante de chama APP (Figura 14 (a)), provavelmente devido à sua característica expansível. A imagem (c) mostra a morfologia de partículas do retardante de chama TADB e em (d) a análise da composição química do TADB. A amostra $PU_{S(40)}/TADB_{(30)}$ também obteve a classificação V0 de acordo com a Norma UL94-V.

De acordo com a análise de flamabilidade, a diferença entre a medida de densidade das placas aglomeradas com e sem retardantes de chama, não influenciou no comportamento das amostras em relação ao teste de chama, pois ambas as amostras foram classificadas pela norma UL94-V.

5.6. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A Tabela 7 e a Figura 16 apresentam os resultados dos ensaios de resistência a compressão das amostras $PU_{s(70)}$, $PU_{s(40)}/APP_{(30)}$ e $PU_{s(40)}/TADB_{(30)}$, sendo avaliados os resultados nos pontos 10, 30, 50, 60 e 61-70 % de compressão.

Tabela 7: Resistência à compressão das amostras: $PU_{s(70)}$; $PU_{s(40)}/APP_{(30)}$ e $PU_{s(40)}/TADB_{(30)}$.

Deformação (%)	(Resistência à Compressão) - Tensão (MPa)		
	¹ $PU_{s(70)}$	² $PU_{s(40)}/APP_{(30)}$	³ $PU_{s(40)}/TADB_{(30)}$
10	74,3 ± 4,0	145,7 ± 17,0	149,9 ± 13,8
30	356,6 ± 13,6	426,2 ± 41,4	389,6 ± 34,5
50	868,5 ± 39,7	1191,5 ± 165,6	856,7 ± 88,2
60	2055,2 ± 82,6	2598,1 ± 773,2	1480,8 ± 170,4
61-70	5603,6 ± 159,3	5642,8 ± 131,4	5573,2 ± 423,1

¹PU skin (PUs), ²Polifosfato de amônio (APP), ³Trióxido de Antimônio + Decabromo (TADB).

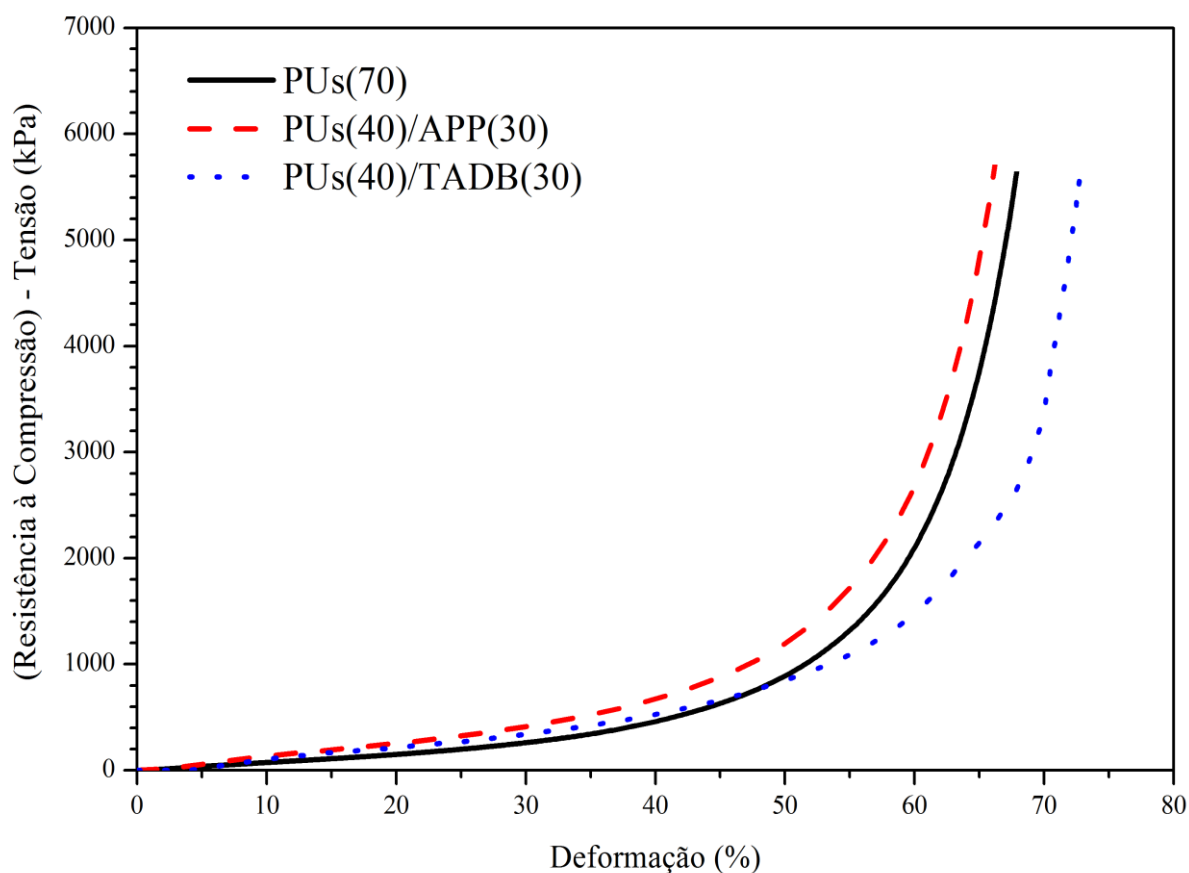


Figura 16: Análise de resistência à compressão das amostras: $PU_{s(70)}$; $PU_{s(40)}/APP_{(30)}$ e $PU_{s(40)}/TADB_{(30)}$.

Considerando a compressão de 10 a 60 % das amostras PUS₍₄₀₎/APP₍₃₀₎ e PUS₍₄₀₎/TADB₍₃₀₎, foram constatados aumentos significativos de resistência à compressão, que podem estar relacionados a uma maior resistência mecânica conferida aos aglomerados, devido a adição dos retardantes de chama, assim, reduzindo a quantidade de material celular destas amostras e por consequência a quantidade de espaços vazios facilmente compactáveis, melhorando significativamente a resistência à compressão das amostras. Já para as deformações de 61 a 70 % das amostras, observa-se uma tendência de equivalência dos valores de resistência à deformação, fato possivelmente relacionado ao ponto onde toda estrutura celular (PUs) das 3 amostras, já tenha compactado, eliminando assim, possíveis diferenças de valores de tensão por influência da quantidade de espaços vazios das amostras. No entanto, para a amostra PUS₍₄₀₎/TADB₍₃₀₎ observa-se que o percentual de compressão foi significativamente superior as demais amostras. Estes resultados podem possivelmente ser atribuídos a característica elastomérica/expansível apresentada pela mistura de agente aglomerante (Elastan) + TADB, utilizados para produção da placa aglomerada, a qual, manualmente apresentou maior flexibilidade, possivelmente oferecendo maior compressibilidade.

Ainda deve ser observado que todos os ensaios ficaram limitados à capacidade da célula de carga do equipamento utilizado, portanto sendo impossível atingir o valor desejado de 75 a 80 % de compressão das amostras. Existe uma diferença significativa entre as densidades das 3 amostras testadas no ensaio de compressão, fato que possivelmente pode influenciar diretamente nos resultados de tensão, pois as amostras possuem volumes iguais, porém com diferentes quantidades de material (massa), ou seja, uma influência direta na quantidade de vazios das amostras. Assim, a avaliação de compressão destes materiais sofre possivelmente influências da composição de cada aglomerado de PUs testado, e também de suas densidades aparentes. Embora a amostra PUS₍₄₀₎/TADB₍₃₀₎ tenha apresentado a maior densidade ($769 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) em relação as amostras PUS₍₇₀₎ ($358 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$); PUS₍₄₀₎/APP₍₃₀₎ ($696 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), ela apresentou menor resistência à compressão na faixa de 61 a 70 %, justamente pelos espaços vazios da placa terem sido preenchidos pelo TADB expandido (Figura 17c), porém, por apresentar características elastomérica/expansível, possibilitou maior compressão.

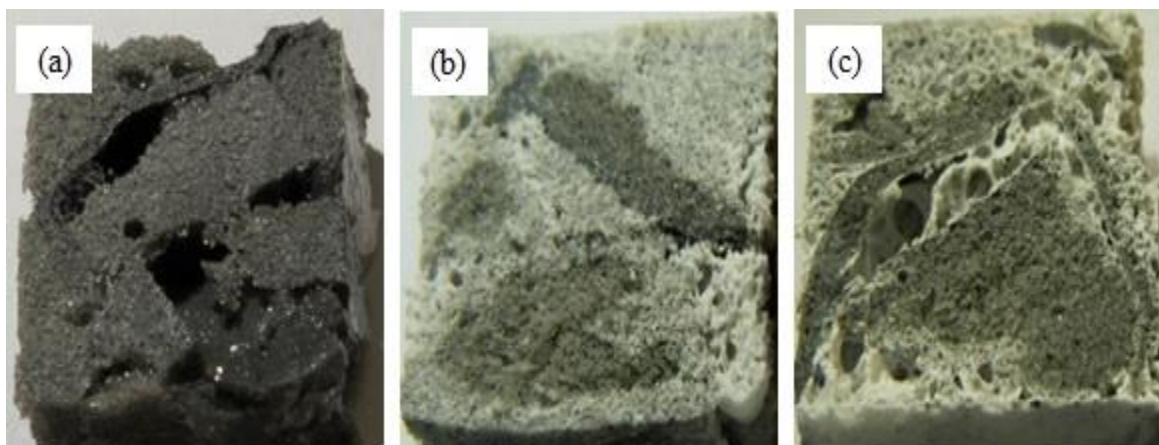


Figura 17: Fotografia Digital de Comparação entre as placas aglomeradas com e sem retardantes de chama: (a) PUS₍₇₀₎; (b) PUS₍₄₀₎/APP₍₃₀₎ e (c) PUS₍₄₀₎/TADB₍₃₀₎.

Também é possível se justificar a variação de propriedades mecânicas dos materiais testados, devido a diferentes níveis de compatibilidade dos diferentes retardantes de chama com o agente aglomerante e os grânulos de PU, além do fato que em determinados casos altas concentrações de cargas particuladas (retardantes de chama) adicionadas a misturas poliméricas, podem levar a variações e reduções das propriedades mecânicas das misturas (CHATTOPADHYAY & WEBSTER, 2009; PANI et al., 2013).

5.7. RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO

A Tabela 8 e a Figura 18 ilustram os resultados dos ensaios de resistência ao rasgamento das amostras. Pode-se observar que as amostras PUS₍₇₀₎ e PUS₍₄₀₎/APP₍₃₀₎ possuem valores similares de tensão, e a amostra PUS₍₄₀₎/TADB₍₃₀₎ apresenta uma tensão de 21,31 N/mm, cerca de 30 % superior as demais amostras. Tal fato pode ser atribuído a melhor adesão dos particulados pela maior densidade desta amostra em relação às demais, pois neste caso, maior densidade leva a maior massa em relação a dimensão da amostra, logo maior área interfacial de contato entre os grânulos de PUs e o agente aglomerante.

Tabela 8: Resistência ao rasgamento das amostras: PUS₍₇₀₎; PUS₍₄₀₎/APP₍₃₀₎ e PUS₍₄₀₎/TADB₍₃₀₎.

Amostra	Espessura (mm)	Força Máxima (N)	Resistência Máxima ao Rasgamento (N/mm)
¹ PUS ₍₇₀₎	6,01 ± 0,18	97,8 ± 10,44	16,3 ± 1,64
² PUS ₍₄₀₎ /APP ₍₃₀₎	6,50 ± 0,65	107,9 ± 10,17	16,6 ± 0,21
³ PUS ₍₄₀₎ /TADB ₍₃₀₎	5,90 ± 0,16	125,5 ± 6,90	21,3 ± 1,72

¹PU skin (PUs), ²Polifosfato de amônio (APP), ³Trióxido de Antimônio + Decabromo (TADB).

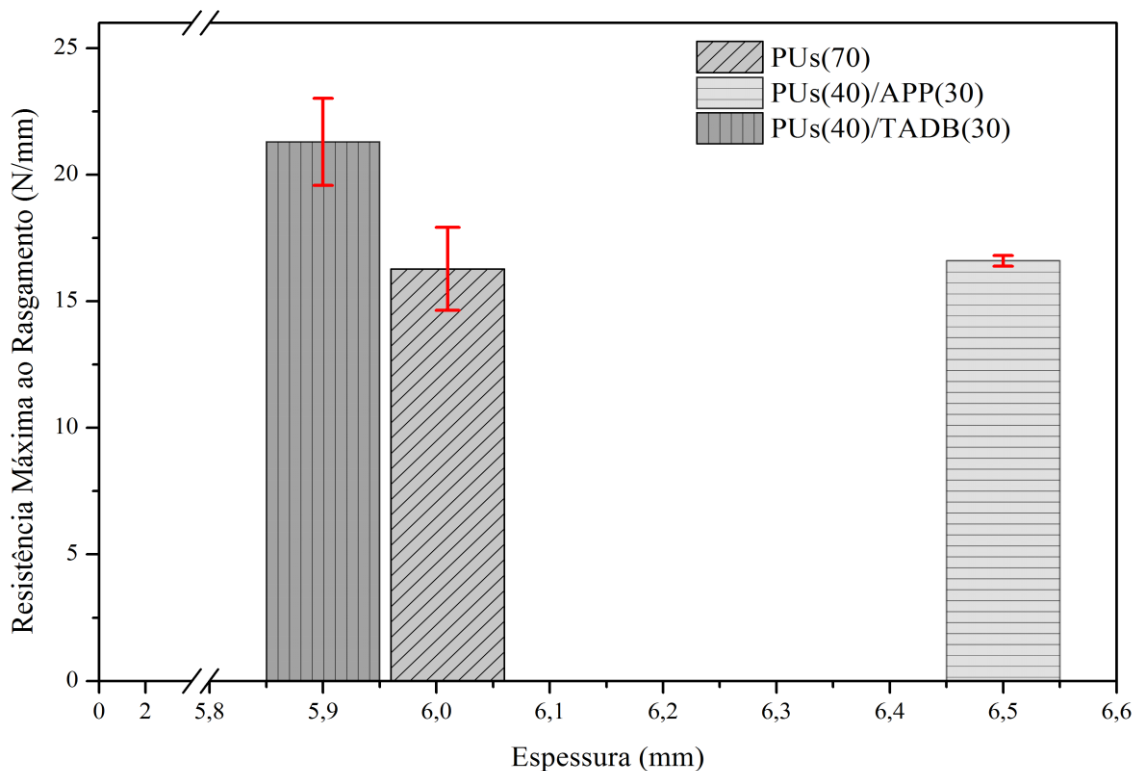


Figura 18: Análise de resistência ao rasgamento das amostras: PUs₍₇₀₎; PUs₍₄₀₎/APP₍₃₀₎ e PUs₍₄₀₎/TADB₍₃₀₎.

A maior resistência ao rasgo apresentada pela amostra PUs₍₄₀₎/TADB₍₃₀₎, pode ser atribuída pela característica elastomérica/expansível desta amostra, que se deve a mistura do agente aglomerante (Elastan) + TADB (retardante de chama). A Figura 19 (a) mostra onde ocorreu o rasgamento no corpo de prova, e em (b), a seção transversal do rasgamento onde se observa que o rasgamento foi uniforme, sem estiramento unilateral.

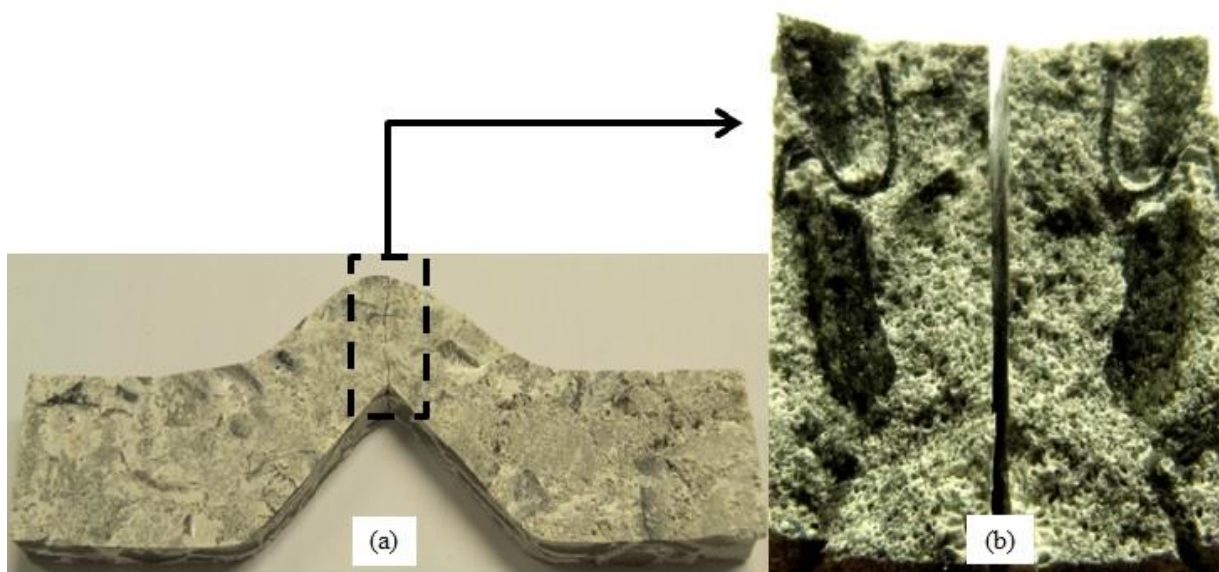


Figura 19: Fotografia Digital de corpo de prova do ensaio de resistência ao rasgamento: (a) antes e (b) após o ensaio da amostra PUs₍₄₀₎/TADB₍₃₀₎.

A força máxima de resistência ao rasgamento de todas as amostras foi maior que 97 N, que em conversão aproximada, significa que foi necessário mais de 10 kgf para rasgar as amostras, o que demonstra resistência suficiente para possíveis manuseios e aplicações destes materiais. Devendo ser observado também que estas placas aglomeradas serão produzidas e aplicadas em espessuras maiores do que as testadas, o que diretamente influencia em aumento considerável na força máxima necessária para rasgar estas placas aglomeradas.

5.8. DETERMINAÇÃO DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA

O coeficiente de condutividade térmica (k) dos materiais é um valor que pode ser utilizado para quantificar ou comparar seu potencial de isolamento térmico, pois quanto menor o valor k de um material, maior será a dificuldade de troca térmica por meio do material em questão, portanto, melhor isolante térmico ele será (BAIKIRI & NACEF, 2017; GUPTA & KHAKHAR, 1999; VILAR 1999).

Para a determinação do valor de (k) dos materiais deste estudo, primeiramente foi realizada a aferição do equipamento de testes, para obter o fluxo de calor do sistema (q) o qual é uma das variáveis para o cálculo da Equação 4 ($k = \frac{q \cdot L}{\Delta T}$); para tal, foram utilizadas amostras de lã de vidro (0,040 W/m·K) e de poliestireno expandido (isopor) (0,025 W/m·K) com valor de k conhecido pela literatura (Tabela 2) (VILAR, 1999; CONSTRUCLIMA, 2017; PROTOLAB, 2017).

A Tabela 9 apresenta os valores de fluxo de calor do sistema (q) de testes utilizado neste trabalho (valores médios dos resultados obtidos dos testes em triplicada para cada amostra). Nos ensaios realizados, ambas as amostras geraram valores de (q) relativamente próximo entre os padrões Tabela 9, o que indica uma margem aceitável de confiança no sistema de testes. Portanto, para os demais ensaios (Tabela 10) se utilizou valor de (q) médio (508,3 W/m²) obtido dos resultados das amostras padrão.

Após a aferição do sistema de ensaios e obtenção do valor (q), as amostras deste estudo foram então submetidas ao ensaio térmico para obtenção dos valores (k) de cada amostra. A Tabela 10 ilustra os valores médios de (k) das amostras de PUs com e sem retardantes de chama, obtidos dos testes em triplicada de cada amostra.

Tabela 9: Média do fluxo de calor (q) do sistema de testes

Amostras		$k = \frac{q \cdot L}{\Delta T} \rightarrow q = \frac{k \cdot \Delta T}{L}$	Média $q =$	
Lã de Vidro				
L	0,024	$q = 37,4 \pm 0,07$	38,3 ± 0,88	
ΔT	22,45			
k	0,040			
Poliestireno Expandido (Isopor)				
L	0,014	$q = 39,2 \pm 0,10$		
ΔT	21,95			
k	0,025			

Sendo: L = espessura da amostra (metros); ΔT = Delta Temperatura (Kelvin); k = Coeficiente de condutividade térmica (W/(m·K)); q = fluxo de calor do sistema (W/m²), (o q) das amostras é uma média de 3 testes realizados).

Tabela 10: Coeficiente de condutividade térmica (k) das amostras de PUs com e sem retardantes de chama.

Amostra		$k = \frac{q \cdot L}{\Delta T}$	Média (3 Amostras)
PU <i>Skin</i> Comercial			
L	0,007	$k = 0,018 \pm 0,0010$	
ΔT	15,80		
q	38,3		
PU_{S(70)}			
L	0,007	$k = 0,016 \pm 0,0012$	
ΔT	18,15		
q	38,3		
PU_{S(40)}/APP₍₃₀₎			
L	0,007	$k = 0,019 \pm 0,0017$	
ΔT	13,95		
q	38,3		
PU_{S(40)}/TADB₍₃₀₎			
L	0,007	$k = 0,019 \pm 0,0011$	
ΔT	14,05		
q	38,3		

Sendo: L = espessura da amostra (metros); ΔT = Delta Temperatura (Kelvin); k = Coeficiente de condutividade térmica (W/(m·K)); q = fluxo de calor do sistema (W/m²), (o q) das amostras é uma média de 3 testes realizados).

Os resultados obtidos mostram valores relativamente próximos para todas as amostras avaliadas, incluindo a amostra de PU *skin* comercial. Desta forma, pode-se observar que as placas aglomeradas de PUs não sofreram alterações significativas no coeficiente de condutividade térmica, quando comparadas a uma espuma padrão de PU *skin*. Também pode-se constatar que as placas de PUs contendo diferentes retardantes de chama, não

apresentaram valores de (k) alterados em relação as demais amostras ensaiadas, indicando desta forma que, a adição de até 30 % destes diferentes retardantes de chama não influenciou nas propriedades de condutividade térmica do PUs. Com base nestes resultados, observou-se que as amostras de aglomerados de PUs com e sem retardantes de chamas, apresentaram características de isolamento térmico muito similares a amostra de PU *skin* comercial testada. Segundo Vilar (2001), quanto menor o valor do fator k obtido melhor será a propriedade de isolamento térmico do material. Os valores do coeficiente de condutividade térmica (fator k) das espumas com adição de retardantes de chama, mostrados na Tabela 10, são similares ao da espuma comercial de PU *skin*, indicando que as placas obtidas apresentam bom desempenho como material isolante assim como a espuma comercial.

Deve-se frisar ainda, a grande vantagem das placas aglomeradas de PUs com retardantes de chama serem autoextinguíveis a chama, e possuírem apelo ambiental de reaproveitamento de materiais, fatos não atribuídos ao PU *skin* comercial.

5.9. ABSORÇÃO DE ÁGUA

Com base nos resultados dos ensaios de flamabilidade, e da definição de utilização da granulometria média de 0,7 cm de PUs nas formulações e do método 2 de mistura das amostras, os ensaios de absorção de água foram realizados com amostras preparadas sob estas condições para se ter uma condição padronizada de preparação de todas as amostras com diferentes formulações.

Conforme observado na Tabela 11, as placas de PUs contendo 30 % de diferentes retardantes de chama apresentaram resultados de absorção de água de 7,2 a 11,7 %, ou seja, uma absorção de água de 2,9 à 4,7 vezes inferior a amostra base PUs₍₇₀₎. Tal fato pode ser atribuído à redução de vazios (espaços celulares) das amostras contendo retardantes de chama, pois esta redução está diretamente ligada a redução nos teores de PUs e a adição dos retardantes de chama às formulações das placas aglomeradas.

Tabela 11: Medidas absorção de água das placas aglomeradas de PUs e PUs com diferentes retardantes de chama.

Amostra	Absorção de Água (%)
¹ PU _{S(70)}	34,2 ± 2,64
² PU _{S(40)} /APP ₍₃₀₎	11,7 ± 1,56
³ PU _{S(40)} /TADB ₍₃₀₎	7,2 ± 1,81

¹PU *skin* (PUs), ²Polifosfato de amônio (APP), ³Trióxido de Antimônio + Decabromo (TADB).

Estruturas celulares repletas de espaços vazios como as espumas, tendem a oferecer maior possibilidade de retenção de água, quando comparada com os retardantes de chama, e deve-se considerar ainda que, o agente aglomerante (Elastan) utilizado na produção das placas aglomeradas fornece um recobrimento superficial tanto dos retardantes de chama, quanto para os grânulos de espuma de PU, e devido a sua característica baixa absorção de água, normalmente inferior a 1 % em massa, e ao preenchimento de parte da estrutura celular porosa do PUs com a mistura de agente aglomerante e retardantes de chama, reduz o acesso da água a regiões porosas da amostra, reduzindo fisicamente a possibilidade de retenção nestas amostras. Com base na mesma justificativa, a diferença de absorção de água entre as amostras PUs₍₄₀₎/APP₍₃₀₎ e PUs₍₄₀₎/TADB₍₃₀₎ que foi em média 11,7 % e 7,2 % respectivamente, também pode ser atribuída pela diferença de densidade entre as placas, pois como a amostra PUs₍₄₀₎/TADB₍₃₀₎ apresenta maior densidade, também é esperado que esta tenha menos espaços vazios (estrutura celular), reduzindo assim fisicamente a possibilidade de absorção de água. (BASF, 2015; BASF, 2011; CLARIANT, 2013; GAO et al., 2013).

6. CONCLUSÕES

Em relação ao processo de obtenção das placas aglomeradas de PUs pelo método de compressão a quente, foi obtido um ótimo resultado com a redução do tempo de processamento, atingindo-se o valor médio de 10 minutos de processo, fato que colabora de forma muito positiva para que se possa avaliar este processo a nível industrial.

Foi concluído que diferentes tamanhos de granulometria do PUs moído, não geraram alterações nas características de flamabilidade das placas aglomeradas obtidas, no entanto os particulados de menor tamanho (0,7 cm) geraram maior facilidade de moldagem e melhor aparência estética as placas aglomeradas produzidas. Porém, esta é uma questão que pode variar muito em relação ao tipo e tamanho de peça ou placa aglomerada a ser produzida, portanto, todas as faixas granulométricas obtidas na moagem do PUs podem ser utilizadas, individualmente ou em misturas de varias granulometrias diferentes.

A caracterização estrutural e morfológica dos materiais, mostrou detalhadamente o comportamento adesivo entre os particulados de PUs e sobre sua compatibilidade, ou seja, a ligação física interfacial entre agente aglomerante, retardantes de chama e grânulos de PUs. Além ainda do comportamento distributivo da mistura de agente aglomerante + retardante de chama, que está diretamente ligada ao comportamento ao fogo apresentado pelos materiais aglomerados.

O principal objetivo e maior desafio deste trabalho foi realizar uma aditivção com retardante de chama em placas aglomeradas de resíduos industriais termorrígidos de espuma de poliuretano, e é possível afirmar, por meio dos resultados obtidos com os ensaios realizados, que este objetivo e desafio foram alcançados com sucesso, obtendo-se classificação V0 de comportamento ao fogo (UL94-V) em duas diferentes formulações de placas aglomeradas de PUs com diferentes retardantes de chama ($PU_{S(40)}/APP_{(30)}$ e $PU_{S(40)}/TADB_{(30)}$).

Em relação aos resultados dos ensaios de resistência à compressão e ao rasgamento, estes demostram que as placas aglomeradas de PUs obtidas, possuem resistência mecânica suficiente para o manuseio e aplicação sem gerar danos as mesmas. Em relação a resistência à compressão, esta indica que estes aglomerados possivelmente também possam ser utilizados como bases para amortecimento de impacto ou base para deposição de cargas diversas.

As análises de determinação da condutividade térmica das placas aglomeradas de PUs obtidas, permitiu confirmar a eficiência destes materiais como isolantes térmicos, fato que poderá justificar maiores possibilidades de aplicação destes materiais em áreas como na construção civil, automobilística entre outras.

Com a análise de absorção de água foi possível concluir que as placas aglomeradas obtidas são indicadas como adequadas para uso interno, onde estas permaneceriam livres de altas exposições a umidade. Pois como pode ser verificado nos ensaios de absorção de água, estas placas podem absorver quantidades significativas de água (7,2 à 34,2%) se expostas a imersão ou altos níveis de umidade por longos períodos. Ainda, embora os materiais utilizados na obtenção das placas aglomeradas não tendam a se decompor facilmente por ação de umidade, tais níveis de retenção de água podem levar ao surgimento de fungos ou similares em uma aplicação externa.

Diante dos resultados gerais obtidos, concluiu-se que os aglomerados de PUs com a adição 30 % de retardantes de chama (APP e TADB), apresentaram excelente comportamento ao fogo (V0 - UL94V). E o aglomerado PUS₍₄₀₎/APP₍₃₀₎ se destaca com vantagens em relação ao PUS₍₄₀₎/TADB₍₃₀₎, por apresentar menor abrangência ao fogo e maior capacidade de extinguir a chama, característica fundamental para que as placas aglomeradas desenvolvidas possam possivelmente ser utilizadas na construção civil ou na indústria. Além da vantagem de grande apelo ambiental quanto a utilização de um retardante de chama não halogenado ao invés de um halogenado.

REFERÊNCIAS

ALAE, M.; WENNING, R. The significance of brominated flame retardants in the environment: current understanding, **Issues and Challenges Chemosphere**, vol. 46, p. 579–582, 2002.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **NBR 8515**: Espuma Flexível de Poliuretano – Determinação da Resistência à Tração, 2003.

_____. **NBR 8516**: Espuma Flexível de Poliuretano – Determinação da Resistência ao Rasgamento, 2015.

_____. **NBR 8537**: Espuma Flexível de Poliuretano – Determinação da Densidade, 2015.

_____. **NBR 9429**: Espuma Flexível de Poliuretano – Determinação das Dimensões, 2003.

_____. **NBR 6578**: Determinação de Absorção de Água em Espuma Rígida de Poliuretano para Fins de Isolamento Térmico, 1981.

_____. **NM 248**: Agregados – Determinação da Composição Granulométrica, 2003.

ALIMENA, Luiz A. M. **Estudo comparativo do coeficiente de condutividade térmica de espuma rígida de poliuretano obtida por reciclagem mecânica e química**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM C177:13 - Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate Apparatus, 2013.

BAIN & COMPANY. Potencial de diversificação da indústria química brasileira: Poliuretanos e seus intermediários. 1ª ed. Rio de Janeiro, 2014.

BAKIRI, Z.; NACEF, S. Effect of chemical modification and improvement of polyurethane formulation: Application of thermal insulation. **Russian Journal of Applied Chemistry**, vol. 90, p. 474-479, Issue 3, DOI 10.1134/S1070427217030223, 2017.

BASF. **Basf aerospace materials**: Melapur – Halogenfree flame retardants. Disponível em: <http://aerospace.basf.com/common/pdfs/BASF_Melapur_Halogen-free_Flame_Retardants_DS_USL_sfs.pdf> Acesso em abril de 2015.

BASF. **Product Information** - Melapur, halogen free flame retardants, 2011.

BAYER, Elaine C.; NUNES, Maria F. O.; ZORZI, LÍZIA M. O uso de materiais com resíduos poliméricos no isolamento acústico de fechamentos compostos. In: XV Encontro Nacional De Tecnologia Do Ambiente Construído (ENTAC), 2014, Maceió. **Anais...** Maceió, 2014.

BECKER, D.; ROEDER, J.; OLIVEIRA, R. V. B.; SOLDI, V. PIRES, A. T N. Blend of thermosetting polyurethane waste with polypropylene: influence of compatibilizing agent on interface domains and mechanical properties. **Polymer Testing**. vol. 22, p. 225-230, 2003.

BERNARDI, S.T. **Avaliação do comportamento de materiais compósitos de matrizes cimentícias reforçadas com fibra de aramida Kevlar**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, 2003.

BORSOI, Cleide. **Compósitos de poliestireno expandido reciclado reforçado com fibras de curauá: Propriedades e Degradação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2012.

BRUSA, F.; BRAMBILASCA, D. **Low density polyurethane integral skin foam system prepared using expandable microspheres and water as co-blowing agent**. World Intellectual Property Organization: WO 2006/027671, mar. 2006.

CALLISTER, Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 7ª Ed., Rio de Janeiro, 2011.

CHATTOPADHYAY, D. K.; WEBSTER, Dean C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. A review. **Progress in Polymer Science**. vol. 34, p. 1068-1133, 2009.

CLARIANT. **Product Specifications** - Exolit AP 422, halogen free flame retardants, 2013.

COFFERRI, Patrícia; OLIVEIRA, Cristiano J. J.; SANTANA, Ruth M. C. Placas com propriedades de isolamento térmico e acústico, obtidas a partir de resíduos sintéticos diversos oriundos da indústria calçadista. In: 3º Congresso Internacional De Tecnologias Para O Meio Ambiente, 2012, Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves, 2012.

CONSTRUCLIMA, Engenharia e Instalações Ltda. **Coefficientes de condutividade Térmica**. Disponível em: <http://www.construclima.com.br/pdf/02.pdf>. Acesso em: Janeiro de 2017.

CRUZ, Michelle P. **Aplicação de resíduo industrial para isolamento térmico: Uma proposta para utilização do poliuretano de mamona com agregado de resíduo plástico termofixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

DAVIES, Michael J.; WANG, YONG C.; WONG, PETTER M. H. Polymer composites in fire. **Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.**, vol. 37, n. 8, p. 1131–1141, aug. 2006.

DE PAOLI, Marco Aurélio; RABELO, Marcelo. **Aditivação de Termoplásticos**. São Paulo – Brasil: Artiliber, p. 136-158, 2013.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (DIN). DIN 52612-2:84 - Testing Of Thermal Insulating Materials; Determination Of Thermal Conductivity By The Guarded Hot Plate Apparatus; Test Procedure And Evaluation, 1984.

DITTENBER D. B.; GANGARAO H. V. S. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. **Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.**, vol. 43, no. 8, p.1419–1429, aug. 2012.

EAVES, David. **Hadbook of polymer foams**. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2004.

EUROPEAN COMMITTEE FOR NORMALISATION (CSN). EN 12667:01 - Thermal performance of building materials and products - Determination of thermal resistance by means of guarded hot plate and heat flow meter methods - Products of high and medium thermal resistance, 2001.

FERNANDES, Marcelo V. F. **Produção de composto polimérico a partir de polímeros reciclados:** Resíduos de espuma flexível de poliuretano, e polipropileno reciclado. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2013.

GAO, L. et al. Synergistic effect of expandable graphite, melamine polyphosphate and layered double hydroxide on improving the fire behavior of rosin-based rigid polyurethane foam. **Industrial Crops and Products**, vol. 50, p. 638-647, ISSN 0926-6690, oct. 2013.

G1, RBSTV. **Tragédia em boate no RS: o que já se sabe e as perguntas a responder.** Disponível em: <<http://g1.globo.com/rs/rio-grande-do-sul/noticia/2013/01/tragedia-em-santa-maria-o-que-ja-se-sabe-e-perguntas-responder.html>>. Acesso em março 2015.

GONELLA, L. B.; ZATTERA, A. J.; ZENI, M.; OLIVEIRA, R. V. B.; CANTO, L. B. New reclaiming process of thermoset polyurethane foam and blending with polyamide-12 and thermoplastic polyurethane. **Journal of Elastomers and Plastics**. vol. 41, jul. 2009.

GRÓB, P.; MAROSFALVI, J. Investigation of the pressure generated in the mould cavity during polyurethane integral skin foam molding. **Polymer Letters**. vol. 2, n. 7, p. 511-519, 2008.

GUPTA V. K.; KHAKHAR D. V. Formation of integral *Skin* polyurethane foams. **Polymer Engineering and Science**, vol. 39, p.164–176, 1999.

HARADA, J.; WIEBECK, H. **Plásticos de Engenharia**. São Paulo: Editora Artiber, 1ª impressão, 2005.

HARRISON, R. P. **Low density flexible integral skin polyurethane systems using thermoplastic hydrocarbon microspheres and water as co-blowing agents.** United States Patent nº 5.260.343, nov. 2003.

HORROCKS, A. R.; PRICE D. **Fire retardant materials** – Cambridge England: Woodhead Publishing Limited, 2001.

International Organization for Standardization (ISO). ISO 8302:91 – Thermal insulation: Determination of steady-state thermal resistance and related properties -- Guarded hot plate apparatus, 1991.

ITATEX Especialidades Minerais. **Ficha Técnica** - Hidraltex 635, 2008.

JIN, J.; DONG, Q.; SHU, Z.; WANG, W.; HE, K. Flame retardant Properties of Polyurethane/expandable Graphite Composites. **2013 International Conference on Performance-Based Fire and Fire Protection Engineering (Icpffpe 2013)**, vol. 71, p. 304-309, ISSN 1877-7058, 2014.

LAOUTID, F.; BONNAUDE L.; ALEXANDRE, M.; LOPEZ, C. J. M.; DUBOIS, P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. **Materials Science and Engineering: Reports**. Vol 63, Issue 3, n. 29, p. 100-125, 2009.

LE BRAS, M.; DUQUESNE, S.; FOIS, M.; GRISEL, M.; POUTCH.; POLYM, F. **Degrad Stabil**. vol 88, p. 80, 2005.

LEITE, Janaina L. **Processamento e caracterização de compósitos formados por resina fenólica e fibras de bagaço de cana como reforço**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

LEVICHIK, S. V.; LEVCHIK, G. F.; BALABANOVICH, A. I.; CAMINO, G.; COSTA, L. Mechanistic study of combustion performance and thermal decomposition behavior of nylon 6 with added halogen-free retardants. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 54, Issues 2-3, p. 217-222, 1996.

LOPES, Gabriel H.; JUNGES, Janaína; FIORIO, Rudnei; ZENI, Mara; ZATTERA, Ademir J. Thermoplastic polyurethane synthesis using POSS as a chain modifier. **Materials Research**. vol. 15, n. 4, Epub 31 jul. 2012.

LU, Q. W.; HERNANDEZ-HERNANDEZ, M. E.; MACOSKO, C. W. Explaining the abnormally high flow activation of thermoplastic polyurethanes. **Polymer**. vol. 44, p. 3309-3318, 2003.

MARTÍNEZ, Elena G. **Preparación de nuevos nanocomposites multifuncionales de matriz epóxi basado em el empleo de materiales grafénicos**. Tese (Doutorado em Química) – Universidad de La Rioja, Logroño – Espanha, 2017.

MARTINS, Priscila A. **Uso de aditivos não tóxicos como retardantes de chama em ABS**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

MARTINS, Priscila A.; VALERA, Ticiane S.; SOARES, Jorge A. Estudo de sistemas retardantes de chama sem bromo para ABS. **Polímeros**, vol. 24, n. 5, p. 572-578, 2014.

MISHRA, A.; MAITI, P. Morphology of polyurethanes at various length scale: the influence of chain structure. **Journal of Applied Polymer Science**. vol. 120, p. 3546–3555, 2011.

MODESTI, M.; LORENZETTI, A.; SIMIONI, F.; CAMINO, G. POLYM, A. **Degrad. Stabil**. vol. 77, p. 195, 2002.

MODRO, N. L. R. et al. Utilização de resíduos de espuma de poliuretano rígido proveniente de indústria de refrigeração como elemento de enchimento de lajes nervuradas de concreto moldadas "in loco". **Revista Tecnológica: Edição Especial ENTECA**, p. 49-55, 2009.

NAIK, Anil D.; FONTAINE, Gaelle; SAMYN, Fabienne; DELVA, Xavier; LOUISY, Jérémie; BELLAYER, Séverine; BOURGEOIS, Yann; BOURBIGOT, Serge. Outlining the mechanism of flame retardancy in polyamide 66 blended with melamine-poly (zinc phosphate). **Fire Safety Journal**. vol. 70, p. 46-60, 2014.

NAKAMURA, Juliana. Conforto Acústico. **Revista Técnica**. 106ª Edição, Ano XVI, p. 44-47, 2006.

NIKJE, M. M. A.; HAGSHENAS, M.; GARMARUDI, A. B. Preparation and application of glycolysed polyurethane integral skin foams recycled from automotive wastes. **Polymer Bulletin**. vol. 56, p. 257-265, 2006.

NUNES, M. F. O.; ANDRADE, M. Z.; ZATTERA, A.; MENEGOTTO, A.; PAIXÃO, D. X.; VERGARA, E. F. Avaliação de material com resíduos poliméricos na redução do ruído de impacto em pisos. In: XIII Encontro Nacional de Tecnologia no Ambiente Construído, 1, 2010, Canela - RS. **Anais...** Canela, 2010.

NUNES, Salvelino A. **Influência do uso de retardantes de chama halogenados e não halogenados em poliolefinas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

OERTEL, G. **Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing application, Properties**. 2. ed. New York: Hanser Publishers, 1993.

PACHECO, Marcos F. M.; BIANCHI, Otávio; FIORIO, Rudinei; ZATERA, Ademir J.; ZENI, Mara; GIOVANOLA, Marcelo; CRESPO, Janaina S. Thermal, chemical, and morphological characterization of microcellular polyurethane elastomers. **Journal of Elastomers and Plastics**. vol. 41, n. 4, p. 323–338, 2009.

PANI, Balaram; SIROHI, Sidharth; SINGH, Dharendra. Studies on the Effects of Various Flame Retardants on Polypropylene. **American Journal of Polymer Science**, vol. 3, nº4, p. 63-69, DOI 10.5923/j.ajps.20130304.01, 2013.

PROTOLAB, Laboratório de Propriedades Termofísicas e Prototipação. Tabela de condutividade térmica de materiais de construção. Disponível em: <http://www.protolab.com.br/Tabela-Condutividade-Material-Construcao.htm>. Acesso em: Janeiro de 2017.

QIHENG, Tang; RONGJIE, Yang; YUN, Song; JIYU, He. Investigations of Flame-Retarded Thermoplastic Poly(imide–urethane) with Intumescent Flame Retardants. **I&EC RESEARCH**, vol. 53, n. 23, p. 9728-9737, 2014.

RABELLO, Marcelo. **Aditivção de polímeros**. São Paulo – Brasil, Artliber, p. 117 – 142, 2000.

RAUBER, R. **Caracterização de painéis aglomerados com madeira de eucalipto e sólidos granulares de poliuretano**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal)– Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos Estruturais – Tecnologia e Prática**. Artliber. São Paulo. 2011.

RIBEIRO, W. B.; RIZZO, M. V.; BORTOLUZ, N.; ZENI, M.; NUNES, M. F. O.; GRISA, A. M. C. Characterization of polyurethane skin agglomerates for acoustic insulation from impact noise. **Materials Research**, vol. 17, p. 210–215, 2014.

RIBEIRO, L. M.; LADCHUMANANANDASIVAM, R.. Flamabilidade e retardância de chama do compósito: poliéster insaturado reforçado com fibra de abacaxi (PALF). **Holos**, ano 29, vol. 1, p. 115-126, 2013.

RIZZO, Marcos V.; ZENI, Mara; NUNES, Maria F. O.; GRISA, Ana M. C. Fire response, thermal insulation and acoustic performance of rigid polyurethane agglomerates with addition of natural fiber. **Scientia Cum Industria**. vol. 3, n. 1, p. 17-22, 2015.

ROSA, Derval S.; GUEDES, Cristina G. F. Desenvolvimento de processo de reciclagem de resíduos industriais de poliuretano e caracterização dos produtos obtidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, vol. 13, n. 001, p. 64-71, jan./mar. 2003.

SANZ, Rubén M.; CASTIZO, Manuel M.; GÓMEZ, Rosendo V. The performance of resilient layers made from recycled rubber fluff for impact noise reduction. **Applied Acoustics**. vol. 72, p. 823-828, 2011.

SILVA, Virginia Ribeiro. **Espumas rígidas de poliuretano baseado em óleos vegetais utilizando rejeitos industriais inorgânicos como carga e retardantes de chama**. Tese (Doutorado em Ciências – Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

TOUTONGE, J. A. **Projeto e construção de câmaras reverberantes em escala reduzida para o estudo das características de perda de transmissão de divisórias confeccionadas a partir de materiais regionais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.

UNDERWRITERS LABORATORIES. **UL 94**: Standard for Safety of Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances testing, 2006.

VILAR, W. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 1999.

WU, Ningjing; LI, Xiangting. Flame retardancy and synergistic flame retardant mechanisms of acrylonitrile-butadiene-styrene composites based on aluminum hypophosphite. **Polymer Degradation and Stability**.vol. 105, p. 265-276, 2014.

ZHANG, S.; HORROCKS A. R. A review of flame retardant polypropylene fibers. **Polymers Science**, 28, p. 1517-1538, 2003.

ZHENG, Z. H. et al. Preparation and characterization of microencapsulated ammonium polyphosphate and its synergistic flame-retarded polyurethane rigid foams with expandable graphite. **Polymer International**, vol. 63, n. 1, p. 84-92, ISSN 0959-8103, jan. 2014.