



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDO DA SÍNTESE DO POLIURETANO PARA
USO NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA**

Rachel Helena Pontes de Souza

**Belo Horizonte - MG
2015**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDO DA SÍNTESE DO POLIURETANO PARA
USO NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA**

Rachel Helena Pontes de Souza

**Monografia apresentada ao Curso de
Química Tecnológica do CEFET-MG,
como parte das exigências da disciplina
Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC
II).**

**Orientadora: Prof^a Dra. Adriana Akemi
Okuma**

Banca Examinadora:

**Prof^a Dra. Adriana Akemi Okuma (Orientadora)
Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia
Prof. Dr. Ildefonso Binatti**

Monografia aprovada em 12 de junho de 2015

**Belo Horizonte - MG
2015**

AGRADECIMENTOS

Primeiro quero agradecer a Deus, pelo seu amor infinito e por dar oportunidade de colocar em meu caminho família e amigos que fazem da minha vida uma benção.

Quero agradecer aos meus pais por todo amor, ensinamentos e lições, atenção, dedicação e incentivos que me deram ao longo da minha vida. Aos meus irmãos que estão sempre ao meu lado, toda minha família, especialmente minha avó Áurea, que foi minha fonte inspiração e luta.

A minha orientadora, Dra. Adriana Akemi Okuma, pelo tempo dedicado a mim, por sua confiança e ensinamentos. Obrigada por estar presente e me ajudar nessa etapa final de conclusão de curso.

A todos os professores que ao longo do curso de Química Tecnológica, passaram seus conhecimentos com muita dedicação. Foram sempre prestativos, excelentes profissionais.

A todos os alunos do curso de química, no qual tive a enorme benção de conviver durante esses anos.

A todos os funcionários do Departamento de Química Tecnológica do CEFET-MG.

Ao Vinicius Dusso, que esteve sempre ao meu lado, apoiando e incentivando a lutar pelos meus sonhos.

As minhas queridas amigas Madalena Martins, Débora Lopes, Ana Elisa, fundamentais durante todo o curso e em minha vida.

Aos meus queridos Filipe Avelar, Allyson Henrique, Leonardo Campos, Isaac Henrique, agradeço a vocês pelos ótimos momentos e pela amizade.

Agradeço a todos os que cruzaram o meu caminho, por permitirem e contribuírem por mais um sonho realizado.

LISTA DE ABREVIATURAS

-OH mol^{-1} – Hidroxila por mol

Bayer AG – *Bayer Aktiengesellschaft* (Sociedade Anônima)

CFC's - Clorofluorcarbonos

DuPont - *Du Pont de Nemours and Company*

EPI's – Equipamentos de Proteção Individuais

FDA - *Food and Drug Administration*

g mol^{-1} – Grama por mol

GQATP - Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros

Kg m^{-3} – Quilograma por metros cúbicos.

MDI - Diisocianato de difenilmetano

PEAD - Polietileno de alta densidade

PET - Politereftalato de etileno

PU - Poliuretano

PU's - Poliuretanos

RIM - Moldagem por injeção e reação

TDI - Diisocianato de Tolueno

Tf - Temperatura de fusão

USP – Universidade de São Paulo

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1 -	Monômero, mero e formação de polímero.....	02
Figura 2 -	Polimerização por adição.....	04
Figura 3 -	Polimerização por condensação.....	05
Figura 4 -	Fórmula genérica do poliuretano.....	07
Figura 5 -	Otto Bayer analisando uma amostra de poliuretano.....	08
Figura 6 -	Mercado mundial de aplicações do poliuretano.....	08
Figura 7 -	Mecanismo de polimerização dos poliuretanos.....	09
Figura 8 -	Reações paralelas dos isocianatos na síntese de PU's.....	10
Figura 9 -	Formação do pré-polímero.....	10
Figura 10 -	Reações de extensão da cadeia de poliuretano.....	11
Figura 11 -	Mecanismo de reação de formação do poliuretano.....	12
Figura 12 -	Reação do poliéster.....	13
Figura 13 -	Poliol poliéter.....	13
Figura 14 -	Estrutura química do MDI.....	14
Figura 15 -	Estrutura do TDI 2,6 e 2,4.....	15
Figura 16 -	Estruturas de ressonância do grupo isocianato.....	15
Figura 17 -	Reatividade de diferentes compostos com os isocianatos (ordem crescente).....	16
Figura 18 -	Formação de um derivado do ácido carbâmico.....	16
Figura 19 -	Adição de 60% de fibra vegetal em resina no painel de porta.....	18
Figura 20 -	Exemplos de aminas terciárias utilizadas como catalisadores.....	19
Figura 21 -	Esquema da reação de catálise das aminas terciárias.....	20
Figura 22 -	Exemplo de estrutura de surfactante de silicone utilizado em poliuretanos. Onde: x, y, z são índices numéricos das cadeias.....	21
Figura 23 -	Mecanismo de reação de formação da espuma flexível...	22
Figura 24 -	Mecanismo de reação do poliuretano com uso extensor de cadeia.....	23
Figura 25 -	Mecanismo da síntese do poliuretano genérico.....	24
Figura 26 -	Mecanismo de formação da ureia.....	25
Figura 27 -	Reação de formação do de um poliuretano flexível.....	26
Figura 28 -	Esquema de assentos automotivos. a) encosto de cabeça, b) armação metálica, c) suporte lombar, d) suporte femoral, e) tecido, f) espuma. a) pele decorativa, b) espuma, c) tecido, d) espuma macia, e) espuma dura, f) molas, g) armação.....	27
Figura 29 -	Construção de um para-choque de automóvel. a) face externa; b) espuma absorvedora de impacto; c) barra estrutural; d) suportes; e) carro.....	28
Figura 30 -	Ligação cruzada de poliuretano.....	30

Figura 31 -	Mecanismo de reação de formação do alofanato.....	31
Figura 32 -	Mecanismo de reação de formação de Biureto.....	31
Figura 33 -	Dimerização do isocianato.....	32
Figura 34 -	Trimerização do isocianato.....	33
Figura 35 -	Desenho de um volante de um automóvel.....	34
Figura 36 -	Formação do Poliuretano.....	34
	Usos de elastômeros e espumas flexíveis em	
	automóveis. a) apoio de cabeça; b) descansa braços; c)	
	painéis das portas; d) protetor da cabeça; e) protetor	36
Figura 37 -	de impacto lateral; f) teto; g) volante; h) painel de	
	instrumentos; i) tampa do airbag; j) protetor do joelho;	
	k) absorção de ruído; l) console; m) base do tapete; n)	
	tampa do bagageiro.....	
Figura 38 -	Formação do pré-polímero.....	37
Figura 39 -	Formação do poliuretano com segmento flexível e rígido.	37

RESUMO

ESTUDO DA SÍNTESE DO POLIURETANO PARA USO NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA

SOUZA, R. H. P.; OKUMA, A. A.

O presente trabalho reúne algumas sínteses dos poliuretanos (PU's) com aplicações na indústria automobilística, assim como as propriedades adquiridas. Os PU's podem produzir espumas flexíveis, espumas rígidas e elastômeros. Na indústria automobilística são aplicadas no interior e no exterior do veículo como, em para-choques, paralamas, estofados dos bancos, painéis laterais e frontais. A síntese do PU é realizada por meio da reação de condensação do isocianato com o poliól, com o uso de aditivos, como os catalisadores. A produção de PU pode ser em um estágio, ou em dois estágios, com formação de um pré-polímero. Na síntese dos PU's, os isocianatos reagem paralelamente alterando as propriedades dos materiais produzidos. Os isocianatos mais utilizados são o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) e o tolueno diisocianato (TDI). Os polióis mais usados são os poliésteres e os poliéteres. As propriedades mecânicas, térmicas e químicas dos PU's podem ser definidas mediante a escolha das matérias-primas, sendo possível gerar diferentes produtos de PU. As peças de PU's em veículos são essenciais e apresentam vantagens quanto ao custo baixo. As características proporcionadas são resistência ao rasgo, resistência à abrasão, redução do peso do automóvel, maior segurança, menor ruído e melhor durabilidade.

Palavras-chave: polímeros, síntese de poliuretanos, aplicações na indústria automobilística.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	01
2.DESENVOLVIMENTO.....	02
2.1 Polímeros.....	02
2.1.1 Definição.....	02
2.1.2 Polimerização.....	03
2.1.2.1 Polimerização por adição.....	03
2.1.2.2 Polimerização por condensação.....	04
2.1.3 Impactos ambientais causados pelo uso de polímeros.....	05
2.1.4 Propriedades e aplicações dos polímeros.....	06
2.2 Poliuretano.....	07
2.2.1 Denominação e mercado mundial.....	07
2.2.2 Síntese do poliuretano.....	09
2.2.3 Poliois.....	12
2.2.4 Isocianatos.....	14
2.2.5 Aditivos.....	17
2.2.5.1 Cargas.....	17
2.2.5.2 Catalisadores.....	18
2.2.5.3 Estabilizadores.....	20
2.2.5.4 Agentes de expansão.....	22
2.2.5.5 Extensores de cadeia.....	23
2.2.6 Tipos de espumas e suas aplicações na indústria automobilística.....	24
2.2.6.1 Espumas flexíveis de poliuretano.....	25
2.2.6.2 Espumas rígidas de poliuretano.....	28
2.2.6.2 Espumas de pele integral.....	33
2.2.6.2 Elastômeros de poliuretano.....	35
2.2.7 Produção Industrial.....	38
2.2.8 Propriedades e limitações dos poliuretanos.....	38
2.2.5.1 Em relação aos metais.....	39
2.2.5.2 Em relação aos plásticos.....	39
2.2.5.3 Em relação às borrachas.....	40
5. CONCLUSÕES.....	41
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	42

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros têm amplas aplicações nas indústrias automobilísticas devido à formação de materiais com diversas propriedades e características. Dentre os vários polímeros, o poliuretano se destaca devido à sua versatilidade e aplicabilidade em veículos automotivos. Os PU's possuem excelentes propriedades mecânicas, excelente durabilidade, conferem segurança e conforto (VILAR, 2005).

A produção de PU's ocorre mediante a reação dos reagentes isocianato e um polioliol, na presença de aditivos. Dependendo da finalidade do material polimérico desenvolvido, são empregados aditivos diferentes. As propriedades finais dos PU's são definidas mediante a escolha desses reagentes, sendo possível gerar diferentes espumas de PU (HADDAD *et al.*, 2006).

Durante a síntese dos PU's, além da reação principal entre a substância contendo o isocianato com o grupo contendo as hidroxilas podem ocorrer reações paralelas ou secundárias, envolvendo os grupos isocianatos. Essas reações formam ureia, poliureias e ligações cruzadas do tipo alofanato e biureto (KRANKEL, 2007).

Durante a escolha do assunto da monografia, verificou-se que existem diversos estudos e artigos com PU's, porém poucos abordam a aplicabilidade na indústria automobilística. Atualmente, os automóveis estão presentes na vida da maioria da população e, por isso, é importante o estudo dos materiais que os compõe. Diante desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo o estudo dos tipos de espumas de PU's, relacionando as suas propriedades e as aplicações na indústria automobilística, assim como o estudo da atuação e das implicações de cada componente na reação de polimerização, além dos principais mecanismos de reações envolvidos nesses processos químicos.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1 Polímeros

2.1.1 Definição

Polímeros são materiais orgânicos ou inorgânicos, que podem ser sintéticos ou naturais, com alta massa molar e variedades de unidades estruturais repetitivas, chamados de *meros*. O termo polímero significa: *poli* (muitas), *mero* (partes) e as estruturas estão apresentadas na Figura 1, (MANRICH, 2005).

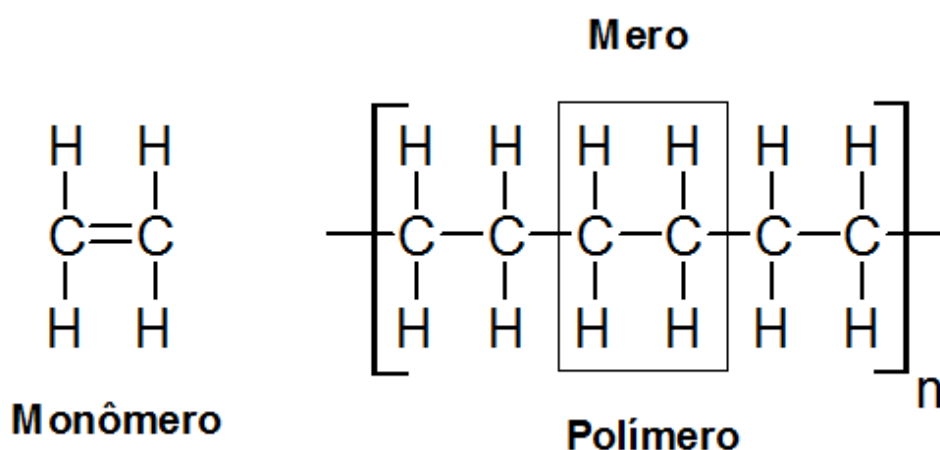


Figura 1 - Monômero, mero e formação do polímero.

Fonte: Adaptado de MARINHO (2005)

Polímeros são macromoléculas formadas por unidades repetitivas de monômeros. Os polímeros possuem massas molares acima de 10.000 e o grau de polimerização, quantidade de meros, deve ser acima de 750, abaixo dessas especificações são considerados oligômeros (CANEVAROLO, 2006).

Baseiam-se em átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e em outros elementos não metálicos. Apresentam ligação covalente entre os átomos da cadeia e interações intermoleculares fracas, geralmente dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio (PADILHA, 2000).

Nas macromoléculas, as ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo aumentam a viscosidade em solução. No estado sólido, as

macromoléculas são mais resistentes, comparando com micromoléculas (AMORIM, 2012).

2.1.2 Polimerização

Os polímeros sintéticos não são encontrados prontos como os polímeros naturais e, por isso, devem ser sintetizados. Para que uma substância micromolecular possa gerar um polímero, a molécula deve possuir pelo menos, dois sítios ativos que permitam o crescimento da cadeia polimérica. A polimerização é a reação química do monômero transformando em polímero e é dividida em polimerização por adição e por condensação (VOLLHARDT *et al.*, 2004).

2.1.2.1 Polimerização por adição

A polimerização por adição consiste na reação de adição de uma molécula a outra mediante a utilização das ligações insaturadas. É um processo no qual as unidades monoméricas são fixadas, uma de cada vez, ou seja, em cadeia, para formar uma macromolécula linear (CANEVAROLO, 2006).

O desenvolvimento da cadeia pode ser iniciado quando é introduzido um radical livre ou íon, à molécula do monômero insaturado. Ao quebrar a ligação insaturada do monômero, gera-se uma espécie ativa, que ao reagir sucessivamente com outras moléculas do monômero, produz a cadeia polimérica. Essa fase é o crescimento da cadeia polimérica e ocorre em grande velocidade (SOLOMONS, 2009).

Quando ocorre a interrupção do crescimento da cadeia, termina a polimerização. O término da reação pode acontecer por diversas causas, como por exemplo, pela combinação de duas cadeias poliméricas em crescimento ou pela transferência de átomos de hidrogênio ou outro elemento, proveniente do solvente ou do monômero (AKCELRUD, 2006).

A polimerização por adição é utilizada em sínteses como a do polietileno, polipropileno e a do poliestireno. Na síntese do polietileno, a reação entre o monômero de etileno acontece por sucessivas adições de

unidades do $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ à cadeia polimérica, promovendo o seu crescimento, Figura 2 (MANO, 2010).

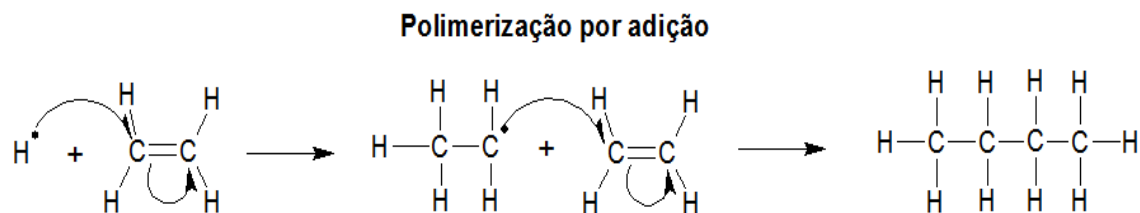


Figura 2 - Polimerização por adição.

Fonte: Adaptado de COUTINHO (2003)

2.1.2.2 Polimerização por condensação

A polimerização por condensação consiste na formação de polímeros por meio de reações químicas intermoleculares, etapa por etapa. Geralmente, essas reações envolvem mais de um tipo de monômero e formam subprodutos de pequeno peso molecular, como a água (BRUICE, 2006).

A polimerização por condensação é realizada em etapas e, por isso, geralmente a velocidade da reação é menor do que a polimerização por adição (MARINHO, 2005). Em qualquer fase do crescimento da cadeia polimérica, há uma evolução uniforme porque não há diferença de reatividade em relação aos monômeros dos grupos terminais da cadeia (CALLISTER, 2002).

O número de centros ativos dos monômeros, ou seja, sua funcionalidade é responsável pela estrutura das cadeias poliméricas. Considerando uma reação entre o etileno glicol e o ácido adípico para a formação de um poliéster (Figura 3, p. 5), essa reação intermolecular acontece em etapas e se repete sucessivamente, produzindo um polímero linear. Ao utilizar um glicerol, que contém três hidroxilas, produz-se um polímero ramificado, com ligações cruzadas (PEREIRA, 2009).

Polimerização por condensação

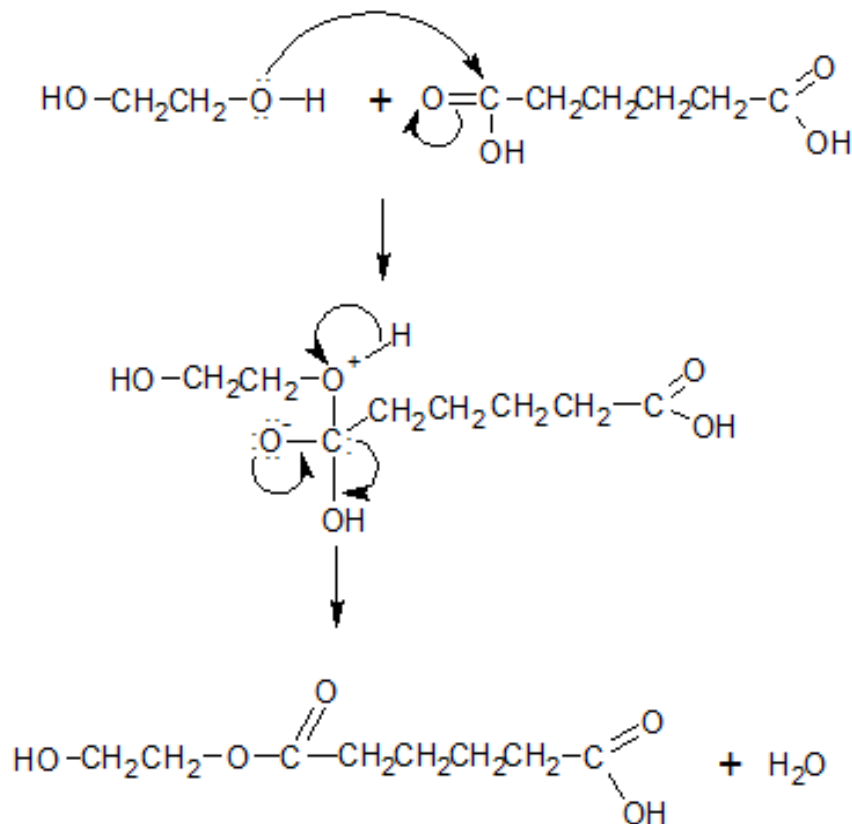


Figura 3 - Polimerização por condensação.

Fonte: Adaptado de PAIVA (2008)

2.1.3 Impactos ambientais causados pelo uso de polímeros

O Brasil consome toneladas de polímeros por ano devido ao aumento da demanda de produção de bens e consumo. Os polímeros sintéticos obtiveram um crescimento em múltiplas aplicações devido às suas propriedades de leveza, custo relativamente baixo, resistência química e mecânica. São usados em peças automotivas, embalagens, utensílios domésticos, tintas, pneus, entre outros (GABOARDI, 2007).

Os polímeros sintéticos convencionais apresentam um longo tempo de vida útil e sua degradação demora em média 100 anos, tornando-se um fator preocupante na questão ambiental (ROSA *et al.*, 2001). Os polímeros plásticos são imprescindíveis para o setor industrial, porém sua matéria-prima, o petróleo, é uma fonte de energia não renovável e por isso, sofre críticas de setores ambientalistas (FRANCHETTI *et al.*, 2006).

A limitação do uso de polímeros sintéticos é devido à sua degradação. Esses polímeros levam muito tempo para degradar no meio ambiente, o que os tornam um problema ambiental. É necessário fazer uma reciclagem desses materiais, evitando poluição de lagos e rios, solos, entre outros. Porém alguns polímeros não podem ser reciclados, como os termorrígidos e borrachas. Esses polímeros são queimados, e esse processo gera gases tóxicos, poluindo o ar atmosférico. É necessário investir estudos para encontrar polímeros biodegradáveis, reduzindo a poluição gerada por alguns polímeros (CERQUEIRA, 2010).

2.1.4 Propriedades e aplicações dos polímeros

As características básicas dos polímeros determinam a sua aplicabilidade nos diferentes materiais. Os polímeros podem apresentar propriedades como resistência mecânica, resistência térmica, estabilidade frente a substâncias químicas, resistência elétrica, permeabilidade a gases, e são escolhidos de acordo com sua aplicação (CANEVAROLO, 2006).

Normalmente, os polímeros que apresentam menor peso, permitindo seu manuseio simples, favorecem o processo produtivo desses materiais. Como o seu processamento ocorre em baixas temperaturas, o custo para a sua produção também é menor. Outra vantagem é que podem ser produzidos polímeros de várias formas, cores e tamanhos, sendo assim, usados para a produção de diferentes materiais e aplicados em diversas áreas (NASCIMENTO, 2013).

Os veículos automotivos devem ser seguros, confortáveis, práticos, econômicos, eficientes e menos poluentes. A aplicação de polímeros nos automóveis permitem maior flexibilidade, economia na sua produção e significativa redução do peso. A redução do peso do veículo também diminui o consumo de combustível e conseqüentemente as emissões de gases tóxicos para atmosfera (NETO, 2012).

Nos automóveis os polímeros possuem aplicações diversas. O polímero termoplástico acrilonitrila-butadieno é utilizado em muitas peças da carroceria. Os pneus são constituídos de poliestireno na banda de rolagem, de poliisopreno nas laterais e de poliisobutileno no revestimento interior. As lentes das lanternas dos automóveis são produzidas de

policarbonato, que é um polímero resistente e o limpador de para-brisa é produzido por uma borracha chamada poli-isopreno (NETO, 2012).

2.2 POLIURETANO

2.2.1 Denominação e mercado mundial

O poliuretano (PU) é um polímero sintético formado por cadeia de unidades orgânicas chamadas de carbamato, Figura 4. É um polímero sintético, obtido pela polimerização por condensação entre dois monômeros diferentes. (OLIVEIRA, 2008).

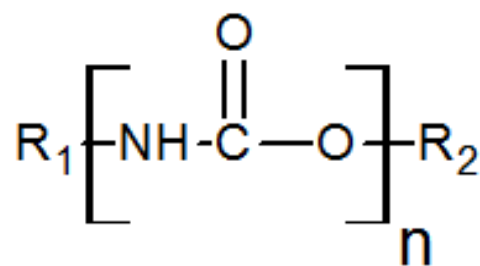


Figura 4 - Fórmula genérica do poliuretano.

Fonte: Adaptado de OLIVEIRA (2008)

O PU foi descoberto pelo químico Otto Bayer (Figura 5, p. 8), no laboratório da indústria alemã Bayer AG em 1937. É importante no mercado mundial dos polímeros devido à sua imensa versatilidade em produzir materiais com propriedades químicas e físicas diferentes (DOMINGOS, 2010).



Figura 5 - Otto Bayer analisando uma amostra de poliuretano.

Fonte: VILAR, 2000.

É possível produzir vários produtos de PU dependendo das matérias primas. Diversas aplicações foram desenvolvidas para atender os segmentos do mercado (VILAR, 2005). O consumo mundial de PU em 2011 foi de, aproximadamente, 14 milhões de toneladas e essas aplicações estão distribuídas conforme o gráfico apresentado na Figura 6 (BNDES, 2011).

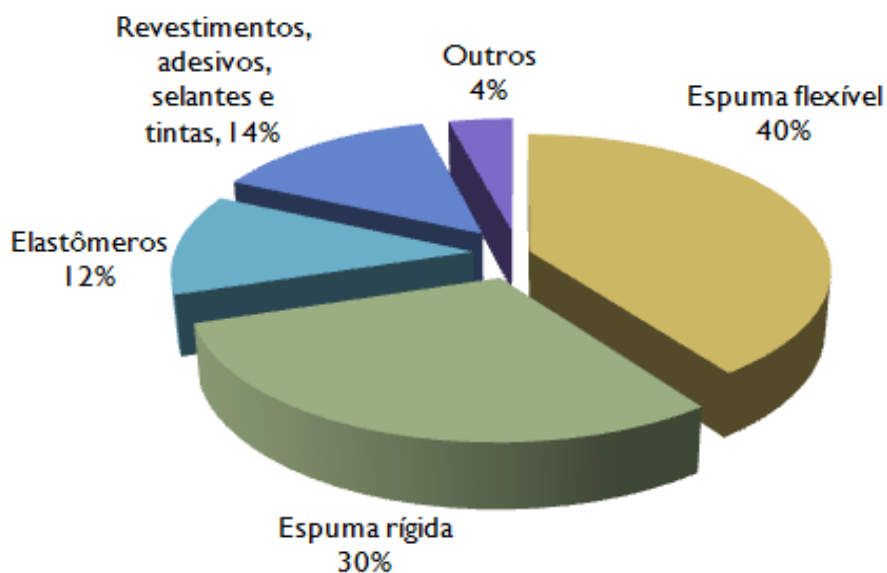


Figura 6 - Mercado mundial de aplicações do poliuretano.

Fonte: BNDES (2011).

Ao analisar o mercado mundial de PU, é interessante notar que as espumas flexíveis e as espumas rígidas, respectivamente, representam a maior parte da aplicabilidade do material. O setor automotivo utiliza, em sua maioria, as espumas flexíveis devido à sua aplicabilidade em assentos automotivos. Em menor porcentagem, porém não menos relevantes, estão os elastômeros e revestimentos, muito úteis também na indústria automotiva. (VILAR, 2000).

2.2.2 A síntese de poliuretano

Ao reagir uma substância - com dois ou mais grupos de isocianatos - com um álcool polifuncional, ou seja, um poliál ocorre a polimerização dos uretanos (CATAL, 2010). O mecanismo de reação dos PU's pode ser observado na Figura 7 apresentada a seguir.

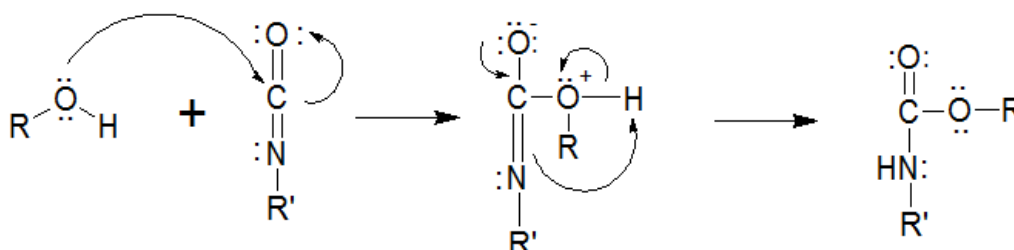


Figura 7 - Mecanismo de polimerização dos poliuretanos.

Fonte: Adaptado de SOARES (2012)

Na síntese dos PU's, além da reação principal do isocianato com os poliál, existem reações paralelas importantes para a produção de diferentes tipos de materiais. As principais reações dos isocianatos estão apresentadas na Figura 8 (p. 10), onde as equações químicas representam: (1) polióis formando PU's; (2) aminas produzindo poliureias; (3) água originando a poliureia, eliminando gás carbônico (principal agente de expansão); (4) grupo uretano produzindo o alofanato e (5) ureia formando o biureto (BOLSONI, 2008).

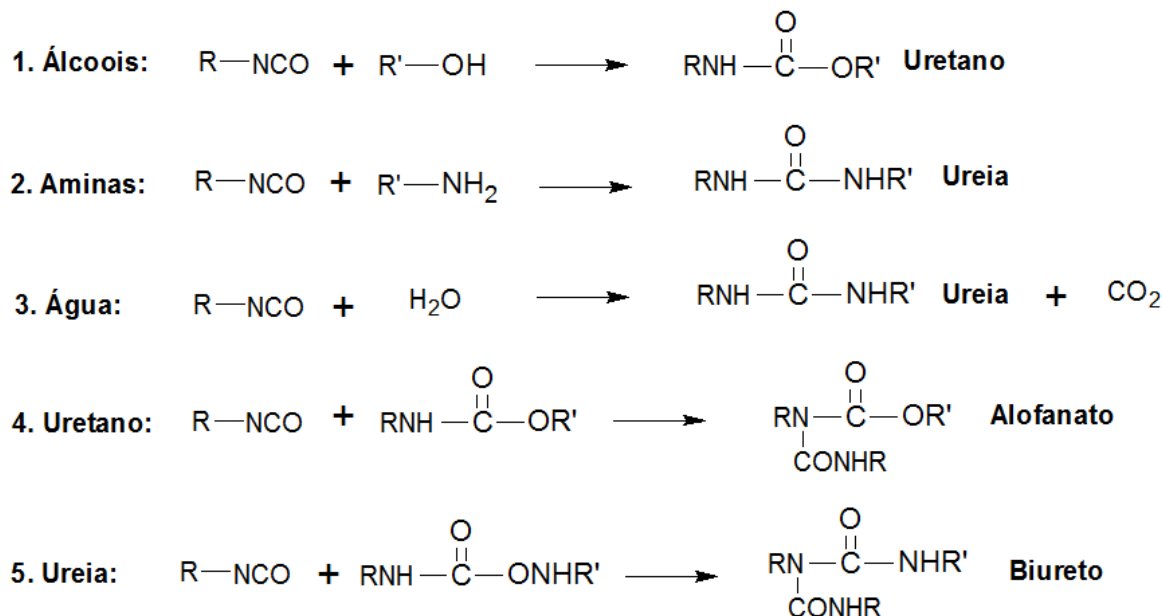


Figura 8 - Rea\u00e7\u00f5es paralelas dos isocianatos na s\u00edntese de PU's.

Fonte: Adaptado de BOLSONI (2008)

A produ\u00e7\u00e3o de PU pode ser em um est\u00e1gio (*one-shot*), ou em dois est\u00e1gios. No processo em uma etapa todos os reagentes s\u00e3o misturados simultaneamente, portanto, as reatividades dos reagentes devem ser pr\u00f3ximas. Quando o processo \u00e9 realizado em duas etapas, forma-se primeiro o pr\u00e9-pol\u00edmero, por meio da rea\u00e7\u00e3o do poli\u00f3l com o diisocianato em excesso (Figura 9) (GIL, 2013).

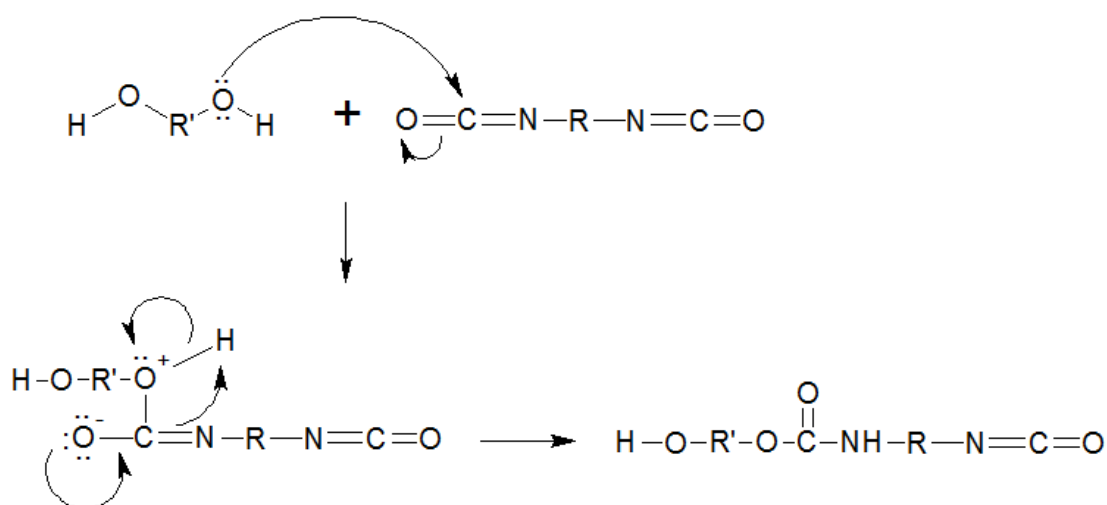


Figura 9 - Forma\u00e7\u00e3o do pr\u00e9-pol\u00edmero.

Fonte: KRANKEL (2007)

O pré-polímero é constituído de cadeias de menor massa molar e possuem grupos terminais reativos. Os grupos reativos podem ser isocianatos ou hidroxilas. Na segunda etapa do processo ocorre o aumento da massa molecular do pré-polímero com a adição de aditivos. Esses aditivos são extensores de cadeia di- ou trifuncionais, geralmente de baixa massa molar. Normalmente são usados os glicóis, água, diaminas ou aminoalcoois. Um exemplo dessa reação é apresentada na figura 10 (LOPES *et al.*, 2008).

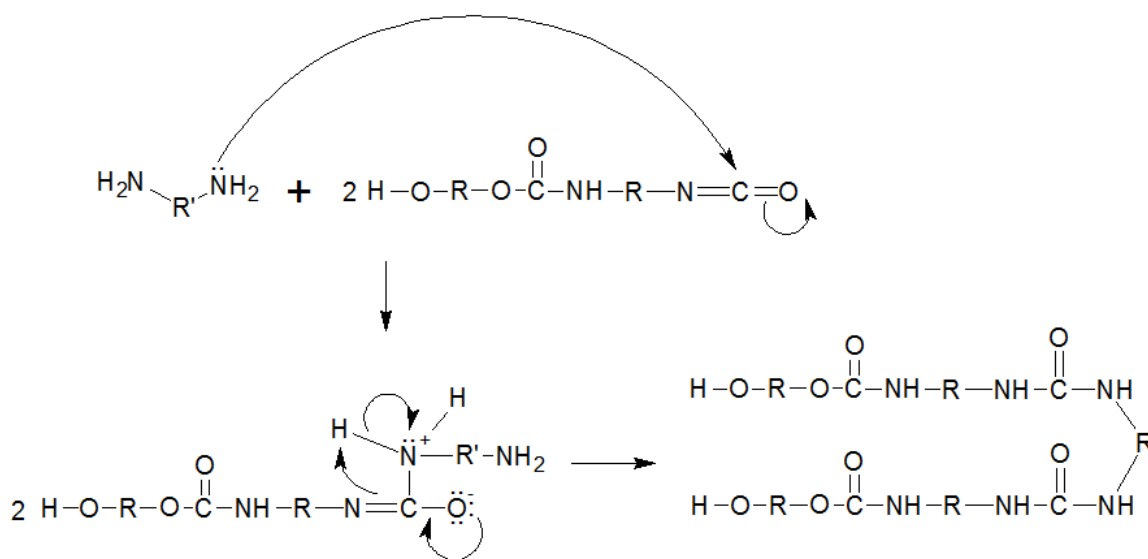


Figura 10 - Reações de extensão da cadeia de poliuretano.

Fonte: KRANKEL (2007)

Segundo CATAL (2010), nas indústrias é comum produzir PU utilizando o diisocianato de *para*-fenileno e o etilenoglicol, como matérias-primas, como apresentado na Figura 11, p. 12.

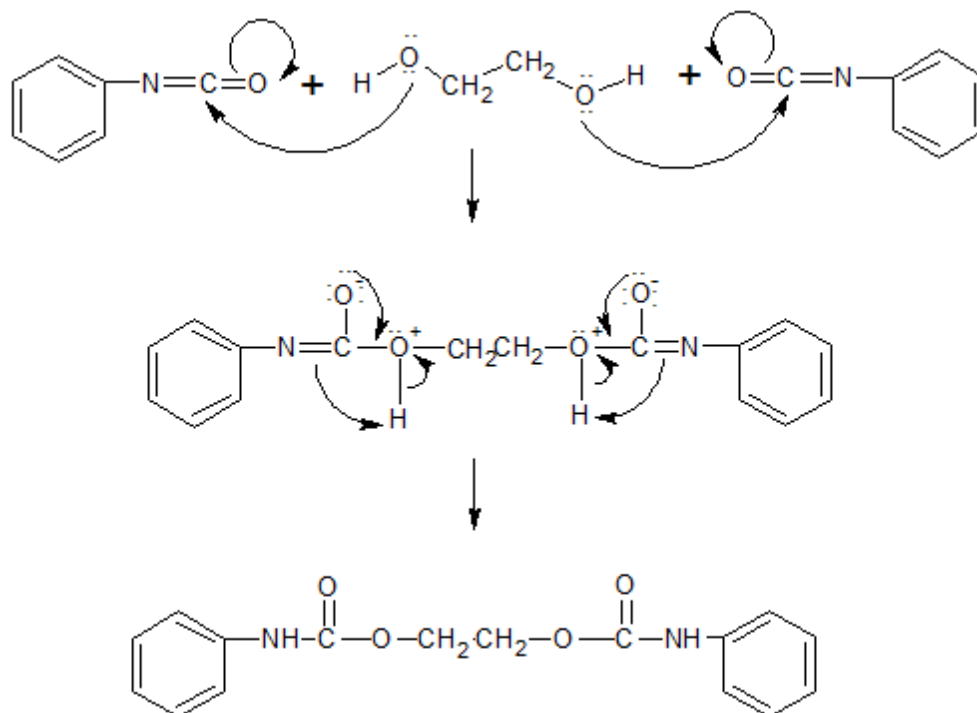


Figura 11 - Mecanismo de reação de formação do poliuretano.

Fonte: Adaptado de CATAL (2010)

2.2.3 Polióis

Os polióis são álcoois polifuncionais que possuem dois ou mais grupos hidroxilas em sua composição. A estrutura do polioliol é importante para a obtenção das características finais do PU. Os principais fatores que influenciam essas propriedades são a estrutura química da cadeia, a massa molar e a funcionalidade, ou seja, a quantidade de grupos hidroxila presentes na molécula de polioliol (DELFINO, 2012).

A funcionalidade e a massa molar ocasiona em variações das propriedades dos PU's. A massa molar de poliois varia entre 300 a 10000 g mol⁻¹. A funcionalidade, ou seja, o número de hidroxila por molécula dos poliois, normalmente é na faixa de 2 a 8. Um PU flexível é produzido com poliois de alta massa molar (2000 a 10000 g mol⁻¹) e com funcionalidade baixa (2 a 3). Um PU rígido com ligações cruzadas é produzido com poliois de baixa massa molar (300 a 1000 g mol⁻¹) e com funcionalidade alta (3 a 8) (PISTOR, 2010).

Os poliois poliésteres usados são normalmente produzidos com ácido adípico e um excesso de glicóis como etano-1,2-diol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol. Nesta reação de condensação, ocorre a eliminação de um subproduto de massa molecular baixa, a água. A reação do ácido adípico com o etano-1,2-diol é apresentada na Figura 12 (DUTRA, 2004).

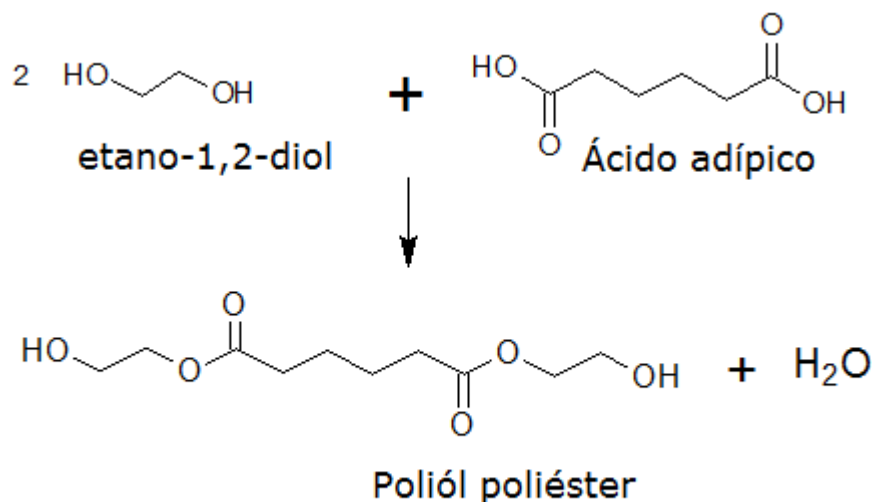


Figura 12 - Reação do poliéster.

Fonte: Adaptado de DUTRA (2004)

Os poliois poliésteres são formados pela polimerização de óxidos de poliois iniciais. Os mais empregados são os óxidos de propilenoglicol, copolímeros óxidos de propileno/etileno com glicóis e o óxido de tetrametilenoglicol (CLEMENTE *et al.*, 2014). No mercado de PU's, os poliois mais utilizados são o poliól poliéster e poliol poliéster (OLIVEIRA, 2011). A estrutura básica do poliól está apresentada na Figuras 13.

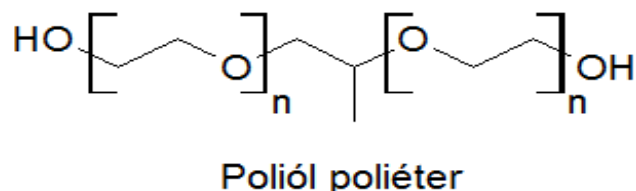


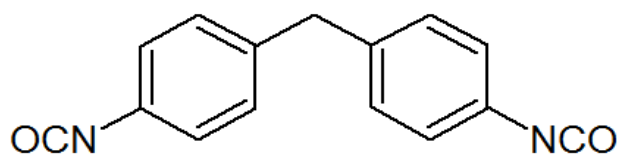
Figura 13 - Poliól poliéster.

Fonte: Adaptado de OLIVEIRA (2011)

Os polióis poliéteres usados na produção do PU, formam espumas macias, elásticas e flexíveis. Os polióis polifuncionais formam estruturas tridimensionais entrelaçadas e, por isso, são obtidos polímeros mais rígidos. As espumas de poliisocianurato são formadas por estruturas cíclicas no interior da matriz da espuma, devido ao uso de catalisadores (CLEMENTE *et al.*, 2014).

2.2.4 Isocianatos

Os isocianatos são compostos orgânicos que apresentam grupos isocianatos R-N=C=O ligados à cadeia carbônica, podendo ser alifáticos, aromáticos, cicloalifáticos ou policíclicos. No mercado são encontrados vários tipos de isocianatos alifáticos e aromáticos, todavia, aproximadamente 95% são derivados do tolueno diisocianato (TDI) e do difenilmetano diisocianato (MDI), Figura 14 (CATAL, 2010).



Difenilmetano diisocianato

Figura 14 - Estrutura química do MDI.

Fonte adaptado de BOLSINI (2008)

O TDI apresenta maior reatividade do grupo NCO localizado na posição quatro do anel aromático em relação ao grupo NCO nas posições dois e seis, devido ao impedimento estereoquímico do grupo metila vizinho. Por isso, a mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 (Figura 15, p. 15) é usada na síntese de PU é geralmente na proporção de 80 para 20 (PAULICHEI *et al.*, 2010).

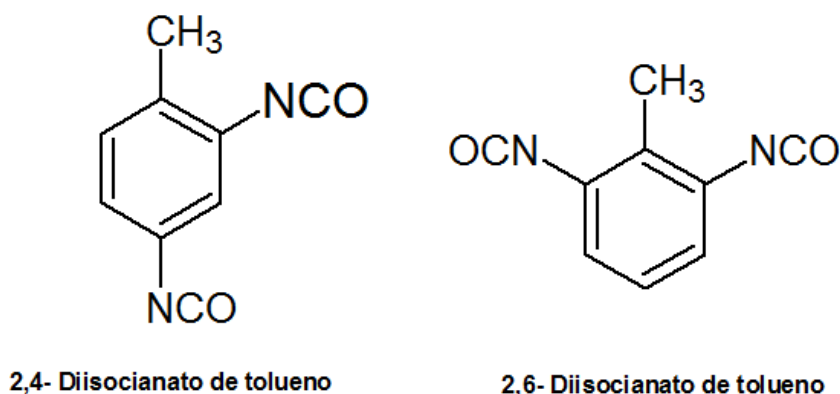


Figura 15 - Estrutura do TDI 2,6 e 2,4.

Fonte: CANAUD (2007)

O grupo isocianato possui alta reatividade devido à possibilidade da carga positiva do átomo no carbono, em função da ressonância. (Figura 16) (SOARES, 2012).

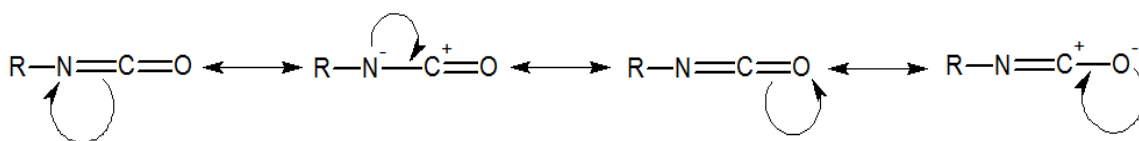


Figura 16 - Estruturas de ressonância do grupo isocianato.

Fonte: Adaptado de CAMPANI (2009)

As formas canônicas para o grupo isocianato indicam que o carbono pode apresentar carga positiva e que o oxigênio ou o nitrogênio podem apresentar carga negativa (SOARES, 2012).

A reatividade dos isocianatos é influenciada por substituintes que aumentam a carga positiva no carbono do grupo NCO. Os isocianatos aromáticos são mais reativos, sendo que a reatividade pode ser acentuada com a presença de grupos retiradores de elétrons no anel aromático. Os efeitos estereoquímicos também influenciam na reatividade dos isocianatos. Os grupos substituintes volumosos que estão próximos ao sítio da reação diminuem a velocidade de reação. A ordem crescente das reatividades de

diferentes compostos com os isocianatos pode ser observada na Figura 17 (CAMPANI, 2009).



Figura 17 - Reatividade de diferentes compostos com os isocianatos (ordem crescente)

Fonte: CAMPANI (2009)

Na síntese do PU os isocianatos reagem com polióis, porém podem também reagir paralelamente com outras substâncias. A reação dos isocianatos com aminas ou água formam as poliureias, e a reação dos isocianatos com grupos uretano e ureia formam ligações cruzadas do tipo alofanato e biureto (CANAUD, 2007).

A aproximação de um centro nucleofílico com átomos de hidrogênio ativos do grupo isocianato, provoca a quebra da ligação dupla entre o carbono e o nitrogênio, formando derivados do ácido carbâmico. Nessa reação, ocorre também a formação de uma nova ligação N-H, conforme apresentado na Figura 18. Catalisadores como as aminas terciárias podem aumentar a velocidade dessa reação. À temperaturas elevadas, a reação pode ser reversível (ZECK, 2004).

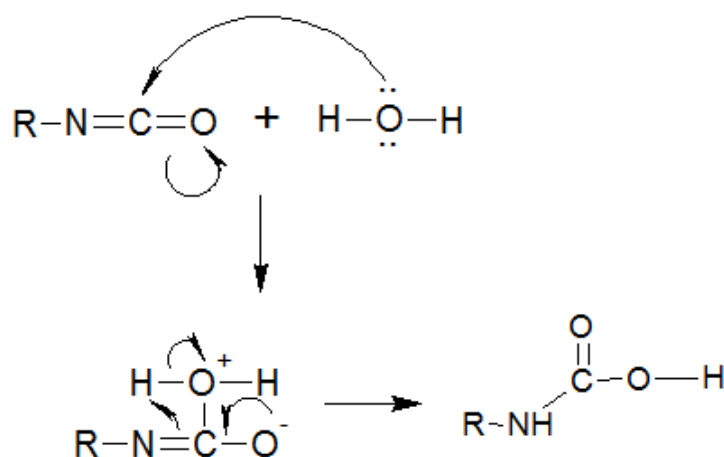


Figura 18 - Formação de um derivado do ácido carbâmico.

Fonte: Adaptado de ZECK (2004)

2.2.5 Aditivos

A maioria dos plásticos e borrachas utilizados são compósitos, ou seja, uma mistura de polímeros com um ou mais aditivos. Os aditivos visam melhorar as propriedades dos polímeros e, em alguns casos, ajudam reduzir o custo do material produzido. Dependendo da finalidade do material polimérico desenvolvido, são empregados aditivos diferentes (PASSATORE, 2013).

Os aditivos ou agentes auxiliares são responsáveis pelo controle da velocidade de reação e das propriedades do produto final. Os catalisadores são adicionados para influenciar e controlar a velocidade das reações de formação dos polímeros. Na produção das espumas deve haver um controle e modificação da tensão superficial, podendo ser necessário a adição de outros aditivos como as cargas, agentes de expansão, estabilizantes e extensores de cadeia. (SARIER *et al.*, 2007).

2.2.5.1 Cargas

As cargas, também conhecidas como enchimentos são aditivos adicionados aos polímeros para aperfeiçoar as propriedades a um custo mínimo. As cargas são divididas em cargas de reforço, como as fibras de vidro ou carbono, e em cargas diluentes, como o talco. As cargas de reforço melhoram a resistência mecânica dos materiais fabricados e as cargas diluentes são incorporadas ao polímero visando diminuir os custos de produção, apresentando custos mais baixos do que as resinas (RODRIGUES, 2012).

A composição química das cargas pode variar suas características físicas e químicas. As cargas devem ter propriedades como, estabilidade térmica, não absorver o polímero, baixa densidade, ser neutra, baixo custo e de fácil de manuseio. A utilização de cargas no PU pode promover o aumento da resistência mecânica e química, melhoria de sua estabilidade térmica, dimensional e de escoamento e propriedades elétricas (JIANG, 2006).

As cargas também podem atuar como retardante de chama, diminuir a absorção de água em espumas e atuar na abertura das bolhas durante o processo de expansão do PU. São utilizados como cargas os materiais sólidos inorgânicos como, o sulfato de bário, as sílicas e as fibras de vidro (Figura 19) (VILAR, 2000).



Figura 19 - Adição de 60% de fibra vegetal em resina no painel de porta.

Fonte: BAVARESCO (2011)

2.2.5.2 Catalisadores

A presença de catalisadores em processos químicos influencia na velocidade da reação, podendo causar alterações nas propriedades físicas do polímero produzido (FAEZ *et al.*, 2000). Os catalisadores não são consumidos e nem sofrem alteração nas suas estruturas ao término da reação, eles são usados para aumentar a velocidade de uma reação química (VILAR, 2000).

Os catalisadores são empregados na produção de PU's na forma de espumas flexíveis, rígidas, elastômeros e nos PU's sólidos. Por isso, são importantes no desenvolvimento das características finais dos PU's (NANDA *et al.*, 2006). As propriedades viscoelásticas que resultam na formação de uma espuma mais macia podem ser obtidas por meio da alteração do catalisador ou dos polióis (CLEMENTE *et al.*, 2014).

Os catalisadores mais utilizados na produção do PU são as aminas terciárias (Figura 20, p. 19), organometálicos (compostos essencialmente

de estanho) e sais de ácido carboxílico. Nesta reação o catalisador controla as taxas de reação relativa do isocianato com o poliol e água (COUTINHO, 2002).

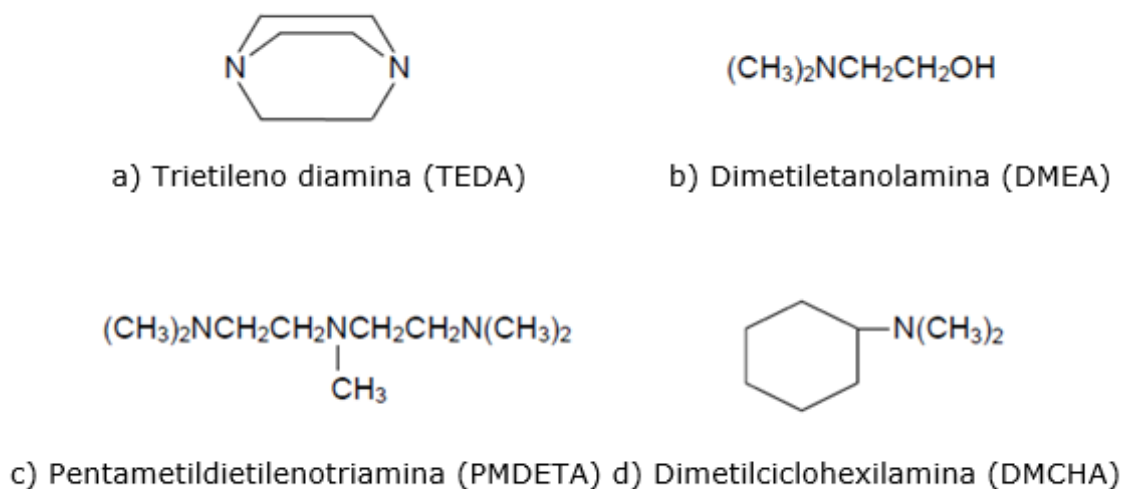


Figura 20 - Exemplos de aminas terciárias utilizadas como catalisadores.

Fonte: Adaptado de CASTIGLI (2003)

As aminas alifáticas terciárias, aminas aromáticas e compostos organometálicos são empregados para catalisar a reação de expansão do PU. O potássio e sais de sódio de ácidos carboxílicos são utilizados para catalisar a reação de trimerização e os sais de ácidos carboxílicos das aminas terciárias são usados como catalisadores de ação retardamento. A reação de catálise das aminas terciárias está apresentada na Figura 21, p. 20 (CASTIGLI, 2003).

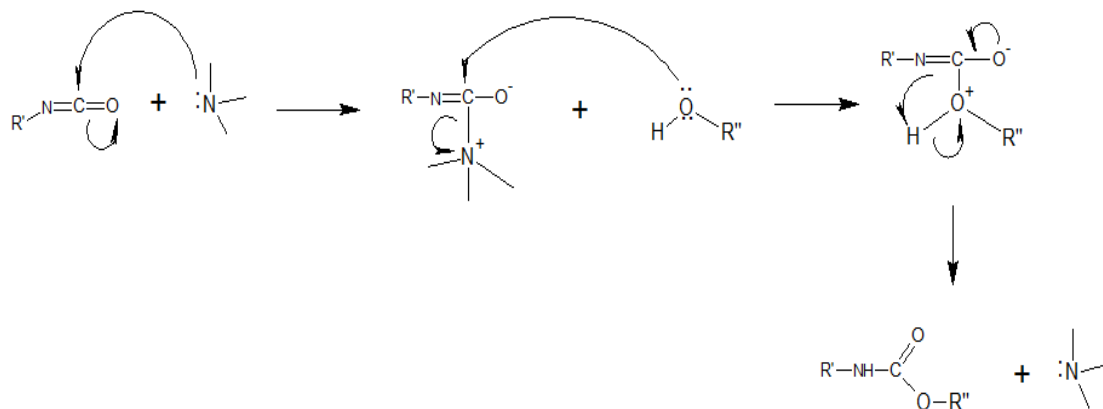


Figura 21 - Esquema da reação de catálise das aminas terciárias.

Fonte: Adaptado de CASTIGLI (2003)

2.2.5.3 Estabilizadores

Os estabilizadores ou surfactantes são responsáveis por controlar o tamanho das células, garantindo a uniformização das células formadas na espuma de PU. Esse aditivo, em quantidade apropriada, produz células pequenas e uniformes, mas em concentrações baixas, produz células grandes e não uniformes (SUBRAMANI *et al.*, 2004).

Os estabilizadores são capazes de interferir nos processos físicos e químicos de degradação induzida pelo calor. A radiação solar possui energia suficiente para quebrar ligações covalentes nos polímeros orgânicos, e os estabilizadores são capazes de absorvem esta energia evitando assim a quebra dessas ligações. Alguns polímeros ao serem aquecidos podem sofrer decomposição. Os estabilizadores térmicos absorvem e neutralizam esse polímero, evitando a sua degradação (NOGUEIRA *et al.*, 2000).

Os surfactantes constituem aproximadamente 2% em peso da composição do polímero. O mais usado é o poli(dimetilsiloxano), no qual a estrutura e composição variam de acordo com as características de interesse para a espuma (NANDA *et al.*, 2006). Os surfactantes promovem a mistura de reagentes pouco miscíveis e são essenciais para a maioria dos PU's. Podem ser usados os ácidos graxos e os surfactantes a base de silicone, Figura 22, p. 21 (VILAR, 2000).

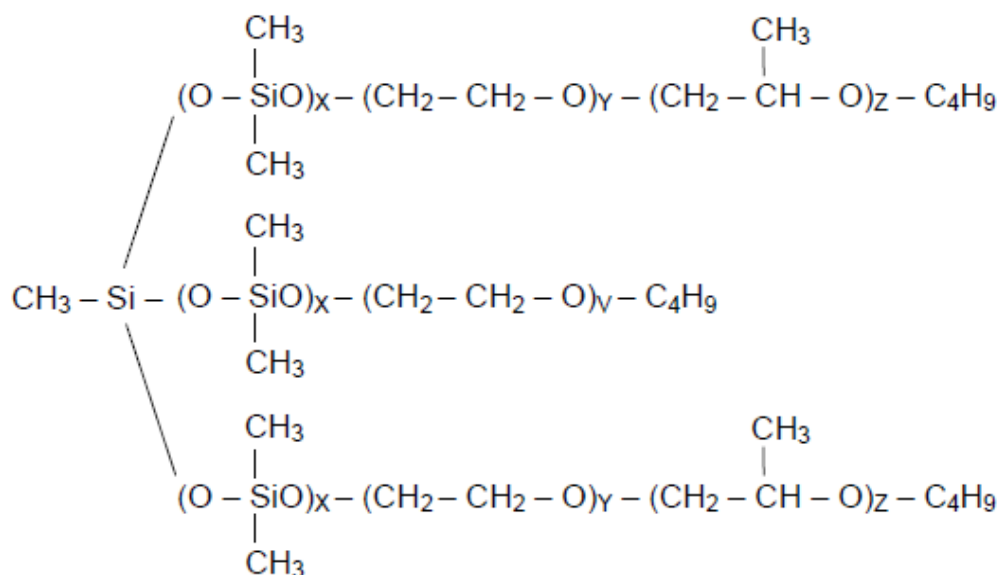


Figura 22 - Exemplo de estrutura de surfactante de silicone utilizado em poliuretanos. Onde: x, y, z são índices numéricos das cadeias.

Fonte: CASTIGLI (2003)

2.2.5.4 Agentes de expansão

Os agentes de expansão atuam mediante a dispersão de um gás em um polímero, na fase líquida e, em seguida, ocorre a estabilização do expandido adquirido (PEREZ *et al.*, 2005). O agente de expansão mais utilizado é a água, liberando gás carbônico. Os agentes de expansão auxiliares são compostos volatilizados pelo calor desprendido durante as reações exotérmicas da síntese dos PU's (VILAR, 2000).

Na síntese de espumas de PU's há dificuldade da geração de bolhas para sua expansão. Durante a expansão de um pré-polímero de PU, formam apenas bolhas grandes que, no decorrer do processo, se colidem formando bolhas muito pequenas. A adição de agente de expansão nesse processo promove a formação da quantidade adequada de microbolhas, expandindo as espumas. As espumas flexíveis de PU são geralmente produzidas usando dióxido de carbono que é formado na reação da água com grupo isocianato, Figura 23, p. 22 (LI *et al.*, 2007).

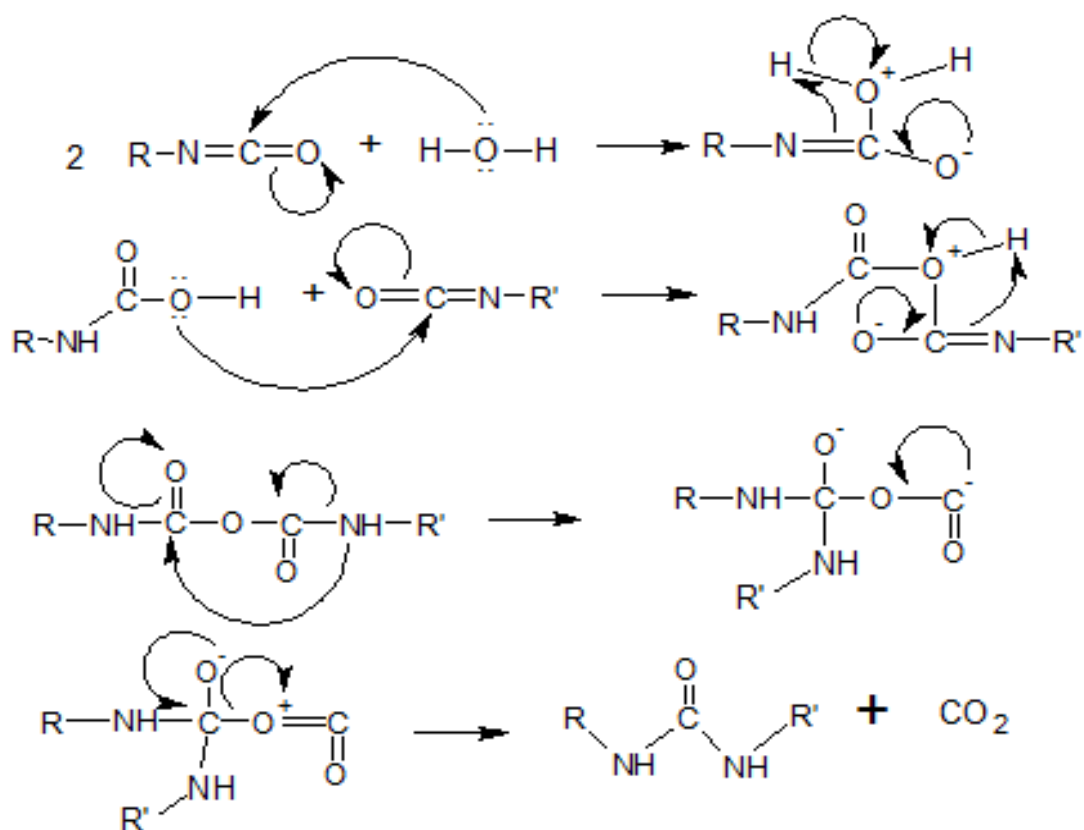


Figura 23 - Mecanismo de reação na formação de espuma flexível.

Fonte: Adaptado de KRANKEL (2007)

A espuma de PU é obtida ao misturar na reação os agentes de expansão. Esses materiais são substâncias químicas voláteis e simples, como a acetona ou o cloreto de metileno, e são adicionados em pequenas quantidades. Isso confere características importantes ao desempenho do polímero, como resistência térmica (MOTHÉ *et al.*, 2004).

2.2.5.5 Extensores de cadeia

Extensores de cadeia são usados para aumentar a massa molar de polímeros. Dependendo das características requeridas para os polímeros podem ser moléculas relativamente curtas ou longas, aromáticas ou alifáticas, hidrofílicas ou hidrofóbicas (MAIA *et al.*, 2000).

Os extensores de cadeia, por apresentarem baixa massa molar e por causa da sua reatividade com isocianatos, influenciam diretamente nas propriedades finais do polímero, como a viscosidade (RAJU *et al.*, 2007).

Os extensores de cadeia mais usados na síntese do PU são os dióis ou diaminas. As diaminas, por exemplo, aumentam a massa molar e os dióis aumentam o conteúdo uretano do polímero. Os dióis são aplicados como extensores de cadeia na produção de elastômeros de PU's. As diaminas podem conferir melhor resistência química e maior dureza. O mecanismo de reação para extensão da cadeia do PU, está apresentada na Figura 24 (COUTINHO *et al.*, 2000).

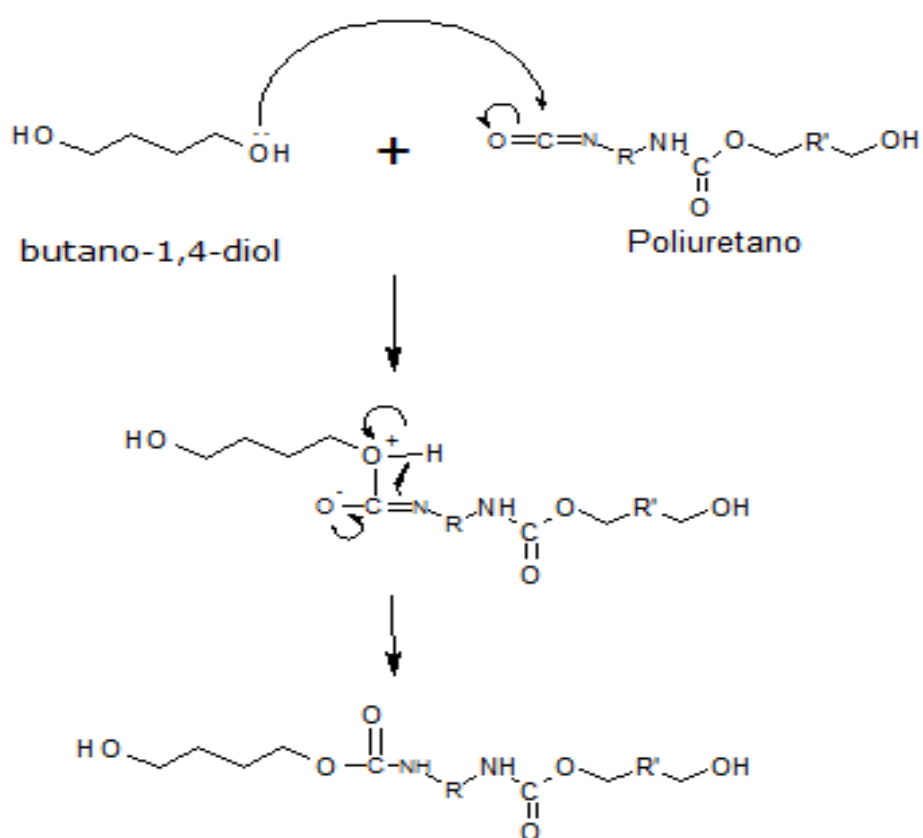


Figura 24 - Mecanismo de reação do poliuretano com uso extensor de cadeia.

Fonte: Adaptado de AKCELRUD *et al.* (2000)

2.2.6 Tipos de espumas e suas aplicações na indústria automobilística

Os PU's empregam-se, em sua maioria, como espumas. As espumas possuem excelentes propriedades, sendo, assim, amplamente comercializadas em várias densidades diferentes. Elas podem ser flexíveis ou rígidas, apresentando boas propriedades mecânicas. São utilizadas principalmente para fabricação bancos de automóveis. Os revestimentos possuem diversas estruturas, desde as lineares simples até estruturas reticuladas muito complexas (FRANCHETTI *et al.*, 2006).

A polimerização do PU para formação de espumas ocorre mediante a reação de dois reagentes: um isocianato e um polioli. O diisocianato mais usado está disponível nas formas alifáticas ou aromáticas. Os poliois mais utilizados são o polioli poliéster e polioli poliéter (PISTOR, 2010). O mecanismo de reação está apresentado na Figura 25.

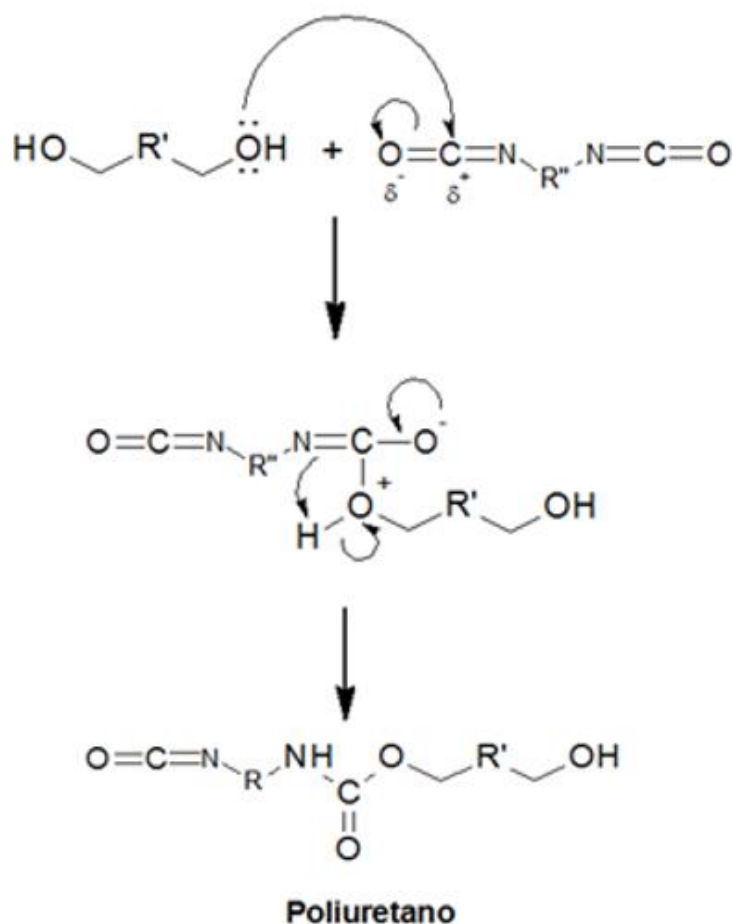


Figura 25 - Mecanismo da síntese do poliuretano genérico.

Fonte: Adaptado FIORIO (2011)

A poliureia (Figura 26) é obtida quando na reação de polimerização usa-se diamina. Quando é utilizado o polioliol, a unidade básica formada é o carbamato. Porém, com o uso da diamina, a nova unidade produzida é chamada ureia (PISTOR, 2010).

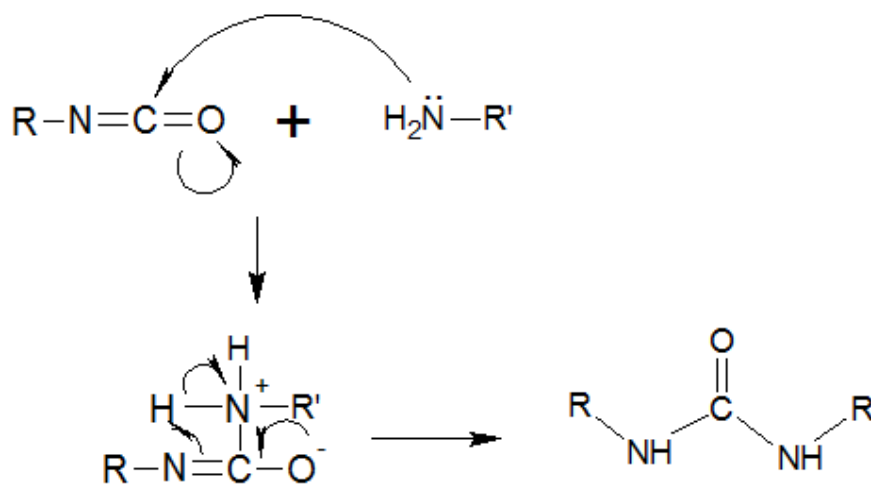


Figura 26 - Mecanismo de formação da ureia.

Fonte: Adaptado de PACHECO (2006)

2.2.6.1 Espumas flexíveis de poliuretano

No processo de produção de espumas flexíveis existem dois tipos de compostos fundamentais. Os compostos reativos estão diretamente ligados ao processo de crescimento da cadeia, como os polióis, isocianatos e extensores de cadeia. Os compostos auxiliares, ou seja, os aditivos, são responsáveis pela velocidade das reações, pela compatibilidade de reagentes e pela expansão da espuma. Além disso, os aditivos têm papel fundamental nas espumas, fornecem melhorias nas suas características (SALAZAR *et al.*, 2004).

O tipo de polioliol utilizado é que determina o gênero da espuma flexível. Aproximadamente 90% das espumas são produzidas à base do polioliol poliéter, devido ao menor custo, maior resistência à hidrólise e por formar uma estrutura mais homogênea. Os isocianatos são responsáveis pela velocidade da reação e pela estrutura celular do PU. Devido à sua baixa reatividade, os isocianatos alifáticos não são aplicados em espumas

flexíveis, apenas os aromáticos como o TDI e MDI. A reação da síntese do PU de espuma flexível está apresentada na Figura 27 (ABE, 2007).

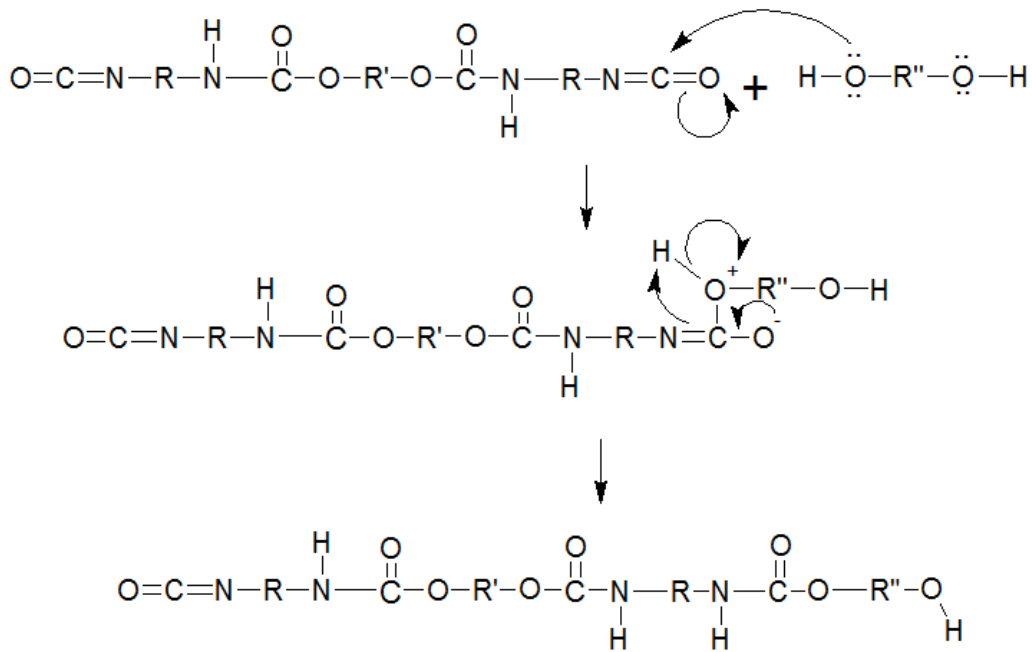


Figura 27 - Reação de formação do de um poliuretano flexível.

Fonte: Adaptado de KRANKEL (2007)

Segundo VILAR (2005), o setor automobilístico apresenta maior utilização de espumas flexíveis de PU's. Houve uma crescente demanda de assentos automotivos que atendessem aos requisitos relativos à anatomia humana combinada com as trepidações do veículo e às condições de segurança. As espumas de PU possuem propriedades de amortecimento e podem ser ajustadas nos diferentes locais de sua aplicação. Nos veículos, são aplicados PU's para revestir os carpetes, em assentos e encostos, como apresentado na Figura 28, p. 27.

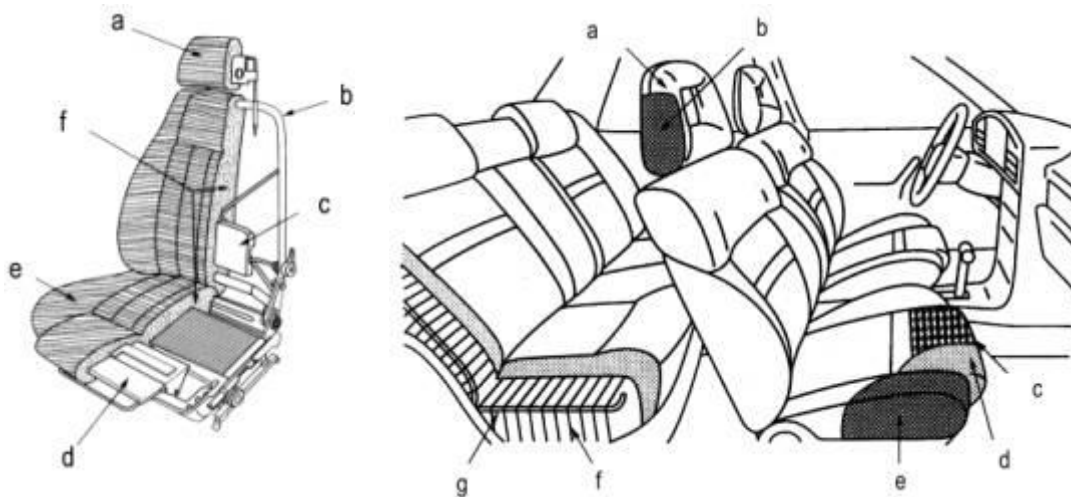


Figura 28: Esquema de assentos automotivos. a) encosto de cabeça, b) armação metálica, c) suporte lombar, d) suporte femoral, e) tecido, f) espuma. a) pele decorativa, b) espuma, c) tecido, d) espuma macia, e) espuma dura, f) molas, g) armação.

Fonte: VILAR (2005)

Para reduzir som e vibrações, algumas partes do carro e de seu motor recebem camadas da espuma flexível de PU. Com o objetivo de atender aos requisitos de durabilidade, as espumas devem ser expostas a altas cargas estáticas, dinâmicas e variações de temperaturas e umidade (CAGEMI *et al.*, 2009).

Estudos demonstram que ao aumentar a funcionalidade de espumas flexíveis, há também um aumento significativo da resistência mecânica e a redução do grau de separação de fase desenvolvido nos PU's. Porém, ao aumentar a massa molar do segmento flexível com uma funcionalidade constante, há um aumento na incompatibilidade entre os segmentos, portanto, maior grau de separação da fase (VILAR, 2005).

As espumas flexíveis de PU possuem células abertas, permeáveis ao ar. São reversíveis à deformação e podem ser produzidas numa grande faixa de propriedades incluindo maciez, firmeza e resiliência, oferecendo conforto aos seres humanos (VILAR, 2000) A massa molecular média é de aproximadamente 2000 (DUTRA, 2004).

A natureza química e o tamanho das espumas flexíveis interferem na mobilidade das cadeias macromoleculares. As espumas quando são amorfas

e possuem temperatura de transição vítrea baixa apresentam propriedades de elastômeros, como a resistência ao impacto (COUTINHO *et al.*, 2000).

A tensão de ruptura é afetada pela temperatura de fusão dos segmentos flexíveis. Quando ocorre um aumento das cadeias de segmentos flexíveis, principalmente de cadeias lineares, e o decréscimo das cadeias de segmentos rígidos, a cristalização da fase flexível é favorecida (SMITH *et al.*, 2012).

2.2.6.2 Espumas rígidas

Para a formação de espumas rígidas de PU são usados os diisocianatos que conferem excelentes propriedades como, módulo de elasticidade à tração e compressão, a dureza e resistência ao cisalhamento. O TDI e o MDI são os diisocianatos aromáticos mais utilizados. Podem ser empregados na fabricação de produtos utilizados em peças automobilísticas (KLOSS, 2010).

As espumas semirrígidas são aplicadas em para-choques porque apresentam características de resistência a impactos. Ao ser submetido ao impacto, a espuma é capaz de absorver e dissipar energia em forma de amortecimento pneumático e mecânico (VILAR, 2005). As espumas rígidas são utilizadas para aplicações em peças na parte externa de veículos (Figura 29) (ARAUJO, 2008).

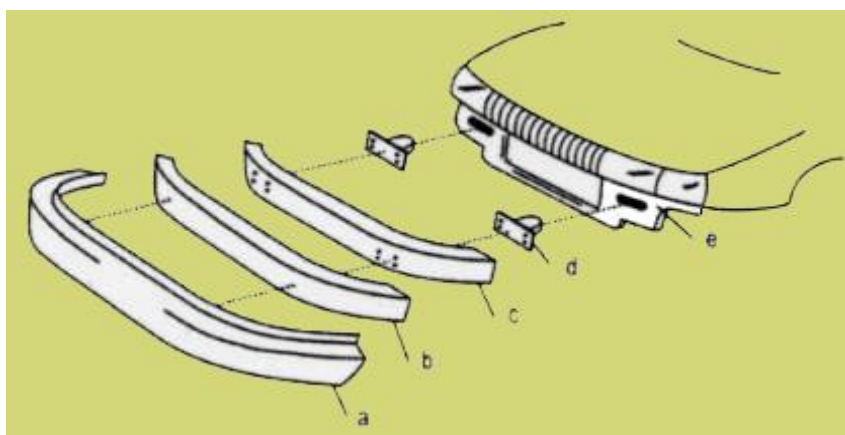


Figura 29: Construção de um para-choque de automóvel. a) face externa; b) espuma absorvedora de impacto; c) barra estrutural; d) suportes; e) carro.

Fonte: VILAR (2005)

As espumas rígidas de PU são termorrígidas e, por isso, possuem estruturas reticuladas, alto ponto de amolecimento e boa resistência a produtos químicos. A fabricação das espumas rígidas de PU ocorre mediante a reação entre um isocianato e um polioliol, que é expandida com a formação de gás (CO₂). Normalmente, as espumas são produzidas com densidades entre 28 Kg m⁻³ a 50 Kg m⁻³ e possuem estrutura celular fechada, ou seja, o gás de expansão fica retido dentro das bolhas da espuma produzida (VILAR, 2000).

Durante a polimerização dos PU's, além da reação principal entre a substância contendo o isocianato com o grupo contendo as hidroxilas, podem ocorrer reações paralelas ou secundárias, envolvendo os grupos isocianatos, essenciais para produção da espuma (NETO, 1997). Essas espumas são fabricadas por técnicas como o derramamento em moldes e usados para produzir as peças aplicadas em automóveis. (KRANKEL, 2007).

A espuma formada pelas reações paralelas do isocianato, produz bolhas relativamente uniformes de dióxido de carbono na solução, causando o endurecimento do polímero (ALMEIDA, 2000). A formação de ligações cruzadas (Figura 30, p. 30) em PU's podem ser obtidas com o uso de extensores de cadeira tri- ou polifuncional ou com excesso de isocianato (GIL, 2013).

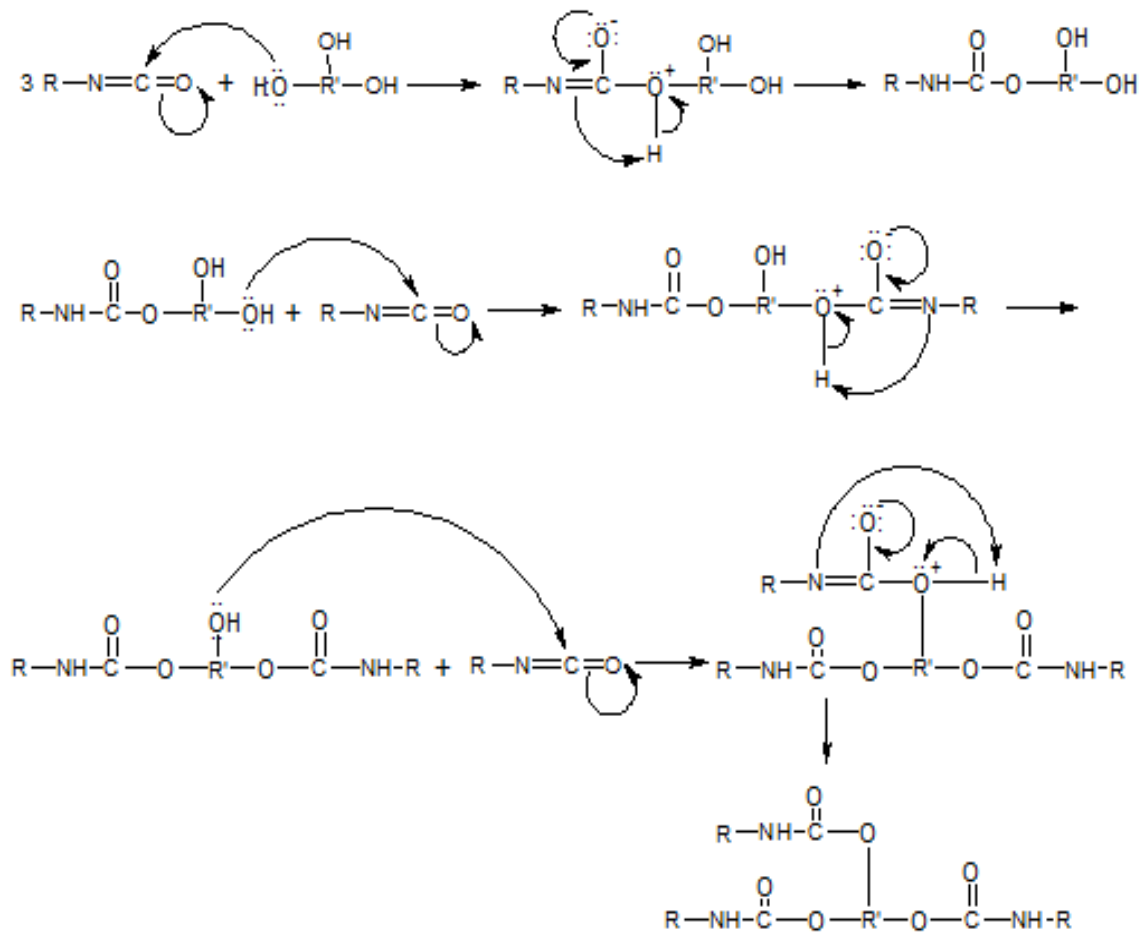


Figura 30 - Ligação cruzada de poliuretano.

Fonte: Adaptado de KRANKEL (2007)

Durante o processo de cura da espuma rígida, acontecem outras duas reações, que contribuem para a formação de ligações cruzadas, aumentando a rigidez da espuma. A primeira é a formação dos alofanatos (Figura 31, p. 31), pela reação entre o isocianato e o uretano. A segunda é a formação dos biuretos (Figura 32, p. 31), pela reação entre o derivado de ureia e o isocianato (KRANKEL, 2007).

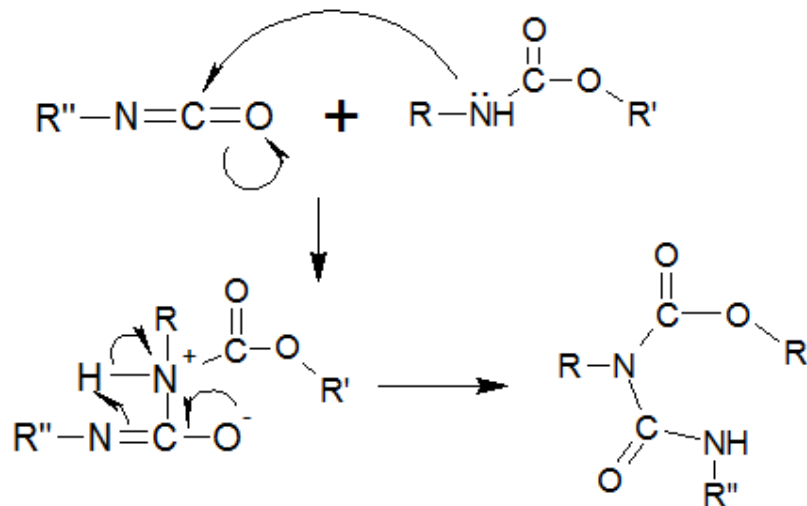


Figura 31 - Mecanismo de reação de formação do alofanato.

Fonte: Adaptado de KRANKEL (2007)

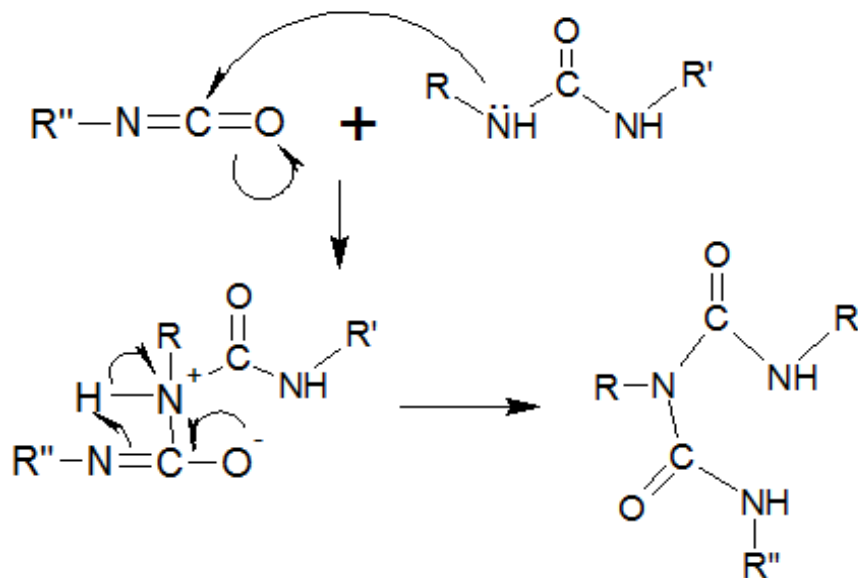


Figura 32 - Mecanismo de reação de formação de Biureto.

Fonte: Adaptado de KRANKEL (2007)

A cura de um PU é o tempo necessário para o término de todas as reações químicas que ocorrem no processo da produção da espuma. As propriedades finais dos PU's são definidas na etapa pós-cura, em que os grupos NCO das extremidades das cadeias reagem com grupamentos ureia e uretano formado ligações cruzadas alofanato e biureto. A pós-cura pode

ser à temperatura ambiente durante um tempo maior ou em temperatura elevada durante um tempo menor (LIMA, 2007).

Os isocianatos podem reagir entre si, na presença de catalisadores básicos, dimerizando (Figura 33) ou trimerizando (Figura 34, p. 33), para formar uretidinadonas e isocianuratos, respectivamente. A dimerização pode ser reversível à temperaturas acima de 150 °C, porém, os isocianuratos são muito estáveis, dificultando a reversão da reação (SOARES, 2012).

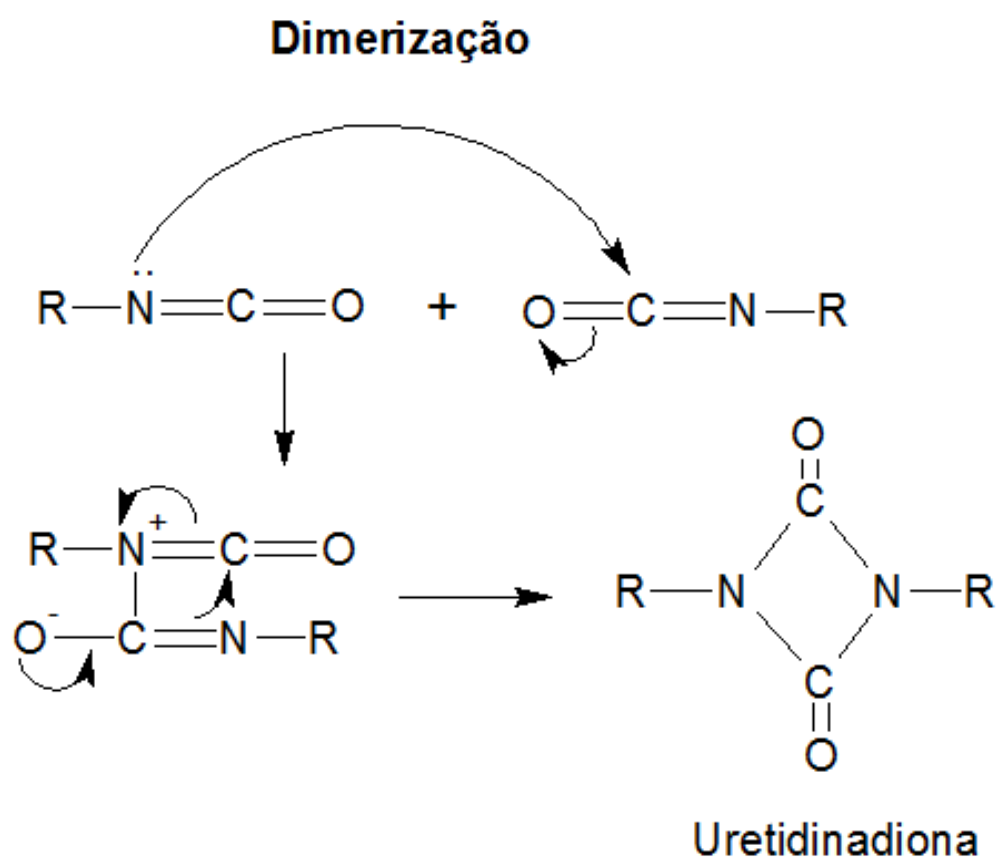


Figura 33 - Dimerização do isocianato.

Fonte: Adaptado de VILAR (2000)

Trimerização

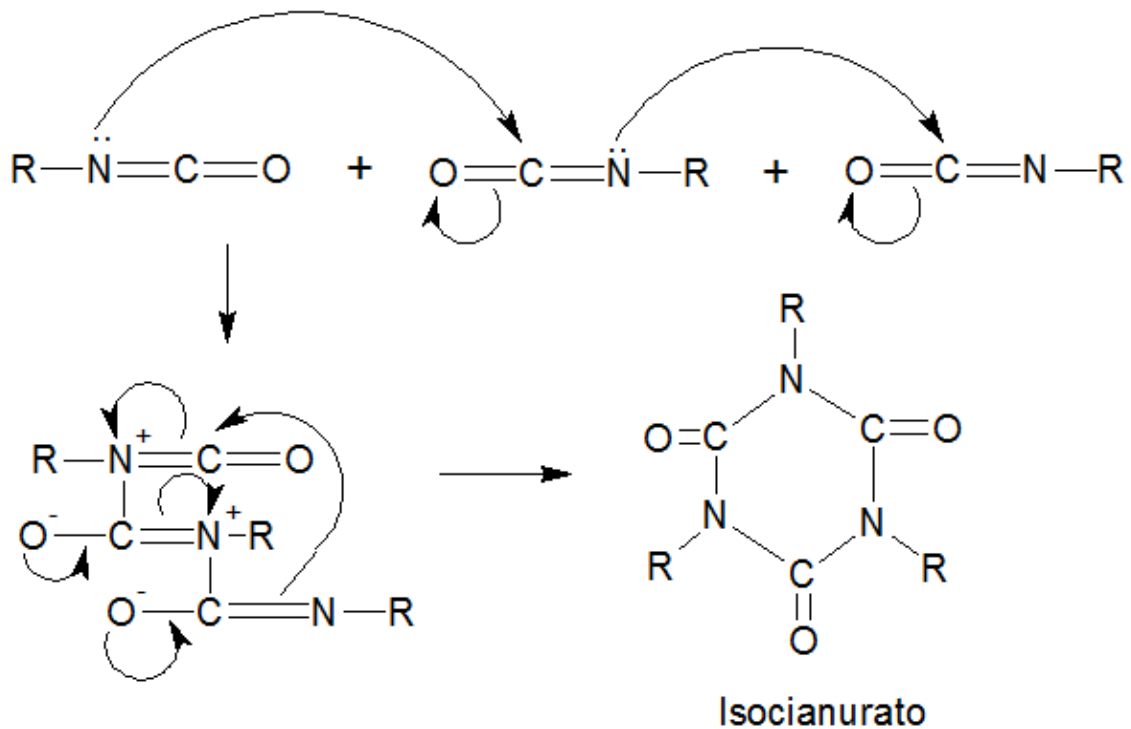


Figura 34 - Trimerização do isocianato.

Fonte: Adaptado de VILAR (2000)

A dimerização do isocianato para formar uretidinadionas ocorre quando se utiliza isocianatos mais reativos, como os aromáticos. A trimerização dos isocianatos é importante na produção de espumas rígidas, principalmente quando é usado o MDI (VILAR, 2000).

2.2.6.3 Espumas de pele integral

A produção de PU's integrais tem avançado ao longo dos anos, devido às propriedades de resistência que atendam às normas de segurança internas e externas industriais. São utilizadas em peças que requerem resistência ao rasgo e possibilitam maior conforto, como os volantes de automóveis, Figura 35, p. 34 (VILAR, 2005).

A espessura e a qualidade da espuma de pele integral dependem da proporção dos reagentes, da massa molecular dos precursores e da velocidade de injeção no interior do molde. Quanto maior for a espessura da pele integral, melhores serão as propriedades de resistência à abrasão e produtos químicos (CONCEIÇÃO, 2012).

As espumas possuem aumento da sua resistência à abrasão, resistência a produtos químicos, resistência à intempéries, resistência ao rasgamento e resistência à tração. Esse sistema é utilizado em peças como, o volante, manoplas de câmbio, porta-luvas. Possui aparência similar ao couro, porém é mais acessível por apresentar um custo médio de 70-80% inferior ao do couro (VILAR, 2005).

2.2.6.4 Elastômeros

Os elastômeros de PU são formados pela reação de um isocianato, um polioli de alta massa molar e um extensor de cadeia de baixa massa molar. A polimerização pode ocorrer em uma ou em duas etapas, com formação do pré-polímero (PACHECO, 2006).

Na indústria automobilística, os elastômeros podem ser largamente aplicados em partes internas dos automóveis como painéis, para-sol, encosto de cabeça e em componentes das portas (Figura 38, p. 36). Os elastômeros possuem excelentes características de absorção de impacto e são leves (SALAZAR *et al.*, 2004).

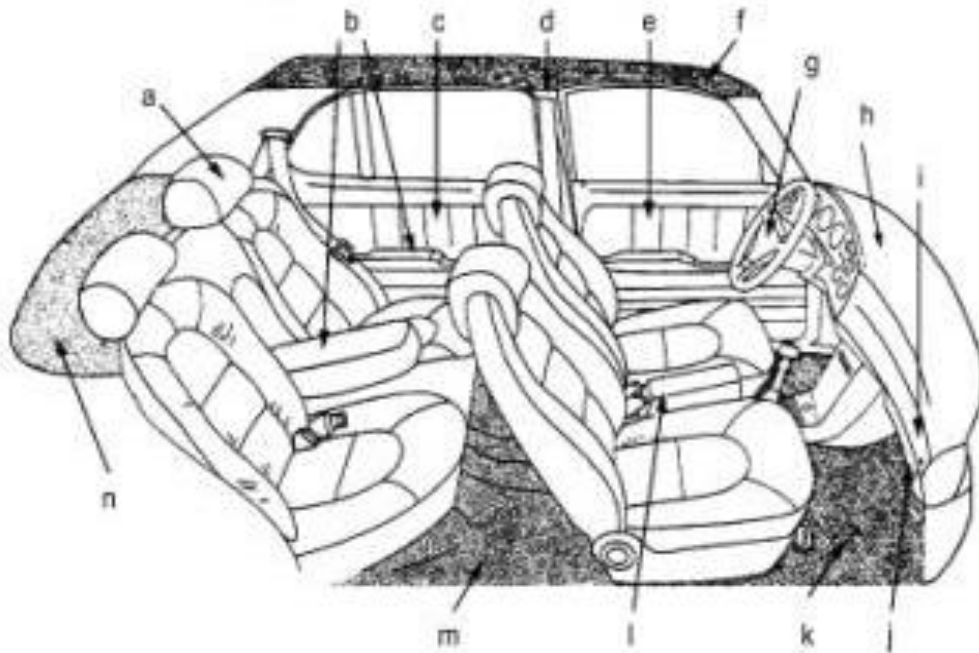


Figura 37 - Usos de elastômeros e espumas flexíveis em automóveis. a) apoio de cabeça; b) descansa braços; c) painéis das portas; d) protetor da cabeça; e) protetor de impacto lateral; f) teto; g) volante; h) painel de instrumentos; i) tampa do airbag; j) protetor do joelho; k) absorção de ruído; l) console; m) base do tapete; n) tampa do bagageiro.

Fonte: VILAR (2005)

Os PU's elastômeros representam cerca de 20 kg do peso total do material aplicado em automóveis. Os adesivos são utilizados para aplicações como a fixação dos vidros automotivos (HEMAIS, 2003).

Segundo AKCELRUD (2000), o processo de produção de um PU elastômero deve ser mediante a mistura de um bloco flexível com um bloco rígido. O processo de síntese ocorre em duas etapas, com a formação de um pré-polímero de bloco flexível, mediante a reação do poli(propilenoglicol) (PPG) com o diisocianato de 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), Figura 38, p. 37.

As principais interações intermoleculares são ligações de hidrogênio entre os segmentos rígidos, formando ligações cruzadas, responsáveis pelas propriedades viscoelásticas destes materiais. Os PU's formados em fases separadas apresentaram propriedades mecânicas superiores, melhor separação das fases e maiores valores da tensão na ruptura que o PU produzido mediante a formação do pré-polímero. O PU's formados em duas etapas, não apresentaram resultados positivos devido à maior polidispersão e mistura de fases nos materiais (AKCELRUD *et al.*, 2000).

Os elastômeros de PU que apresentam dureza relativamente baixa apenas envergam e retornam, mesmo depois de serem submetidos à pressão. Apresenta, excelente resistência abrasiva, maior durabilidade, resistência a rasgos e ótimo custo benefício (PACHECO, 2006).

2.2.7 Produção Industrial

Para a produção dos PU's utilizam reatores projetados para medir a quantidade requerida dos componentes, que variam com a aplicabilidade. Para cada método de mistura e dosagem devem ser controlados alguns parâmetros básicos para o processo de PU. Deve haver um controle da temperatura e condicionamento, medidas e massas apuradas e cuidados para que o processo seja seguro e sem contaminações (FERNANDES, 2013).

A produção industrial de assentos de automóveis ocorre com injeção da mistura química de PU na cavidade do molde. Esse molde é mantido a à temperatura de reação até que o PU forme uma espuma macia em seu interior. O tempo desse processo é de aproximadamente três minutos, variando de acordo com o tamanho do assento e das condições do processo. Em seguida, acontece a cura da espuma, na qual o molde é aberto levemente por um ou dois minutos. O assento completamente estofado é então removido do molde (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

2.2.8 Propriedades e limitações dos poliuretanos

Os PU's participam da classe de polímeros termoplásticos e termorrígidos. As propriedades mecânicas, térmicas e químicas dos PU's

podem ser definidas mediante a escolha das matérias-primas, sendo possível gerar diferentes produtos de PU (SHACKELFORD, 2008).

O diisocianato exerce influência nas propriedades do PU, como alteração da estabilidade à exposição da luz. Os diisocianatos aromáticos ao serem expostos à luz tornam-se amarelos, enquanto os alifáticos são estáveis. Os diisocianatos também influenciam nas propriedades mecânicas, como a reatividade do grupo funcional, alterando a taxa de cura, ou seja, o tempo para completar a reação, e o número de grupos isocianato, que alteram a funcionalidade (ALMEIDA, 2000).

Dependendo do tipo de monômero utilizado ou da adição de substâncias modificadoras de propriedades, o PU pode apresentar diferentes densidades e durezas. Esses aditivos podem melhorar as propriedades do polímero, como a resistência à combustão e sua estabilidade química (CLEMENTE *et al.*, 2014).

2.2.8.1 Em relação aos metais

Os materiais fabricados de PU são mais leves e de fácil manuseio comparados com os metais, como o ferro e aço. As máquinas e equipamentos produzidos com esse polímero têm uma diminuição do seu peso. Também são resistentes à abrasão e, por isso, mais resistentes à corrosão (FRANZOI, 2010).

Os metais tendem a gerar mais ruídos que os PU's e a substituição desses metais reduz a poluição sonora no ambiente de trabalho. Isso é viável porque o PU pode ser facilmente fundido em moldes com menor custo (CLEMENTE *et al.*, 2014).

2.2.8.2 Em relação aos plásticos

Os elastômeros de PU não são quebradiços como os plásticos. Eles são capazes de manter sua resistência ao impacto mesmo com altas durezas, pois os plásticos de alta dureza tendem a trincar e quebrar quando recebem impactos (CLEMENTE *et al.*, 2014).

PU's possuem alta resistência à abrasão e uma boa memória elastômera. Retornam à dimensão original mesmo ao serem tensionados

com altas durezas a um enorme alongamento. O mesmo não acontece com os plásticos, como os provenientes de poliestireno, que ao serem tensionados a certo ponto permanecem esticados permanentemente (MOTHÉ *et al.*, 2004).

2.2.8.3 Em relação às borrachas

Os PU's fundidos têm cores naturais e são aptos a receberem pigmentações. É frequentemente usado em peças codificadas por cores como, por exemplo, para diferenciar peças com diversas durezas apenas pelas diferentes cores. Também são mais resistentes à abrasão, corte e rasgo do que a borracha, além de suportar maiores carregamentos (FRANZOI, 2010).

3. CONCLUSÃO

Os PU's são formados pela reação de condensação dos monômeros polióis e isocianatos, com utilização de aditivos. O mecanismo de reação da síntese do PU é o mesmo, modificando apenas os reagentes utilizados. Podem ser produzidos de diversas formas, tais como espumas flexíveis, espumas semirrígidas, espumas rígidas, espumas de pele integral e elastômeros (CAMPANI, 2009).

Os materiais de PU utilizados em veículos automotivos apresentam excelentes propriedades como resistência a impactos, resistência abrasiva, maior durabilidade, resistência a rasgos e baixo custo (CONCEIÇÃO, 2012).

Na indústria automobilística os PU's são essenciais e podem ser aplicados em diversas partes do veículo. As espumas flexíveis são aplicadas em assentos automotivos, a fim de atender aos requisitos relativos às condições de segurança. As espumas rígidas são aplicadas nas partes externas do carro, como em para-choques e paralamas, apresentando excelentes propriedades mecânicas. Os elastômeros são aplicados na parte interna do automóvel, como nos painéis, para-sol, encosto de cabeça e em componentes das portas (VILAR, 2005).

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, R. M. **Estudo do poliuretano de alta densidade para proteção externa de oleodutos térmicos.** 2008. Disponível em: <file:///C:/Users/chelz_000/Downloads/Dissertacao_Mestrado_PMT_May2008_Capa.pdf>. Acesso em: 21 abr 2015.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros.** 1ª ed. São Paulo: Manole, 2007.

ALMEIDA, C. L.; AKCELRUD, L. C. Síntese e Caracterização de Poliuretanos Segmentados Contendo Blocos de Peso Molecular Controlado - Parte 1: Preparação e Caracterização dos Materiais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** p 23-29, 1999.

AKCELRUD, L. ALMEIDA, C, L. GONÇAVES, D. RAMOS, M, P. Síntese e Caracterização de Poliuretanos Segmentados Contendo Blocos de Peso Molecular Controlado. Parte 2: Correlações entre Morfologia e Comportamentos Térmicos e Mecânicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** V. 10, n. 4, p 193-201, 2000.

AMORIM, A. A. P. O. **Caracterização reológica da mistura de carboximetilcelulose com amido de milho e avaliação da microestrutura para estudo de viabilidade em aplicações tecnológicas.** 2012. Disponível em: <<http://www.uezo.rj.gov.br/tccs/capi-/alan-albert.pdf>>. Acesso em: 10 mar 2015.

ARAÚJO, B, C. **DESIGN E EXPERIÊNCIA: Um Estudo Sobre o desenvolvimento de Pranchas de Surfe de Bambu.** 2008. Disponível em: <<http://www.pergamumweb.udesc.br/dados-u/000000/000000000000C-/00000C73.pdf>>. Acesso em: 23 mar 2015.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais.** 1ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. Polímeros Bioabsorvíveis na Engenharia de Tecidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** v. 15, n. 1, p. 13-21, 2005.

BARBOSA, L. C. A. **Introdução à química orgânica.** 4ª ed. São Paulo: Prentice Hall, 2004.

BATHISTA, A. L. B. Produção de plástico biodegradável a partir de fontes renováveis. **In: Anais do IX Encontro de Iniciação Científica.** EdUFMT, p. 327, 2001. *apud* BATHISTA, A, L, B. SILVA, E, O. **Conhecendo materiais poliméricos.** 2003. Disponível em: <file:///C:/Users/chelz_000/Downloads/polimeros.pdf>. Acesso em: 12 mar 2015.

BATHISTA, A, L, B. SILVA, E, O. **Conhecendo materiais poliméricos.** 2003. Disponível em: <file:///C:/Users/chelz_000/Downloads/polimeros.pdf>. Acesso em: 12 mar 2015.

BAVARESCO, V. P. **Tecnologia de materiais poliméricos Noções da ciência dos polímeros.** 2011. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/sms/files/file/apostila_pol%C3%ADmeros_campinas_site.pdf>. Acesso em 13 fev 2015.

BIOPLÁSTICOS. São Carlos: Biomater, 2006. Disponível em: <http://www.biomater.com.br/>. Acesso em 05 mar 2015.

BNDES. **Potencial de diversificação da indústria química Brasileira. Relatório 4 – Poliuretanos e seus intermediários.** 2011. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/aep_fep/chamada_publica_FEPprospec0311_Quimicos_Relat4_Poliuretanos_e_intermediarios_v51.pdf>. Acesso: 15 abr 2015.

BOLSONI, E. **Estudo do reaproveitamento e reutilização das espumas rígidas de poliuretano pós-consumo.** 2008. Disponível em: <http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/tese/027.pdf>. Acesso em: 4 abr 2015.

BRUICE, P. Y. **Química orgânica.** 4ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

BRUINS, P. F. Polyurethane technology. **Interscience Publishers.** p. 289, 1969. *apud* CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CANGEMI, S. C. N. Poliuretano: De Travesseiros a Preservativos, um Polímero Versátil. **Química Nova na Escola.** v. 31, n. 3, p. 159-164, 2009.

CALLISTER Jr., W. D. **Materials Science and Engineering.** 7ª ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia dos materiais – Uma Introdução.** 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC S.A, 2002.

CAMPANI, A. D. **Poliuretanos base solvente destinados ao recobrimento de superfícies: Estudo da extensão de cadeia.** 2009. Disponível em: <http://repositorio.pucrs.br/dspace/bitstream/10923/3300/1/000418178-Texto%2BCompleto-0.pdf>. Acesso em: 01 jun 2015.

CANAUD, C. Tecnologia do Poliuretano. **Dossiê Técnico, Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro (REDETEC) e Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas (SBRT).** 2007. Disponível em: <http://www.respostatecnica.org.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MTM3>. Acesso em: 12 fev 2015.

CANEVALORO Jr, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3ª ed. São Paulo: Artliber, 2010.

CANEVAROLO Jr, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CANGEMI, J. M. **Biodegradação de poliuretano derivado do óleo de mamona**. 2008. 132p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos.

CANGEMI, J, M. SANTOS, A, M. CLARO, S, N. Biodegradação: uma alternativa para minimizar os impactos decorrentes dos resíduos plásticos. **Química Nova na Escola**. n. 22, 2005. *apud* CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CANGEMI, S. C. N. Poliuretano: De Travesseiros a Preservativos, um Polímero Versátil. **Química Nova na Escola**. v. 31, n. 3, p. 159-164, 2009.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CANGEMI, S. C. N. Poliuretano: De Travesseiros a Preservativos, um Polímero Versátil. **Química Nova na Escola**. v. 31, n. 3, p. 159-164, 2009.

CASTIGLI, W, C. **O efeito da água como agente de expansão em algumas propriedades mecânicas de espumas rígidas de poliuretano**. 2003. Monografia - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CATAL, B. **Polyurethane Technology**. John Wiley & Sons. Enzyme 11, 567-577. New York, 2010. *abud* NYARI, N. L. D. **Estudo da imobilização de lipase de *Candida Antarctica B* em poliuretano**. 2013. Disponível em: <http://www.uricer.edu.br/cursos/arq_trabalhos_usuario/2295.pdf>. Acesso em: 03 mar 2015.

CERQUEIRA, Vicente. Reciclagem de Polímeros: Questões Sócio-ambientais em Relação ao Desenvolvimento de Produtos. **9º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Design**. Universidade Federal de Rio de Janeiro, 2010.

CLARO NETO, S. **Caracterizações físico-química de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseos**. 1997. 127 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos.

CLEMENTE, M.; ROCHA, R. J. Desenvolvimento de tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos. **Química Nova**. v. 37, n. 6, p. 982-988, 2014.

CONCEIÇÃO, A. R. **Substituição da tinta à base de solventes por tinta à base de água no processo de fabricação de volantes automotivos**. 2012. Disponível em: <http://www.btdt.unitau.br/tesesimplificado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=398>. Acessado em 23 mai 2015.

COUTINHO, F.; DELPECH, M. Síntese e caracterização de poliuretanos aniônicos em dispersão aquosa à base de polibutadieno líquido hidroxilado, poli(glicol propilênico) e diisocianato de isoforona. **Polímeros: ciência e tecnologia**. v. 10, n. 1, p. 49-55, 2000.

COUTINHO, F. DELPECH, M. Síntese e caracterização de poliuretanos em dispersão aquosa à base de polibutadieno líquido hidroxilado e diferentes diisocianatos. **Polímeros: ciência e tecnologia**. v. 12, n. 4, 2002.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

DAVID, D. J.; STALEY, H. B. **Analytical chemistry of the polyurethanes**. v. 16, 1979. *abud* CANGEMI, J. M. **Biodegradação de poliuretano derivado do óleo de mamona**. 2008. 132p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos.

DELFINO, C. **Síntese e caracterização de dispersão aquosa híbrida poliuretano-acrílica**. 2012. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/72050/000878909.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 15 jun 2015.

DOMINGOS, M. F. **Compósitos de madeira/ poliuretano a partir de resíduos de madeira e polioli proveniente da reciclagem química do PET**. Disponível em: <<http://www.pqu.uem.br/arquivos/documentos/me222c.pdf>>. Acesso em: 08 abr 2015.

DUTRA, R. C. L. Avaliação do uso de técnicas FT-IR para caracterização de cobertura polimérica de material energético. **Polímeros**. v. 14, n. 2, p. 63-73, 2004.

EMSLEY, J. **Moléculas em exposição**. 1ª Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.

ERENO, D. **Próteses de mamona**. Pesquisa Fapesp. n. 91, p. 66-71, 2003. *abud* CANGEMI, J. M. **Biodegradação de poliuretano derivado do óleo de mamona**. 2008. 132p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos.

FAEZ, R.; RESI, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, A. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**. n. 11, 2000.

FERNANDES, I. A. **Poli-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato (PHBV) e poliuretano (PU) como suportes**. 2013. Disponível em: <http://www.uricer.edu.br/cursos/arq_trabalhos_usuario/2450.pdf>. Acesso em: 15 mar 2015.

FERNANDEZ, R. **Polímeros condutores e suas principais aplicações na indústria eletrônica**. 2011. Disponível em: <<http://www.trabalhosfeitos.com/ensaios/Pol%C3%ADmeros-Condutores->

e-Suas-Principais-Aplica%C3%A7%C3%B5es/602913.html>. Acesso em: 22 mar 2015.

FIORIO, R. **Síntese e caracterização de poliuretano termoplástico contendo POSS via extrusão reativa.** 2011. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/30866/000779302.pdf>>. Acesso em: 04 abr 2015.

FRANCHETTI, S. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros Biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos Resíduos Plásticos. **Revista Química Nova.** v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

FRANZOI, C. **Síntese de Nanopartículas de Poliuretano.** 2010. Disponível em: <http://www.pucrs.br/edipucrs/Vmostra/V_MOSTRA_PDF/Engenharia_e_Tecnologia_de_Materiais/82819-FERNANDA_DA_COSTA_VELHO.pdf>. Acesso em: 22 mai 2015.

FOGAÇA, J. R. V. Disponível em: <<http://www.alunosonline.com.br/quimica/tipos-polimeros.htm>>. Acesso em: 03 mar 2015.

GABOARDI, F. **Avaliação das Propriedades Mecânicas, térmicas e de Biodegradação de blendas de PHB e PEDB com e sem aditivos pró-oxidantes.** 2007. Disponível em: <<http://portalsaofrancisco.com.br/alfa/polimeros/polimeros-4.php>>. Acesso em: 10 mai 2015.

GIL, C. S. B. **Materiais a base de colágeno com capacidade de autorreparo.** 2013. Disponível em: <<http://www.ppgem.eng.ufmg.br/defesas/2100M.PDF>>. Acesso em: 12 abr 2015.

HADDAD, M. I.; SAMPAIO, R. A. **Polímeros: Propriedades, Aplicações e Sustentabilidade na Construção Civil.** 2006. *apud* DANIEL, A. C.; SILVA, B. S. G.; SANTOS, C. S.; SOUZA, D. P. A.; MOURA, F. H. C.; SANTOS, K. G.; SANTOS, L. L.; BORGES, P. **Estudo das características de um poliuretano com adição de fibras de coco.** Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAfoDwAC/estudo-das-caracteristicas-poliuretano-com-adicao-fibras-coco?part=2#>>. Acesso em: 04 mai 2015.

HEMAIS, C. A. Polímeros e a indústria automobilística. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** v. 13, n. 2, p. 107-114, 2003.

IGNÁCIO, H. MAZZER, N. BARBIERI, C. H. CHIERICE, G. O. Estudo sobre a aplicabilidade médica da poliuretana derivada da mamona. **Resenha Ortopédica.** n. 6, 1996. *apud* CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CANGEMI, S. C. N. Poliuretano: De Travesseiros a Preservativos, um Polímero Versátil. **Química Nova na Escola.** v. 31, n. 3, p. 159-164, 2009.

JIANG, L, Q. HU, C, P. Preparation and characterization of waterborne polyurethaneurea composed of dimer fatty acid polyester polyol. **Journal of nanomaterials**. p. 1-10, 2006.

KLOSS, J, R. **Síntese e Caracterização de Poliuretanos Biodegradáveis à base de poli(εCaprolactona)Diol**. 2007. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br:8080/dspace/bitstream/handle/1884/16899/JulianaReginaKloss.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 03 mai 2015.

KRANKEL, F. **Pintura Industrial com tintas líquidas. Desenvolvimento tecnológico DT-12**. Seção de Marketing da WEG Tintas Ltda. 2007. Disponível em: <<http://ecatalog.weg.net/files/wegnet/WEG-apostila-curso-dt-12-pintura-industrial-com-tintas-liquidas-treinamento-portugues-br.pdf>>. Acesso em: 25 fev 2015.

LI, Q. N.; SUN, D. C. Synthesis and characterization of high solid content aqueous polyurethane dispersion. **Journal of applied polymer Science**. v. 105, 2007.

LIMA, E. G.; OLLÉ, F. A.; OKIMOTO, M. L. R. **Revisão da aplicação de produtos biopolímeros obtidos pela reciclagem de plásticos em design**. 2008. Disponível em: <<http://www.ehu.eus/reviberpol/pdf/SEP09/lima.pdf>>. Acesso em: 21 abr 2015.

LIMA, V. **Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos**. 2007. Disponível em: <<http://repositorio.pucrs.br/dspace/bitstream/10923/3337/1/000389419-Texto%2bCompleto-0.pdf>>. Acesso em: 07 fev 2015.

LOPES, R, V, V. LOUREIRO, N, P, D. FONSECA, P, S. ZAMIAN, J, R. SANTOS, M, L. SALES, M, J, A. Síntese e caracterização de poliuretana a partir do óleo de maracujá (*Passiflora edulis*). **18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 2008. *abud* MERLINI, C. **Análise experimental de compósitos de poliuretano derivado de óleo de mamona e fibras de bananeira**. 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/95600/287386.pdf?sequence=1>> Acesso em: 07 abr 2015.

MANO, E. B. **Polímero como materiais de engenharia**. 5ª ed. São Paulo: Edgard Bluncher, 2010.

MANO, E B.; MENDES, L, C. **Introdução a polímeros**. 2ª ed. São Paulo: Edgard Bluncher, 2004.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. 1ª ed. São Paulo: Artliber, 2005.

MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e polímeros**. 1ª ed. São Paulo: Manole, 2005.

MAURER, F. H. J.; ANDERSSON, A.; LUNDMARK, S.; MAGNUSSON, A. Shear Behavior of Flexible Polyurethane Foams Under Uniaxial Compression. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 111, p. 2290-2298, 2009.

MICHAELI, W.; KAUFMANN, H.; VOSSEBURGER, W. F. **Tecnologia dos Plásticos**. 3ª Ed. São Paulo: Bluncher, 2008.

MOTHÉ, C.; ARAUJO, C. Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 14, n. 4, p. 274-278, 2004.

NANDA, A.; WICKS, D. The influence of the ionic concentration, concentration of the polymer, degree of neutralization and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by the acetone process. **Polymer**. v. 47, p. 1805-1811, 2006.

NASCIMENTO, A. V.; MERCÊS, R. M.; SANTANA, T. L. R. **Polímeros**. 2013. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/rosileidemarques/universidade-federal-do-par-polimeros-finalizado>>. Acesso em: 22 fev 2015.

NETO, N. J. R. **A evolução dos polímeros na indústria automobilística**. 2012. Disponível em: <http://fatecsorocaba.edu.br/principal/pesquisas/nuplas/dissertacoes/TCCs1sem-2012/TCC_Nelson_Joao.pdf>. Acesso em: 22 mai 2015.

NOGUEIRA, J. S.; SILVA, A. L. B. B.; SILVA, E. O. **Introdução a polímeros**. 2ª Semana de química. 2000. Disponível em: <http://www.geocities.ws/andrebatista/minicurso_polimero.pdf>. Acesso em: 17 fev 2015.

OHARA, G, H. KOJIMA, K, E. ROSSI, J, C. Estudo experimental da biocompatibilidade do polímero poliuretano da mamona implantado em coelhos. **Acta Ortopédica Brasileira**. n. 3, p. 2, 1995.

OLIVEIRA, V. M. S.; JOHNSON, A.; DULLIUS, J.; EINLOFT, S.; LIGABUE, R. Síntese de Resinas PU Utilizando Diferentes Polióis. In: **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 2006. *abud*
OLIVEIRA, V. M. S. **Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretano**. 2008. Disponível em: <http://tede.pucrs.br/tde_arquivos/12/TDE-2008-05-27T105534Z-1318/Publico/401347.pdf>. Acesso em: 11 mai 2015.

OLIVEIRA, V. M. S. **Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretano**. 2008. Disponível em: <http://tede.pucrs.br/tde_arquivos/12/TDE-2008-05-27T105534Z-1318/Publico/401347.pdf>. Acesso em: 11 mai 2015.

ORÉFICE, R. L.; VASCONCELOS, W. L.; MORAES, M. A. S. Estabilidade de fases em blendas de policarbonato-poliestireno avaliada por micro-FTIR,

análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. **Polímeros**. v. 14, n. 2, 2004.

PACHECO, M. F. M. **Síntese e caracterização de elastômeros microcelulares de poliuretano**. 2006. Disponível em: <<https://repositorio.ucs.br/jspui/bitstream/11338/170/1/Dissertacao%20M%20arcos%20F%20M%20Pacheco.pdf>>. Acesso em: 12 mar 2015.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. 5ª ed. Curitiba: Hemus, 2000.

PAIVA, M. C. **Polimerização por condensação ou polimerização passo-a-passo**. 2008. Disponível em: <http://www.dep.uminho.pt/mcpaiva/pdfs/CP_I/0708F05.pdf>. Acesso em: 17 mai 2015.

PASSATORE, C. R. **Química dos Polímeros**. 3º ed. São Paulo: Etec Tiquatira, 2013.

PAULICHEI, I.; FERREIRA, R. S.; KLOSS, J. R. **Preparação e Caracterização de Espuma de Poliuretano para Suporte de Lâmpadas Fluorescentes**. 2010. *abud* NYARI, N. L. D. **Estudo da imobilização de lipase de *Candida Antarctica B* em poliuretano**. 2013. Disponível em: <http://www.uricer.edu.br/cursos/arq_trabalhos_usuario/2295.pdf>. Acesso em: 03 mar 2015.

PEREIRA, F. S. G. **Polímeros: Fundamentos científicos e tecnológicos**. 2009. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/79404528/APOSTILA-POLIMEROS-2009#scribd>>. Acesso em: 18 mar 2015.

PEREZ, L. ANGELES, M. Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. **International Journal os Adhesion & Adhesives**. v. 25, p. 507-517, 2005.

PISTOR, V. **Síntese de poliuretano termoplástico por extrusão reativa contendo diferentes teores do oligômero poliédrico isooctil trisilanol - POSS**. 2010. Disponível em: <http://www.memoria.cnpq.br/premios/2010/pic/agraciados/ce/2_lugar_vinicios_pistor.pdf>. Acesso em: 25 fev 2015.

PITT, F, D. BOING, D. BARROS, A, A, C. Desenvolvimento histórico científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis. **Revista da Unifebe**. n. 9, 2011. Disponível em: <<http://www.unifebe.edu.br/revistadaunifebe/20112/artigo004.pdf>>. Acesso em: 03 mar 2015.

RADELLA, M, K. SILVA, L, F. GOMEZ, J, G. ROCHA, R, C, S. TACIRO, M, K. CRUZ, J, G. A produção biotecnológica de poliHidroxialcanoatos para a

geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. **Química Nova**. v. 30, n. 7, 2007.

REICHERT, J. C. R. **Produção e caracterização de espumas flexíveis de poliuretano reciclado**. 2004. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/83474/Juliane%20Cordova%20da%20Rosa%20Reichert%200.PDF;jsessionid=FECD5059816A1830681EC84CAF02AD4E?sequence=1>>. Acesso em: 20 mai 2015.

REMONTTI, F. **Car design blog – A evolução desde o primeiro sketch**. 2008. Disponível em: <<https://cardesignblog.wordpress.com/>>. Acesso em: 13 jun 2015.

ROCHA, C. A.; SILVA, E. F.; SOUZA, R. C. C. **Polímero de entretenimento: Uma macromolécula biodegradável**. 2013. Disponível em: <<http://www.unisalesiano.edu.br/biblioteca/monografias/56278.pdf>>. Acesso em: 25 fev 2015.

RODRIGUES, J, C, P. **Polímeros condutores**. Trabalho de Conclusão de Curso de Tecnologia de Polímeros. Faculdade de Tecnologia da Zona Leste. São Paulo, 2012. *abud* TEIXEIRA, A O.; ARAÚJO, A. N.; ALMEIDA, C. F.; ABREU, D. M.; OLIVEIRA, I. A.; MARTINS, J. E.; FONSECA, J. B. **Polímeros Condutores**. 2014. Disponível em: <http://paginas.fe.up.pt/~projfeup/submit_13_14/uploads/relat_MIEQ05.pdf>. Acesso em: 02 mar 2015.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Revista Ciência e Tecnologia**. vol. 11, n. 2, p. 82-88, 2001.

SALAZAR, V, L, P. CARASCHI, J, C. LEÃO, A, L. Avaliação dos Produtos de Emissão a Partir da Pirólise de Assentos Automotivos Feitos de Fibras de Coco e de Espuma de Poliuretano. **Engenharia Sanitária Ambiental**. v. 10, n. 2, p. 162-16, 2004.

SARIER, N. ONDER, E. Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials. **Thermochimica Acta**. v. 454, 2007.

SCHNITZLER, D. C. **Síntese, caracterização e propriedades de híbridos orgânicos/inorgânicos formados entre a polianilina e nanopartículas de diferentes óxidos de titânio obtidos pelo método sol-gel**. 2003. *abud*. CASTRO, E. G. **Híbridos orgânico/inorgânicos formados entre polímeros condutores e géis de polifosfato de alumínio**. 2004. Disponível em: <<http://www.quimica.ufpr.br/cpgquim/pgq/dissert/DM02117.pdf>>. Acesso em: 24 mar 2015.

SERVE, V. **Espumas Flexíveis de poliuretana à base de polióis de óleo de mamona etoxilado**. 2007. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtIs000429546.pdf>>. Acesso em: 13 mar 2015

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6ª ed. São Paulo: Pearson PrenticeHall, 2008.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Mcgraw Hill Brasil, 2012.

SOARES, M, S. **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel**. 2012. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97137/tde-02102013-115013/publico/EQD12003_O.pdf>. Acesso em: 03 mai 2015.

SOUZA, D, R, S. **Preparação e caracterização de poliuretano à base de poli(ϵ -Caprolactona) reforçado com nanocristais de celulose**. 2013. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA-9ATQCQ/disserta__o_oficial.pdf?sequence=1>. Acesso em: 17 mai 2015.

SOLOMONS, T, W, G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2009.

STEINHOFF, B. WANG, S. ALIG, I. Uma análise da degradação do poli(ácido láctico) (PLA) induzida pelo processo de transformação. **Revista Plástico Industrial**. v. 11, n. 126, p. 78-83, 2009.

SUBRAMANI, S. CHEONG, I. W. KIM, J. H. Chain extension of water-borne polyurethanes from methyl ethyl ketoxime/ β -caprolactam-blocked aromatic isocyanates. **Progress in organic coatings**. v. 51, 2004.

SUBRAMANI, S. CHEONG, I, W. KIM, J, H. Synthesis and characterizations of silylated polyurethane from methyl ethyl ketoxime-blocked polyurethane dispersions. **European Polymer Journal**. v. 40, p. 2745-2755, 2004.

TORMENTO A. L. Elastômeros termoplásticos. **Borracha Atual**. 2010. Disponível em: <<http://www.borrachaatual.com.br/adm/materias/e98c03cdc70003a966e4aa8e6094a5f7.pdf>>. Acesso em: 05 mai 2015.

VILAR, W, D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2000.

VILAR, W. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2005.

VOLLHARDT, K, P, C.; SCHORE, N, E. **Química orgânica, estrutura e função**. 4ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia**. 1ª ed. São Paulo: Artliber, 2005.

ZECK, S. E. C. **Utilização de espumas uretânicas no tratamento de óleo mineral isolante contaminado com PCB.** 2004. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/8155/DISSERTA?sequence=1>>. Acesso em: 10 mai 2015.