

**INSTITUTO FEDERAL DE SANTA CATARINA – IFSC**  
**CAMPUS JARAGUÁ DO SUL**  
**CURSO TÉCNICO EM QUÍMICA (MODALIDADE: INTEGRADO)**

ALEX SILVIO REICHERT  
GUILHERME BRÜGGE RIBEIRO  
IGOR RADÜNZ BARD  
IVAN DINIS DECKER  
VINICIUS DE MORAES  
VITOR LUIS DE ARAUJO

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO POLIBUTADIENO LÍQUIDO HIDROXILADO**

Jaraguá do Sul

2018

**ALEX SILVIO REICHERT  
GUILHERME BRÜGGE RIBEIRO  
IGOR RADÜNZ BARD  
IVAN DINIS DECKER  
VINICIUS DE MORAES  
VITOR LUIS DE ARAUJO**

## **MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO POLIBUTADIENO LÍQUIDO HIDROXILADO**

Projeto de pesquisa desenvolvido no eixo formativo diversificado “Conectando os Saberes” do Curso Técnico em Química (Modalidade: Integrado) do IFSC - Campus Jaraguá do Sul - Centro

Orientador: Juliano Maritan Amâncio  
Coordenadora: Ana Paula Duarte de Souza

Jaraguá do Sul  
2018

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Equação química de obtenção do <i>trans</i> -1,4-polibutadieno.....	6
<b>Figura 2</b> – Equação de obtenção do poli(butadieno-co-estireno) .....	7
<b>Figura 3</b> – Representação esquemática de cadeias poliméricas unidas por ligações cruzadas.....	8
<b>Figura 4</b> – Fórmula estrutural da molécula de cis-poliisopreno .....	8
<b>Figura 5</b> – Estrutura genérica do PBLH.....	9
<b>Figura 6</b> – Mecanismo geral da esterificação de Fischer .....	12
<b>Figura 7</b> – (A) Equação química que representa a formação do poliuretano pela reação entre um diol e um diisocianato. (B) Equação química que representa a formação da uréia e gás carbônico pela reação entre o isocianato e a água .....	13
<b>Figura 8</b> – Fórmulas estruturais: (A) do diisocianato 4,4'-difenilmetano e (B) MDI polimérico.....	14
<b>Figura 9</b> – Fluxograma representativo das modificações do PBLH .....	15
<b>Figura 10</b> – Sistema para esterificação .....	16

## SUMÁRIO

1 TEMA .....	4
2 DELIMITAÇÃO DO TEMA.....	4
3 PROBLEMA.....	4
4 HIPÓTESES.....	4
5 OBJETIVOS.....	4
5.1 OBJETIVO GERAL.....	4
5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
6 JUSTIFICATIVA.....	5
7 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	6
7.1 POLÍMEROS E BORRACHAS .....	6
7.2 POLIMERIZAÇÃO .....	9
7.3 POLIÉSTER.....	11
7.4 POLIURETANO .....	12
8 METODOLOGIA .....	14
8.1 TRATAMENTO DO PBLH .....	15
8.2 ESTERIFICAÇÃO.....	16
8.3 PRODUÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO .....	17
8.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS.....	17
8.4.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO .....	17
8.4.2 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA .....	18
8.4.3 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE .....	18
8.4.4 TESTE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA .....	18
8.4.5 ANÁLISE MICROSCÓPICA (MO).....	18
9 CRONOGRAMA .....	18
REFERÊNCIAS.....	19

## **1 TEMA**

Modificação da borracha.

## **2 DELIMITAÇÃO DO TEMA**

O presente projeto trata-se de uma pesquisa aplicada à modificação da borracha Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBLH) por meio de processos de esterificação e gelificação, com o levantamento bibliográfico das principais aplicações industriais dos produtos obtidos.

## **3 PROBLEMA**

Sendo o PBLH uma borracha versátil que, além de outras aplicações, é utilizada na indústria de poliuretanos, revestimentos, selantes e células combustíveis, pergunta-se: quais as novas propriedades e as possíveis aplicações na indústria do PBLH modificado pela equipe de pesquisa?

## **4 HIPÓTESES**

- Modificar borracha possibilita nova(s) aplicação(ões) industrial(is) a esse tipo de polímero.
- As modificações planejadas resultarão em materiais de interesse e aplicação industrial.
- Os materiais produzidos terão propriedades físico-químicas e aplicação industrial diferentes do material original.

## **5 OBJETIVOS**

### **5.1 OBJETIVO GERAL**

Modificar quimicamente a borracha PBLH e analisar as propriedades dos materiais obtidos, relacionando-as com a aplicabilidade industrial.

### **5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Investigar, por meio de pesquisa bibliográfica, as aplicações industriais das borrachas, em especial do PBLH.
- Elaborar e executar o planejamento de reações e procedimentos laboratoriais para a modificação do PBLH.

- Realizar a esterificação em solução do PBLH utilizando tolueno como solvente.
- Produzir espumas flexíveis de poliuretano a partir da polimerização em massa de um polioli formulado, MDI polimérico e do próprio PBLH.
- Determinar as características e propriedades dos produtos por espectroscopia na região do infravermelho e ensaios térmicos, como também as análises específicas para cada tipo de produto obtido.
- Relacionar as propriedades dos produtos com a aplicabilidade industrial.

## 6 JUSTIFICATIVA

A evolução tecnológica empreendida pela humanidade sempre esteve relacionada aos materiais disponíveis até então, tais como os existentes na Idade da Pedra, Idade do Ferro, etc. Neste último século, grande parte da evolução tecnológica concretizada pelo Homem se deve ao surgimento dos polímeros sintéticos como material alternativo. A importância desse tipo de material ocorre pelo fato de eles serem de fácil processamento e por terem estruturas químicas modificáveis, o que permite obter novas propriedades e aplicações. É nesse contexto que se encontram as modificações nas borrachas. <sup>(1) (2)</sup>

As borrachas (ou elastômeros), por sua vez, apresentam uma grande importância como material e são úteis para diferentes propósitos, apresentando diversas características que determinam sua ampla utilidade como elasticidade, resistência à fricção, baixa condutividade elétrica, transmitir movimento, unir partes, conduzir fluidos, absorver choques, isolar ruídos e na fabricação de inúmeros produtos como luvas cirúrgicas, calçados, pneus, entre outros. Todas essas aplicações dependem diretamente das propriedades físicas e químicas desses materiais e variam de acordo com a sua utilização e composição polimérica. <sup>(3)</sup>

Inicialmente a borracha natural, obtida por meio da seringueira, era a única borracha utilizada, porém, devido às limitações desse material, novos elastômeros foram desenvolvidos através de métodos de polimerização, gerando materiais de maior interesse industrial. Portanto, observa-se a importância acerca da investigação de elastômeros e de suas modificações, para que assim se obtenha novos materiais com diferentes características. <sup>(3) (4) (5)</sup>

Tendo em vista a importância da área de química dos polímeros para o ser humano, a presente pesquisa visa explorar a possibilidade da modificação da

borracha, buscando gerar conhecimento acerca das propriedades físico-químicas dos produtos obtidos.

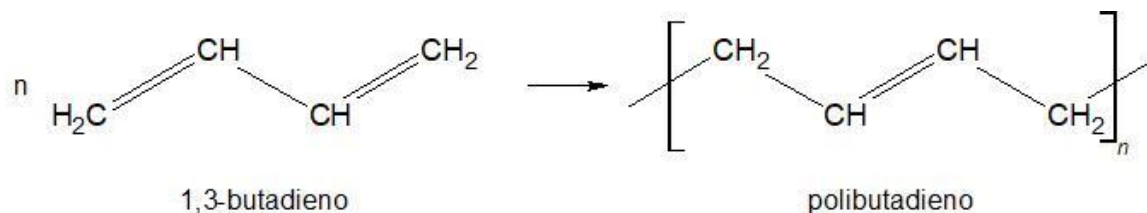
## 7 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 7.1 POLÍMEROS E BORRACHAS

Polímero é como se intitula uma macromolécula constituída por unidades menores que se repetem, denominadas meros, sendo estes unidos entre si por ligações covalentes, permitindo estabilidade físico-química suficiente para a formação de longas cadeias. Polímeros constituídos por um único tipo de mero são chamados de homopolímeros, enquanto aqueles formados por dois ou mais são chamados de copolímeros. (6)

Um exemplo de homopolímero é o polibutadieno, utilizado, entre outras coisas, como matéria prima na produção de pneus para veículos de grande porte, misturado à borracha natural (7). A sua estrutura e a reação da qual se origina pode ser vista na Figura 1.

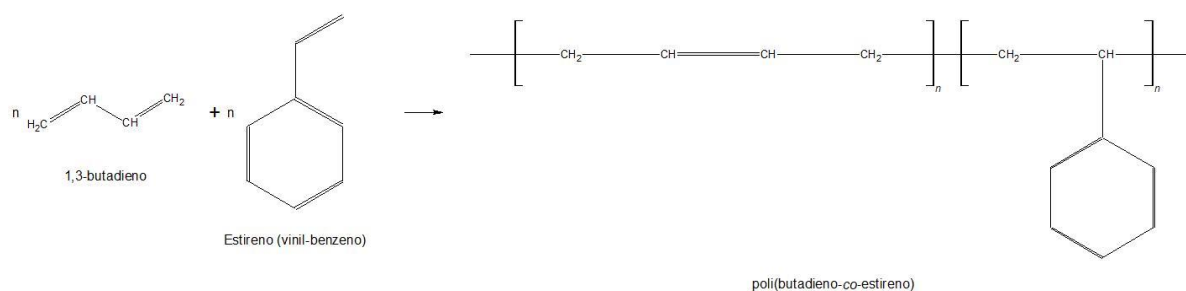
**Figura 1** – Equação química de obtenção do *trans*-1,4-polibutadieno



Fonte: Elaborado pelos autores. (7)

Já um exemplo de copolímero é o poli(butadieno-co-estireno), industrialmente conhecido como borracha SBR, fruto da reação entre os monômeros estireno e o 1,3-butadieno (8). Esta borracha é utilizada sobretudo na fabricação de pneumáticos e a sua equação de obtenção e estrutura podem ser visualizados na Figura 2.

**Figura 2 – Equação de obtenção do poli(butadieno-co-estireno)**



Fonte: Elaborado pelos autores. <sup>(7)</sup>

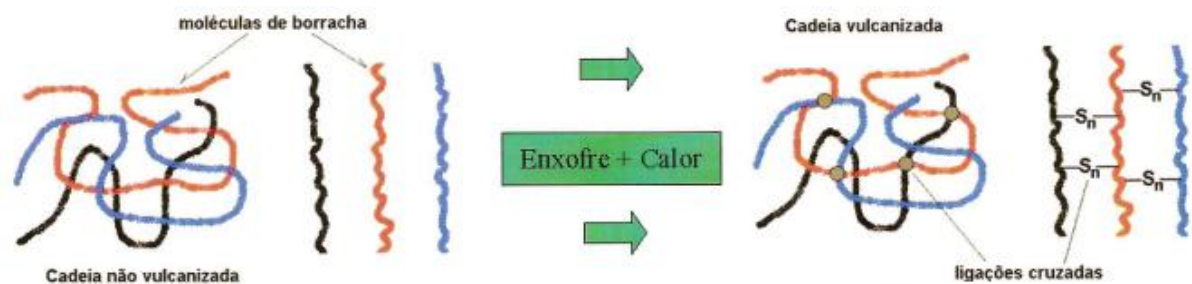
Existem diversas formas de classificar os materiais poliméricos, seja por sua origem, número de monômeros, organização da cadeia, etc. Quanto à organização da cadeia, eles são classificados em amorfos, cristalinos e semicristalinos. Os polímeros cristalinos possuem um ordenamento tridimensional de moléculas, com repetição regular de moléculas ou grupos atômicos. <sup>(9)</sup>

Quando a classificação se refere às características mecânicas, eles são agrupados em plásticos, fibras e elastômeros, também chamados de borrachas. <sup>(7)</sup>

Para a realização desta pesquisa será dado enfoque aos elastômeros, polímeros amorfos que possuem elasticidade. A elasticidade é resultado da presença de ligações cruzadas entre diferentes moléculas do polímero. Essa característica possibilita uma resposta imediata do material quando tensionado, uma vez que ele sofre um alinhamento parcial da sua estrutura que é energeticamente desfavorável. Dessa forma, o elastômero pode deformar-se e retornar ao seu estado inicial com relativa facilidade. <sup>(9) (10)</sup>

As ligações cruzadas podem ser inseridas em um material por meio da vulcanização, um processo desenvolvido no século XIX por Charles Goodyear em que um elastômero reage com enxofre para gerar um material mais resistente a fatores químicos e que não sofre tantas alterações em sua elasticidade devido a mudanças de temperatura. Na Figura 3 é possível visualizar com maior clareza o que são ligações cruzadas e cadeias vulcanizadas. <sup>(9) (11)</sup>

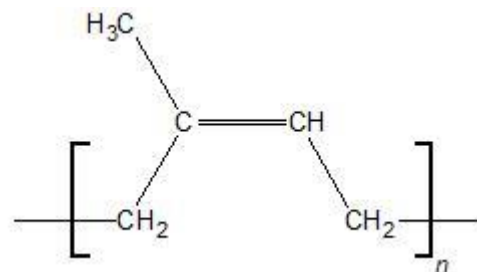
**Figura 3** – Representação esquemática de cadeias poliméricas unidas por ligações cruzadas



Fonte: Adaptado pelos autores. (2)

Os elastômeros podem ser classificados quanto a sua origem, sendo naturais ou sintéticos. O principal elastômero natural é a borracha natural, resultado da coagulação do látex extraído da seringueira (*Hevea brasiliensis*). O látex é uma suspensão aquosa que contém cerca de 30% a 45% (m/m) de borracha, sendo esta constituída em sua maioria por unidades do *cis*-poliisopreno. (Figura 4). (1) (12)

**Figura 4** – Fórmula estrutural da molécula de *cis*-poliisopreno



Fonte: Elaborado pelos autores. (7)

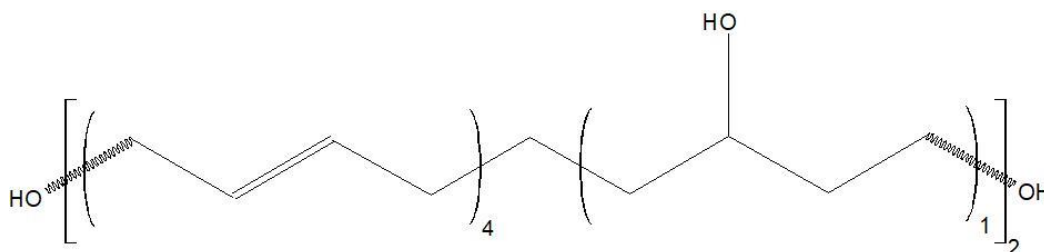
Quanto aos elastômeros sintéticos, estes são derivados do petróleo. Como exemplos, temos o polibutadieno e o poli(butadieno-*co*-estireno). (7)

É por conta da imensa diversidade de tipos de elastômeros existentes e das modificações que estes podem sofrer que essa classe de materiais encontra aplicações em praticamente todos os setores da economia, como o automobilístico, construção civil, plásticos, materiais hospitalares, etc. Esse fato se comprova pelos dados a respeito do consumo brasileiro desse tipo de material, estimado em 710 mil toneladas por ano, sendo 300 mil referentes à borracha natural e 410 mil referentes à borracha sintética. (13) (14) (15)

Entre as diversas borrachas sintéticas existentes, uma de grande destaque é o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH), utilizado na produção de poliuretanos de aplicações variadas, como na área de revestimentos e selantes, além de ser empregado também nas indústrias elétrica e de telecomunicações. A maioria dos trabalhos envolvendo o polibutadieno hidroxilado concentra-se na sua aplicação no setor aeroespacial, com ênfase em poliuretanos que atuam como aglutinantes para propelentes sólidos. <sup>(16)</sup>

O PBLH da Petroflex®, que será utilizado nesse trabalho, é preparado por meio da polimerização via radical livre do 1,3-butadieno, utilizando peróxido de hidrogênio como iniciador e álcool como solvente. A polimerização pode ocorrer por meio da adição 1,2 ou 1,4 ao monômero. A adição de tipo 1,2 (que ocorre em menor proporção) é responsável pela estrutura vinil, correspondente a cerca de 20% da estereoquímica relativa da molécula, enquanto que a adição de tipo 1,4 é responsável pela formação das estruturas *cis* (cerca de 20%) e *trans* (cerca de 60%) <sup>(17)</sup>. A estrutura genérica do PBLH pode ser visualizada na Figura 5.

**Figura 5 – Estrutura genérica do PBLH**



Fonte: Elaborado pelos autores. <sup>(17)</sup>

Por apresentar várias posições reativas (presença de ligações duplas espalhadas por sua cadeia além de uma estrutura telequética, ou seja, com extremidades reativas) e por ser líquido e solúvel em vários solventes orgânicos, o PBLH mostra potencial para uma alta gama de aplicações, seja como aditivo polimérico ou na produção de poliésteres insaturados. <sup>(3) (17)</sup>

## 7.2 POLIMERIZAÇÃO

A polimerização pode ser classificada em dois processos principais, a polimerização por adição e por condensação, também chamados de poliadição e policondensação, respectivamente <sup>(7)</sup>. O Quadro 1 traz as principais características de cada uma.

**Quadro 1** - Principais características dos tipos de polimerização

<b>Poliadição</b>	<b>Policondensação</b>
Reação em cadeia	Reação em etapas
Não ocorre formação de subprodutos	Ocorre formação de subprodutos (geralmente moléculas de baixo peso molecular)
Velocidade de reação rápida, com formação imediata de polímeros	Velocidade de reação lenta, sem formação direta de polímero
Concentração de monômero diminui progressivamente	Concentração de monômero diminui rapidamente.

Fonte: adaptado pelos autores. (7)

A polimerização por adição pode ocorrer por três mecanismos: o iônico (que envolve o ataque ao monômero por cátions e ânions), via coordenação (que utiliza catalisadores baseados em metais de transição reduzidos) e por meio de radicais livres (18). A polimerização via radicais livres é a que terá enfoque neste projeto.

A polimerização radicalar acontece em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Na iniciação, uma molécula do iniciador se decompõe em dois ou mais radicais livres que reagem com as moléculas dos monômeros presentes no meio reacional, rompendo as insaturações. Na propagação, os radicais contendo moléculas do monômero continuam a reagir com outros monômeros, fazendo com que a molécula cresça. A propagação ocorre até que dois radicais se encontrem, formando uma ou duas moléculas de polímero, essa é a etapa de terminação. (7) (19)

Já na policondensação, usualmente emprega-se dois tipos de monômeros, que resultam num copolímero. Para que isso aconteça, é necessário que os reagentes sejam, no mínimo, bifuncionais, para permitir o crescimento da cadeia. Nesse tipo de polimerização, as reações ocorrem de forma semelhante às de moléculas não poliméricas. (7) (20)

As reações de polimerização podem acontecer em sistemas homogêneos e heterogêneos. Há duas técnicas em sistemas homogêneos: a polimerização em massa e em solução, enquanto as principais técnicas em sistemas heterogêneos são a polimerização em emulsão, em suspensão, em lama e interfacial. Dados os objetivos

do trabalho, serão abordadas apenas as polimerizações em sistemas homogêneos.  
(21)

Na polimerização em massa, utiliza-se apenas o monômero e o iniciador, sendo o meio reacional o próprio monômero. A desvantagem desse método é que, por não ter um solvente, a concentração do polímero vai crescendo em meio ao monômero, tornando o material mais viscoso até que este fique sólido. Este aumento da viscosidade tem como consequência uma maior dificuldade na homogeneização da temperatura e, portanto, das condições reacionais.<sup>(9) (22)</sup>

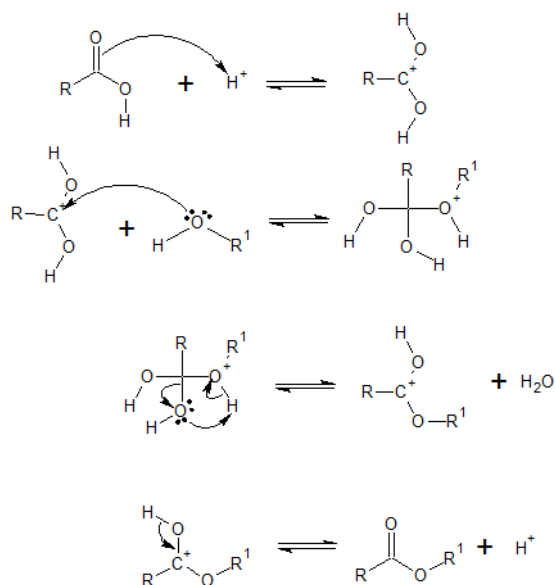
Já na polimerização em solução, além do iniciador e do monômero, utiliza-se também um solvente, sendo que este pode ou não ser solvente também do polímero. Como vantagens desse método estão uma maior possibilidade de controle das condições reacionais e da viscosidade do meio. Por outro, este é um processo mais lento, já que o número de colisões efetivas é diminuído pela presença de moléculas que não participam da reação.<sup>(9) (22)</sup>

### 7.3 POLIÉSTER

Segundo a IUPAC, um éster é a combinação entre um ácido carboxílico e um álcool, que reagem por meio de condensação formando um éster e um segundo produto, geralmente a água.

Existem três formas de obter um éster: a esterificação a partir de cloretos de acila, a partir de anidridos de ácidos carboxílicos e a chamada esterificação de Fischer, sendo esta última descrita neste trabalho. A reação de Fischer necessita de um meio ácido (geralmente  $H_2SO_4$ ) para catalisar a reação.<sup>(23) (24)</sup>

A Figura 6 ilustra este processo, sendo R e R<sup>1</sup> são radicais alquila.

**Figura 6 – Mecanismo geral da esterificação de Fischer**

Como pode-se observar, um par de elétrons livres do oxigênio da carbonila forma ligação com o próton do catalisador, o que dá origem a um carbocátion devido à deslocalização de elétrons do carbono para o oxigênio. Na sequência, o carbocátion é atacado pela hidroxila do álcool, originando um oxigênio de carga formal positiva.

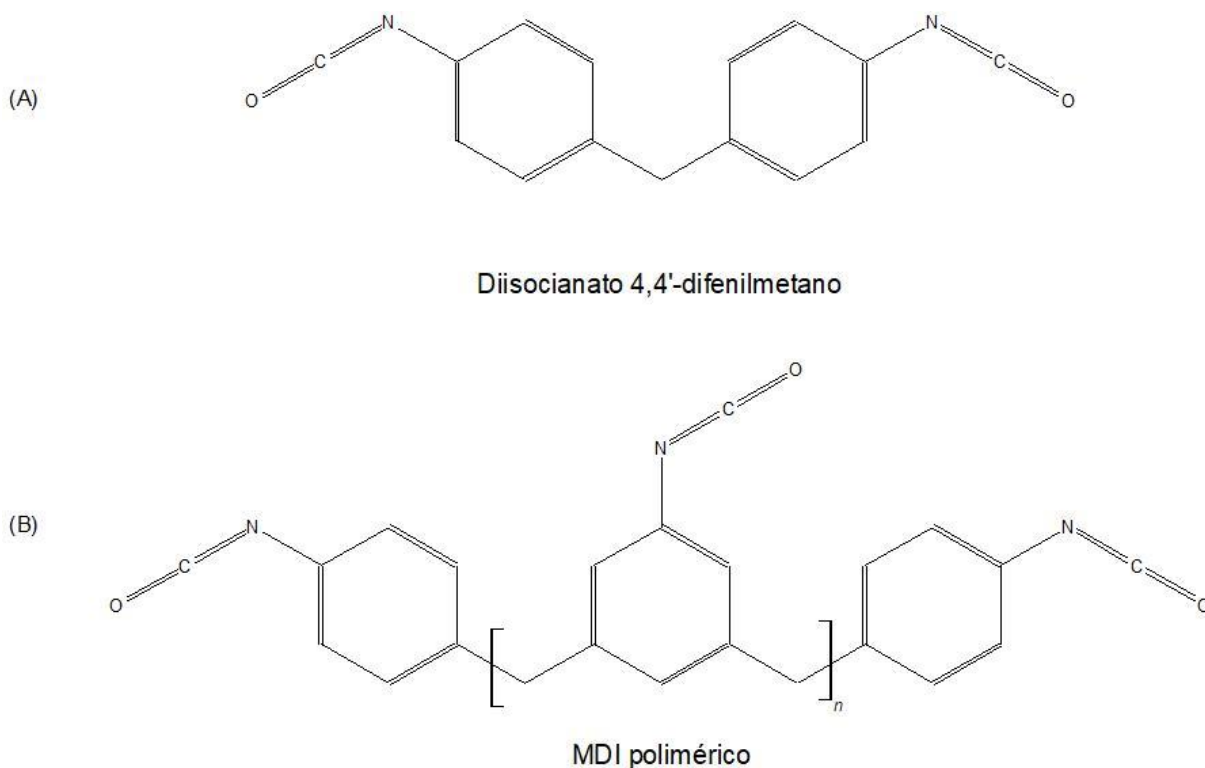
O composto formado transfere um próton para uma hidroxila e desidrata, formando o carbocátion que se estabiliza ao criar uma dupla ligação com o carbono, regenerando o catalisador.

#### 7.4 POLIURETANO

O poliuretano é geralmente obtido pela polimerização em massa de um poliálcool e um poliisocianato. Existe uma grande variedade de tipos de poliuretanos, sendo eles espumas rígidas, espumas flexíveis, espumas moldadas, adesivos, elastômeros, tintas e revestimentos. O tipo de poliuretano dependerá dos reagentes e das condições envolvidas na sua produção. Neste trabalho o foco será o poliuretano na forma de espuma flexível, tendo em vista que já foram produzidos materiais desse tipo em outro projeto do Conectando os Saberes. (25) (26)



**Figura 8 – Fórmulas estruturais: (A) do diisocianato 4,4'-difenilmetano e (B) MDI polimérico**



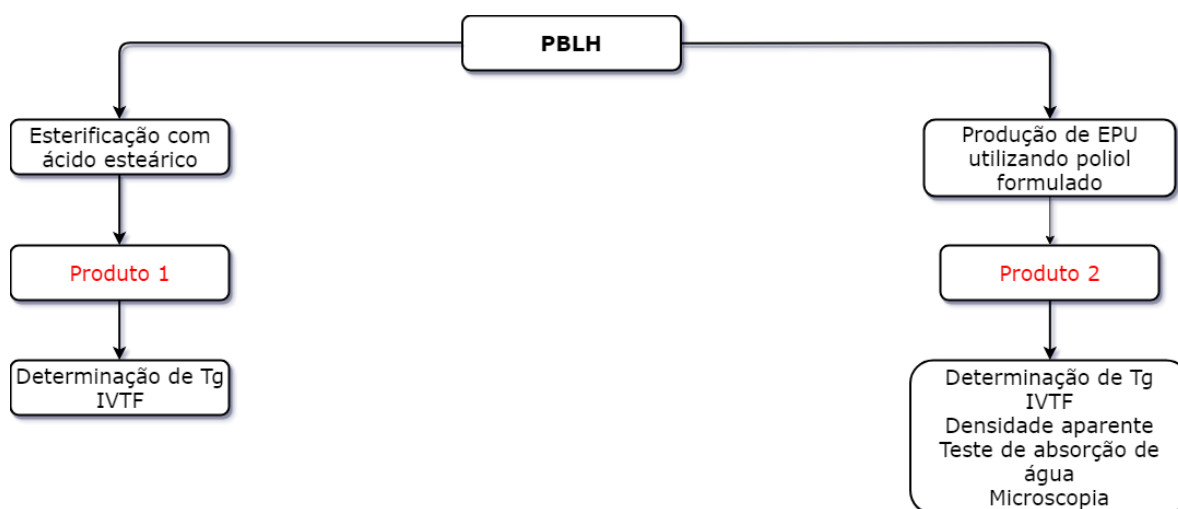
Fonte: elaborado pelos autores. <sup>(17)</sup>

Além do polioliol e do poliisocianato, a produção desse tipo de material também requer a presença de outros aditivos, como extensores de cadeia, catalisadores e os surfactantes (ou tensoativos). <sup>(17) (25)</sup>

Os extensores de cadeia, também chamados agentes de cura, são compostos de baixo peso molecular (predominantemente polióis ou poliaminas). Os catalisadores mais utilizados são os compostos organometálicos. Já os surfactantes têm como função o controle do processo de espumação, auxiliando na estabilização da células. <sup>(17) (25)</sup>

## 8 METODOLOGIA

Na execução do trabalho experimental a metodologia utilizada para modificação do PBLH pode ser observada no fluxograma da Figura 9.

**Figura 9** – Fluxograma representativo das modificações do PBLH

Fonte: elaborado pelos autores.

Após a análise das propriedades dos quatro produtos obtidos, será elaborado um quadro com as possíveis aplicações industriais dos produtos, consultando literatura apropriada.

Os resíduos produzidos serão tratados e acondicionados conforme sua classificação, utilizando procedimentos encontrados em literatura e legislação própria para o gerenciamento de resíduos em laboratório de química. As vidrarias sujas serão lavadas previamente com os solventes acetato de etila e acetona antes de passar por lavagem na pia.

### 8.1 TRATAMENTO DO PBLH

O PBLH (Petroflex®) será rotaevaporado por 2 h a 85 °C e pressão reduzida para a secagem do polímero. A sua caracterização se dará por Calorimetria Exploratória Diferencial (CED) e o espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF). Para o IVTF, com o auxílio de um bastão de vidro, certa massa do polímero será espalhada sobre uma pastilha de brometo de potássio (KBr), e para o CED, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )<sup>1</sup> será obtida colocando-se em um cadinho de alumínio cerca de 10 mg de PBLH e posteriormente analisando a segunda rampa de aquecimento das corridas de -150 °C a 150 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, em atmosfera de nitrogênio. <sup>(17) (27)</sup>

<sup>1</sup> Valor médio de uma faixa de temperatura na qual as regiões amorfas de um material polimérico, durante o seu aquecimento, apresentam mobilidade, ou seja, adquirem possibilidade de mudança de conformação. <sup>(9)</sup>

Em literatura pode-se observar que o PBLH utilizado apresenta bandas características de absorção na região de  $3650-3200\text{ cm}^{-1}$  e de  $1600-1650\text{ cm}^{-1}$  ou  $1450-1500\text{ cm}^{-1}$ , que são as faixas das hidroxilas e das ligações duplas, respectivamente. <sup>(17)</sup>

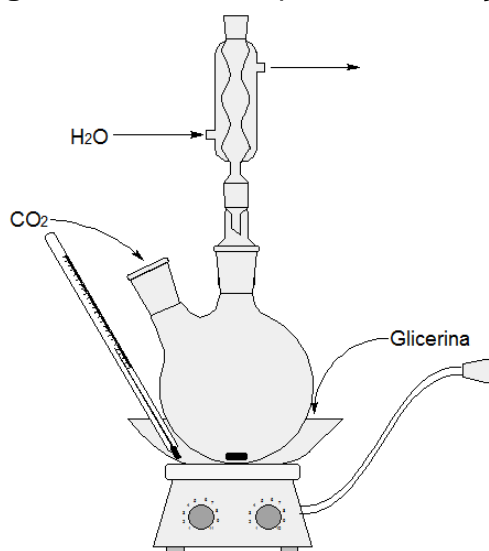
## 8.2 ESTERIFICAÇÃO

**Materiais, equipamentos e reagentes:** ácido esteárico (Synth), ácido *p*-toluenossulfônico (Sigma Aldrich), clorofórmio (Synth), etanol anidro (Êxodo), estufa, PBLH, sistemas de refluxo com agitação magnética, tolueno (Synth).

**Metodologia:** em um balão de fundo redondo de 100 mL com duas bocas, serão adicionados PBLH e ácido esteárico na proporção 1:12 mol, respectivamente, 20 mL de tolueno e ácido *p*-toluenossulfônico como catalisador. A mistura reacional deverá ser mantida sob refluxo e agitação magnética por 7 horas. Ao final da reação, a solução será precipitada em etanol. O produto da precipitação será solubilizado em clorofórmio e novamente precipitado em etanol para a purificação e, por fim, seco em estufa a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A montagem final do equipamento para a esterificação será como a representada na Figura 10.

**Figura 10 – Sistema para esterificação**



Fonte: elaborado pelos autores.

Em um aparelho para aquecimento, será montado um balão de fundo redondo com duas bocas. Em uma das bocas haverá a entrada de  $\text{CO}_2$  por meio da reação

entre bicarbonato de sódio e ácido etanoico em um erlenmeyer e na outra um condensador com sistema de resfriamento utilizando água gelada.

### 8.3 PRODUÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO

**Materiais, equipamentos e reagentes:** balança semi-analítica, copos de polipropileno, polioliol formulado (Arofibra), PBLH e isocianato polimérico 4,4'-difenilmetano (MDI) (Arofibra).

**Metodologia:** a produção das espumas de poliuretano (EPUs) será pela polimerização em massa do PBLH, polioliol formulado e MDI. <sup>(26)</sup>

A técnica adotada para a produção das espumas de poliuretano (EPUs) será a “one-shot”, em que os reagentes são pesados em um copo descartável de polipropileno e misturados manualmente com um bastão de vidro, até o início da espumação. As condições desta reação serão definidas em testes preliminares, sendo que as quantidades dos reagentes serão baseadas no princípio de que a proporção entre polioliol e isocianato em uma EPU flexível é de 2:1 em massa, respectivamente.

Na formulação definida no pré-teste será adicionada quantidades de PBLH conforme planejamento fatorial simples ( $b^k=2^1$ ), onde k representa a quantidade de fatores (nesse caso, apenas um, que é a quantidade de PBLH) e b representa os diferentes níveis desse fator (dois níveis, um maior e outro menor). <sup>(28)</sup>

### 8.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

#### 8.4.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A análise qualitativa por espectroscopia na região do infravermelho (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e acessório de reflexão total atenuada – IVTF-RTA) se dará pela comparação entre as funções orgânicas presentes no PBLH inicial e as funções orgânicas presentes no PBLH modificado. Essa análise será realizada nos produtos obtidos utilizando-se um espectrômetro Vertex 70 (Bruker), empregando uma faixa espectral de 4000 – 500  $\text{cm}^{-1}$ , com 16 varreduras por minuto e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>(17)</sup>

**Esterificação:** A presença de ésteres se dá pela existência da faixa de carbonila, 1630-1850  $\text{cm}^{-1}$  e da faixa de éter, 1250-1050  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>(3) (29)</sup>

**Espumas:** As EPUs caracterizam pela função carbamato, composta por uma carbonila, um éter e uma amina. Desta forma, deverão aparecer as bandas de 1630-

1850 cm<sup>-1</sup>, 1250-1050 cm<sup>-1</sup>, 3300-3500 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, a banda das ligações duplas deve ser mantida e as de hidroxilas, eliminadas. <sup>(17) (29)</sup>

#### **8.4.2 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTEA**

A determinação das temperaturas de transição vítrea será realizada nos quatro produtos obtidos, adicionando uma certa massa de cada amostra em cadinhos de alumínio, utilizando fluxo de nitrogênio de 50 mL.min<sup>-1</sup>, numa faixa de temperatura de -150 °C a 150 °C e taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, com duas varreduras para cada amostra <sup>(17) (27)</sup>. Os resultados obtidos serão comparados com referenciais teóricos.

#### **8.4.3 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE**

Essa análise será aplicada nas EPU's produzidas e seguirá o procedimento descrito na ASTM D3574-17, onde partes visualmente semelhantes e regulares de espuma tem suas medidas determinadas por um paquímetro e sua massa por uma balança. Os dados obtidos são utilizados na fórmula  $d = \frac{m}{v} \times 10^6$ , sendo o resultado expresso em kg.m<sup>-3</sup>. <sup>(30)</sup>

#### **8.4.4 TESTE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA**

Este ensaio também será aplicado nas EPU's. O teste consiste em mergulhar completamente a amostra, com comprimento, largura, espessura (A) e peso inicial (Mi) já conhecidos em 25 mm de água por um período de 2 horas. Em seguida, a espuma deve ser colocada em uma rede ou peneira ao ar livre por 10 minutos para a retirada do excesso de líquido e posterior determinação da massa final (Mf). Os dados serão aplicados na equação:  $a_{\%} = \frac{M_f - M_i}{A} \times 100$ , sendo o resultado expresso em porcentagem de água absorvida por área. <sup>(31)</sup>

#### **8.4.5 ANÁLISE MICROSCÓPICA (MO)**

Será utilizada a análise por microscopia óptica (MO) para determinar a distribuição, espaçamento e tamanho dos poros das EPU's, para obter características morfológicas de seu interior. A espuma será cortada com estilete e levada ao microscópio óptico. As células serão quantificadas por área em cm<sup>2</sup>. <sup>(26)</sup>

### **9 CRONOGRAMA**

<b>Atividade</b> \ <b>Período</b>	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro
Aprofundamento da revisão bibliográfica	X	X	X	X	X
Tratamento do PBLH	X	X			
Produção de espumas		X			
Esterificação		X	X		
Caracterização dos produtos obtidos			X	X	
Elaboração do artigo científico			X	X	X
Apresentação					X

## REFERÊNCIAS

1. ALVES, Marcia Regina da Costa. **Estudo da borracha natural para utilização em períodos de entre-safra num mesmo composto**. 2004. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266144>>. Acesso em: 28 maio 2018.
2. ESCÓCIO, Viviane; CUNHA, Leandro; SOUZA, Ricardo. **Novas Tecnologias de Borrachas**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013. 73 slides, color. Disponível em: <<http://www.ima.ufrj.br/wp-content/uploads/2013/11/30-15.30-Novas-Tecnologias-de-Borracha.pdf>>. Acesso em: 28 maio 2018.
3. FERRAZ, Fernando Augusto. **Modificação química do polibutadieno líquido hidroxilado para aplicação em membranas poliméricas para células a combustível**. 2006. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/25495>>. Acesso em: 04 maio 2018.
4. ROCHA, Tatiana Louise Avila de Campos et al. Estudo da modificação química de polidienos do tipo SBR e BR. **Polímeros**: ciência e tecnologia, São Carlos, v. 14, n. 5, p.318-321, jan. 2004. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/19916>>. Acesso em: 09 jun. 2018.
5. SCURACCHIO, Carlos H.; WAKI, Daniel A.; BRETAS, Rosario E. S.. Caracterização Térmica e Reológica de Borracha de Pneu Desvulcanizada por Microondas. **Polímeros**: Ciência e Tecnologia, São Carlos, v. 16, n. 1, p.46-52, jan. 2006. Mudar mes. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v16n1/v16n1a11>>. Acesso em: 09 jun. 2018.
6. SILVA, André Luis Bonfim Bathista e; SILVA, Emerson Oliveira da. **Conhecendo materiais poliméricos**. [S.l.]: Universidade Federal de Mato Grosso, 2003. 84 p. Disponível em: <[http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select\\_action=&o\\_obra=86459](http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&o_obra=86459)>. Acesso em: 21 maio 2018.
7. MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luiz Cláudio. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 1999. 191 p.
8. MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luiz Cláudio. **Identificação de Plásticos, Borrachas e Fibras**. São Paulo: Blucher, 2000. 224 p.
9. CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V.. **Ciência dos Polímeros**. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2010. 280 p.
10. WASILKOSKI, Cleuza Maria. **Comportamento mecânico dos materiais poliméricos**. 2006. 68 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/16868>>. Acesso em: 28 maio 2018.

11. COSTA, Helson M. da et al. Aspectos Históricos da Vulcanização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 13, n. 2, p.125-129, maio 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282003000200011>>. Acesso em: 28 maio 2018.
12. RIPPEL, Márcia Maria; BRAGANÇA, Fábio do C.. Borracha natural e nanocompósitos com argila. **Química Nova**, Sao Paulo, v. 32, n. 3, p.818-826, dez. 2009. Disponível em: <[http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe\\_artigo.asp?id=386](http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=386)>. Acesso em: 28 maio 2018.
13. CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO RAMO QUÍMICO. **Panorama Indústria de Transformados: Plástico e Borracha**. [s.l]: Confederação Nacional do Ramo Químico, 2015. Disponível em: <<http://cnq.org.br/publicacoes/plastico-e-borracha-fcf4/>>. Acesso em: 28 maio 2018.
14. ABRABOR. **Estatísticas e Tendências da Borracha Natural**. Brasília: Diego Esperante, 2017. Color. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/borr>>. Acesso em: 28 maio 2018.
15. DEPEC. Bradesco. **Pneus e borracha**. [s.l]: Bradesco, 2017. Color. Disponível em: <[https://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset\\_pneus\\_e\\_borracha.pdf](https://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset_pneus_e_borracha.pdf)>. Acesso em: 28 maio 2018.
16. AJAZ, A. G.. Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Telechelic Polymer (HTPB): Binder for Solid Rocket Propellants. **Rubber Chemistry And Technology**, [s.l.], v. 68, n. 3, p.481-506, jul. 1995. Rubber Division, ACS. <http://dx.doi.org/10.5254/1.3538752>. Disponível em: <<https://doi.org/10.5254/1.3538752>>. Acesso em: 29 maio 2018.
17. AMÂNCIO, Juliano Maritan. **Uso da mistura de polibutadieno hidroxilado com poliestireno do resíduo de isopor na preparação de espumas uretânicas**. 2017. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/50352>>. Acesso em: 28 maio 2018.
18. MACHADO, Paula Forte de Magalhaes Pinheiro Bonassi. **Polimerização via radical livre para polímeros lineares e ramificados usando iniciadores mono e difuncional**. 2004. 158 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266527>>. Acesso em: 29 maio 2018.
19. COUTINHO, Fernanda Margarida Barbosa; OLIVEIRA, Clara Marize Firemand. **Reações de polimerização em cadeia: mecanismo e cinética**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006. 198 p.
20. FERNANDES, Fabiano A. N.; LONA, Liliane M. F.. **Introdução à modelagem de sistemas de polimerização**. São Carlos: Editora Booklink, 2004. 145 p. (Polímeros).

21. MANO, Eloisa Biasotto; DIAS, Marcos Lopes; OLIVEIRA, Clara Marize Firemand. **Química Experimental de Polímeros**. São Paulo: Blucher, 2004. 328 p.
22. DEUSDARÁ, Allan Soares. **Polimerização de estireno em solução**. 2012. 48 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://sites.poli.usp.br/p/augusto.neiva/TCC/arquivos/1349295110.pdf>>. Acesso em: 29 maio 2018.
23. SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B.. **Química Orgânica: volume 2**. 10. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2013. 3 v. Tradução e revisão técnica Júlio Carlos Afonso [et al].
24. BARBOSA, Luiz Cláudio de Almeida. **Introdução à química orgânica**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011.
25. VILAR, Walter Dias. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br/>>. Acesso em: 28 maio 2018.
26. XAVIER, Ana Caroline et al. Efeito da adição de amido da casca de batata (*Solanum Tuberosum*) na síntese de poliuretano. **Conectando Os Saberes: IFSC**. Jaraguá do Sul, p. 1-23. jun. 2017. Disponível em: <[https://drive.google.com/open?id=0B\\_0OFEKt0VuAeG4wa1d5MDJ3eEUzS1JGMU1QR01vMHZVWmo0](https://drive.google.com/open?id=0B_0OFEKt0VuAeG4wa1d5MDJ3eEUzS1JGMU1QR01vMHZVWmo0)>. Acesso em: 29 maio 2018.
27. SANDRI, Cleverson G. et al. Desenvolvimento de espumas uretânicas para adsorção de compostos policlorados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 7., 2003, Belo Horizonte. **Anais...** . [s.l.]: Associação Brasileira de Polímeros, 2003. p. 772 - 773. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/268435262\\_DESENVOLVIMENTO\\_DE\\_ESPUMAS\\_URETANICAS\\_PARA\\_ADSORCAO\\_DE\\_COMPOSTOS\\_POLICLORADOS?enrichId=rgreq-f9a0f85973daea6913c0347724cc16c8-XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdlOzI2ODQzNTI2MjtBUzoyMTY1MTcxMTY0NjkyNDhAMTQyODYzMzExMTM1OA==&el=1\\_x\\_3&\\_esc=publicationCoverPdf](https://www.researchgate.net/publication/268435262_DESENVOLVIMENTO_DE_ESPUMAS_URETANICAS_PARA_ADSORCAO_DE_COMPOSTOS_POLICLORADOS?enrichId=rgreq-f9a0f85973daea6913c0347724cc16c8-XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdlOzI2ODQzNTI2MjtBUzoyMTY1MTcxMTY0NjkyNDhAMTQyODYzMzExMTM1OA==&el=1_x_3&_esc=publicationCoverPdf)>. Acesso em: 09 jun. 2018.
28. CUNICO, M. W. M. et al. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 9, n. 1, p.23-32, jan./jun. 2008. Semestral. Disponível em: <<https://revistas.ufpr.br/academica/article/view/14635/9823>>. Acesso em: 09 jun. 2018.
29. MARIN, Eder Prodossimo. **Espectroscopia de infravermelho e suas aplicações**. 2013. 73 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Física, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2013. Disponível em: <[https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/119826/marin\\_ep\\_tcc\\_rcla.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/119826/marin_ep_tcc_rcla.pdf?sequence=1&isAllowed=y)>. Acesso em: 27 maio 2018.

30. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D3574-17**: Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials—Slab, Bonded, and Molded Urethane Foams. West Conshohocken: Astm International, 2017. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D3574>>. Acesso em: 09 jun. 2018.

31. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM C1534 - 18**: Standard Specification for Flexible Polymeric Foam Sheet Insulation Used as a Thermal and Sound Absorbing Liner for Duct Systems. West Conshohocken, Pa: Astm International, 2018. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/C1534.htm>>. Acesso em: 08 ago. 2018.