

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
BACHARELADO EM QUÍMICA**

**PAMELLA KUNZENDORFF DA PENHA**

**Espumas de poliuretano à base de poliol de fonte renovável:  
estudo da biodegradação em meio enzimático e pela técnica de  
respirometria**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CURITIBA**

**2017**

**PAMELLA KUNZENDORFF DA PENHA**

**Espumas de poliuretano à base de polioliol de fonte renovável:  
estudo da biodegradação em meio enzimático e pela técnica de  
respirometria**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Juliana Kloss

Coorientadora: Profa. Dra. Marlene Soares

**CURITIBA**

**2017**

**PAMELLA KUNZENDORFF DA PENHA**

**ESPUMAS DE POLIURETANO À BASE DE POLIOL DE FONTE RENOVÁVEL: ESTUDO  
DA BIODEGRADAÇÃO EM MEIO ENZIMÁTICO E PELA TÉCNICA DE RESPIROMETRIA**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

**Membro 1** – Profa. Dra. Giselle Maria Maciel  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Membro 2** – Dra. Soraia Zaioncz  
Universidade Federal do Paraná

**Orientadora** – Profa. Dra. Juliana Regina Kloss  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Coordenador de Curso** – Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria

Curitiba, 08 de dezembro de 2017.

## AGRADECIMENTOS

À Deus toda honra e glória.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela oportunidade de conhecimento oferecida.

À minha orientadora Profa. Dra. Juliana Kloss, pela confiança, dedicação, paciência, apoio e aprendizado durante o tempo de convivência.

À minha coorientadora, Profa. Dra. Marlene Soares por aceitar a parceria neste neste trabalho e por todo o apoio e aprendizado.

Agradeço também a Profa. Dra. Giselle Maria Maciel e a Dra. Soraia Zaiocz por aceitarem compor a banca examinadora e por contribuírem com seus ensinamentos e questionamentos.

Agradeço à minha família, principalmente minha mãe Deolinda, que me forneceu todo o necessário para que eu pudesse terminar a minha graduação. Agradeço aos meus irmãos, meu cunhado e minhas sobrinhas pelo amor, apoio, conselhos e incentivo durante todos esses anos.

Aos amigos que a universidade me concedeu, em especial: Luanne, Cassiana, Rhaissa, Jessika, Priscilla, Camila, Lilian, Avany e Luiz. Vocês fizeram essa jornada mais fácil, na medida do possível, através das risadas, conversas, apoio e conselhos. Obrigada por toda a ajuda e por terem me ensinado tantas coisas, cada um a seu modo. Com certeza vocês estarão sempre no meu coração e desejo todo o sucesso do mundo para vocês.

Aos meus amigos da Igreja Evangélica Luterana do Brasil, que sempre me apoiaram e estiveram comigo.

Aos laboratórios de Microbiologia, Biotecnologia e de Materiais Poliméricos, que disponibilizaram todo o material e equipamentos para o desenvolvimento deste estudo.

Ao Laboratório de Educação Ambiental e Ensino de Ciências pela disponibilização de materiais.

Ao laboratório de Polímeros da Universidade Federal do Paraná.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial, agradeço à Halanna de Paula Riedi pela preparação dos extratos.

## RESUMO

PENHA, Pamella Kunzendorff da. **Espumas de poliuretano à base de polioliol de fonte renovável: estudo da biodegradação em meio enzimático e pela técnica de respirometria**. 2017. 67f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Os poliuretanos (PU) são produtos de uma reação entre um isocianato e um polioliol. No meio reacional podem ser adicionados também catalisadores, aditivos, corantes, cargas, entre outros, para melhorar as características e propriedades do produto final. A natureza dos reagentes e a composição da formulação oferecem uma grande flexibilidade a esta classe de polímero, fato que a torna importante no mercado mundial. Dentre os tipos de poliuretanos encontram-se as espumas, que podem ser rígidas, semi-rígidas ou flexíveis. As espumas possuem grande aplicabilidade no mercado de colchões, estofados, protetores de equipamentos eletrônicos, isolamento acústico e térmico. Porém, o descarte e acúmulo desses produtos constituem um problema ambiental crescente. Dessa maneira, a indústria busca formas de diminuir o impacto ambiental utilizando novas tecnologias, como por exemplo, a obtenção de polímeros biodegradáveis. Diante deste contexto, tem-se comercialmente disponível a Bioespuma<sup>®</sup>, uma espuma de poliuretano que utiliza uma fonte alternativa de polioliol para sua produção. O objetivo do trabalho foi estudar a biodegradação de espumas de poliuretano à base de polioliol de fonte renovável (Bioespuma<sup>®</sup>) por meio enzimático, utilizando extratos dos fungos *Trametes sp.* e *Pleurotus ostreatus* e pela análise respirométrica, pelo método de Bartha e Pramer. As amostras de poliuretanos foram previamente caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A caracterização estrutural dos poliuretanos, através do FTIR, evidenciou em todos os produtos bandas características da função uretano. As imagens de MEV mostraram que a Bioespuma<sup>®</sup> possui células com morfologia esférica e de tamanhos irregulares, enquanto a espuma sintética possui células mais organizadas e de tamanhos regulares. As curvas de DSC para as espumas apresentaram um perfil semelhante, com apenas a presença da transição vítrea (Tg). Em relação aos ensaios de biodegradação, pode-se concluir que o método enzimático se mostrou promissor, porém são necessários estudos mais aprofundados para correlacionar a biodegradação da espuma com uma enzima específica. O método respirométrico mostrou-se também interessante para analisar a biodegradação das espumas rígidas de PU no tempo estudado (90 dias), no entanto, a espuma chamada de sintética (polioliol petroquímico) mostrou maiores sinais de biodegradação do que a Bioespuma<sup>®</sup>, o que não era esperado. Através da análise estatística, utilizando delineamento fatorial completo 2<sup>2</sup>, foi observado que a presença de uréia favorece a respirometria. A avaliação da biodegradação através das técnicas utilizadas foi de grande importância e estudos mais detalhados destas deverão ser realizados em trabalhos futuros.

**Palavras-chave:** Poliuretano. Biodegradação. Análise Respirométrica. Degradação Enzimática. Método Bartha e Pramer.

## ABSTRACT

PENHA, Pamella Kunzendorff da. **Polyurethane foams based on renewable source polyol: study of biodegradation in enzymatic medium and respirometry technique**. 2017. 67f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Polyurethanes (PU) are the products of a reaction between an isocyanate and a polyol. Catalysts, additives, colorants, fillers, among others, can also be added in the reaction medium to improve the characteristics and properties of the final product. The nature of the reactants and the composition of the formulation, offer a great flexibility to this class of polymer, which makes it important in the world market. Among the types of polyurethanes are foams, which can be rigid, semi-rigid or flexible. The foams have great applicability in the market of mattresses, upholstered, protectors of electronic equipment, acoustic and thermal insulation. However, the disposal and accumulation of these products is a growing environmental problem. In this way, the industry looks for ways to reduce the environmental impact using new technologies, such as obtaining biodegradable polymers. Against this background, a Bioespuma<sup>®</sup> is commercially available, a polyurethane foam which uses an alternative source of polyol for its production. The aim of this work was to study the biodegradation of polyurethane foams based on renewable source polyol (Bioespuma<sup>®</sup>) by enzymatic means, using extracts of the fungi *Trametes sp.* and *Pleurotus ostreatus* and by respirometric analysis, by Bartha and Pramer method. The polyurethane samples were previously characterized by infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques. The structural characterization of the polyurethanes, through FTIR, showed in all products characteristic bands of the urethane function. The SEM images showed that Bioespuma<sup>®</sup> has cells with spherical morphology and irregular sizes, while the synthetic foam has more organized cells of regular sizes. The DSC curves for the foams presented a similar profile, with the presence of glass transition temperature (T<sub>g</sub>). In relation to biodegradation tests, it can be concluded that the enzymatic method was promising, but more studies are needed to correlate the biodegradation of the foam with a specific enzyme. The respirometric method was also interesting to analyze the biodegradation of rigid PU foams in the studied time (90 days), however, the synthetic foam (petrochemical polyol) showed greater signs of biodegradation than Bioespuma<sup>®</sup>, which was not expected. Through the statistical analysis, using a complete factorial design 2<sup>2</sup>, it was observed that the presence of urea favors respirometry. The evaluation of the biodegradation using the techniques used was of great importance and more detailed studies of these should be carried out in future works.

**Keywords:** Polyurethane. Biodegradation. Respirometric Analysis. Enzymatic degradation. Bartha and Pramer Method.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema geral de uma reação de obtenção de poliuretanos. ....	17
Figura 2. Reações do isocianato com (a) álcool, (b) água, (c) uretano, (d) uréia e (e) trimerização.....	20
Figura 3. Esquema representativo do respirômetro de Bartha. Na câmara A é adicionado KOH e na câmara B, o solo e o substrato a ser degradado. ....	28
Figura 4. Redução do 2,3,5 trifeniltetrazólio em 1,3,5 trifenilformazan por atividade desidrogenase.....	30
Figura 5. a) Respirômetros alternativos ao de Bartha e Pramer utilizados para a análise respirométrica; b) Frasco interno para armazenamento do KOH. ....	33
Figura 6. Esquema de montagem dos sistemas respirométricos para avaliar a biodegradação realizado em triplicata (a) húmus, (b) húmus e uréia, (c) Bioespuma <sup>®</sup> , (d) Bioespuma <sup>®</sup> e uréia, (e) espuma sintética e (f) espuma sintética e uréia. ....	34
Figura 7. Respirômetros posicionados na Incubadora BOD a 28 °C.....	35
Figura 8. Reação de polimerização para obtenção da espuma de poliuretano a partir de diisocianato de difenilmetano (MDI) e do polioliol formulado. ....	39
Figura 9. Espectros obtidos por infravermelho com transformadas de Fourier para os reagentes (a) diisocianato de difenilmetano (MDI) e (b) polioliol formulado .....	40
Figura 10. Espectro obtido por infravermelho com transformada de Fourier da espuma de poliuretano rígida com polioliol renovável. ....	41
Figura 11. Espectro obtido por infravermelho com transformada de Fourier da espuma de poliuretano rígida com polioliol petroquímico .....	41
Figura 12. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de (a) Bioespuma <sup>®</sup> e (b) espuma sintética antes do estudo da biodegradação. ....	43
Figura 13. Micrografias de espumas de poliuretano de (a) células abertas e (b) células fechadas.....	44
Figura 14. Termogramas obtidos por calorimetria exploratória diferencial para a Bioespuma <sup>®</sup> .....	45
Figura 15. Termograma obtido por calorimetria exploratória diferencial para a espuma sintética. ....	46
Figura 16. Quantidade de CO <sub>2</sub> acumulado na análise respirométrica das amostras com seus respectivos Desvios Padrão. ....	48

Figura 17. Gráfico dos valores observados e dos valores previstos considerando a respirometria das amostras. ....	50
Figura 18. (a) Diagrama de Pareto e (b) Superfície de Resposta indicando o efeito dos fatores na Respirometria ( $\alpha=0,05$ ). ....	51
Figura 19. Formação de fungos observada na amostra contendo a espuma sintética. ....	52



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Acompanhamento da biodegradação de espumas pela análise respirométrica num estudo fatorial completo 2 <sup>2</sup> : níveis dos fatores. ....	36
Tabela 2. Matriz do planejamento fatorial completo 2 <sup>2</sup> (n=2; α=0,05). ....	36
Tabela 3. Massas de Bioespuma <sup>®</sup> pesadas para o teste estático.....	38
Tabela 4. Massa de Bioespuma <sup>®</sup> pesadas para o teste utilizando Shaker.....	38
Tabela 5. Quantidades de água, extrato de <i>Trametes sp.</i> (TR), extrato de <i>Pleurotus ostreatus</i> (PL) e acetato de sódio (tampão) adicionadas aos erlenmeyes com amostras de espuma para os ensaios estático e com agitação, à 28 °C.....	38
Tabela 6. Resultados de DSC (valores médios da Tg) para as espumas de poliuretano estudadas.....	46
Tabela 7. Quantidade média calculada de CO <sub>2</sub> acumulado nos respirômetros alternativos com o tempo. ....	48
Tabela 8. Análise de variância dos efeitos dos fatores sobre respirometria das amostras (α<0,05). ....	49
Tabela 9. Perda de massa da Bioespuma <sup>®</sup> , após 23 dias, das amostras controle e dos meios enzimáticos, <i>Trametes sp.</i> com tampão (TR + T), <i>Trametes sp.</i> (TR), <i>Pleurotus ostreatus</i> (PL) e <i>Pleurotus ostreatus</i> com tampão (PL + T) no ensaio estático.....	54
Tabela 10. Perda de massa da Bioespuma <sup>®</sup> , após 8 dias, das amostras controle e dos meios enzimáticos, <i>Trametes sp.</i> (TR), <i>Trametes sp.</i> com tampão (TR + T), <i>Pleurotus ostreatus</i> (PL) e <i>Pleurotus ostreatus</i> com tampão (PL + T) no ensaio com agitação. ....	54

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de variância fator único
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
CFC	Clorofluorcarboneto
COFPL	Poliol retardante de chama à base de óleo de mamona
COV	Composto Orgânico Volátil
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EPS	Poliestireno Expandido
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> (Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier)
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
LBP	Bagaço de cana-açúcar-liquefeito
MDI	Diisocianato de 4,4'-difenilmetano
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
MP	Melaço-Poliol
PET	Polietileno tereftalato
PU	Poliuretano
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
TPF	2,3,5-trifeniltetrazólio
TTC	Trifenilformazan
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
2	JUSTIFICATIVA .....	15
3	OBJETIVOS .....	16
3.1	OBJETIVO GERAL .....	16
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
4.1	POLIURETANOS.....	17
4.1.1	Espumas Rígidas.....	18
4.1.2	Espumas Rígidas Biodegradáveis e/ou de Fontes Renováveis.....	21
4.2	BIODEGRADAÇÃO DE POLIURETANOS .....	26
4.2.1	Técnicas para análise de biodegradação .....	27
5	METODOLOGIA .....	31
5.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS .....	31
5.2	PREPARAÇÃO DA ESPUMA SINTÉTICA .....	31
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS COM POLIOL ALTERNATIVO E PETROQUÍMICO.....	32
5.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	32
5.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
5.3.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	32
5.4	ANÁLISE DE BIODEGRADAÇÃO .....	33
5.4.1	Respirometria.....	33
5.4.2	Degradação Enzimática.....	37
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	39
6.1	REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO POLIURETANO COM POLIOL DE FONTE PETROQUÍMICA .....	39
6.2	CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS .....	40
6.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	40
6.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
6.2.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	44
6.3	ANÁLISE DE BIODEGRADAÇÃO .....	47

6.3.1	Respirometria.....	47
6.3.2	Degradação Enzimática.....	54
7	CONCLUSÃO .....	56
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	57
	REFERÊNCIAS.....	58

## 1 INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PUs) foram sintetizados por Otto Bayer em 1937 e são resultantes da reação entre um isocianato, di ou polifuncional, e um polioliol (grupo hidroxilado). A partir de diferentes matérias-primas e aditivos é possível se obter uma gama de produtos, tornando essa classe de polímero amplamente utilizada na indústria (BAYER, 1937; VILAR, 2004).

Dentre os diversos tipos de poliuretanos encontram-se as espumas rígidas que possuem cadeia polimérica altamente reticulada, alta porcentagem de células fechadas e segmentos rígidos, que resultam em maior resistência mecânica e absorção de impacto. As espumas rígidas ocupam o segundo lugar no mercado mundial e são usadas principalmente como isolante térmico na fabricação de refrigeradores, freezers e caminhões frigoríficos. Podem ser utilizadas também na construção civil em painéis, telhas, pisos e na indústria do transporte na fabricação de componentes de carros, trens e aviões (VILAR, 2004; ASHIDA, 2007).

O mercado de produtos ecológicos tem aumentado cada vez mais e, devido à característica versátil dos poliuretanos, a indústria busca a produção de materiais que acarretam menor impacto ambiental relacionado aos rejeitos destes produtos, pois a meia-vida desta classe de polímeros está em torno de 400 anos. Além disso, são sintetizados a partir de reagentes petroquímicos.

Desta forma, pesquisadores procuram diminuir o tempo de degradação dos PUs através de pesquisas relacionadas a polióis provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis (HOWARD, 2002; AMARAL, 2012).

Neste contexto, as espumas rígidas de poliuretano à base de polioliol de fonte renovável vêm ganhando espaço devido às suas diversas aplicabilidades, como por exemplo, a Bioespuma<sup>®</sup>. Este polímero é sintetizado a partir de polioliol à base de óleos vegetais, pode ser degradada em até 2 anos, em condições favoráveis, segundo estudos realizados pela Universidade de Campinas (UNICAMP). O material pode ser aplicado em embalagens, suportes, painéis, colchões, agricultura e, é um potencial substituto ao poliestireno expandido (KEHL, 2017).

Existem diversas técnicas para analisar a biodegradação de poliuretanos, entre eles encontram-se os métodos enzimáticos e a respirometria. Em sua pesquisa,

Sepúlveda (2010) analisou a biodegradação de espumas rígidas de poliuretano à base de lenhina e uma espuma comercial. Após a confirmação de crescimento de *Aspergillus niger*, foram realizados testes de respirometria em meio líquido (caldo nutritivo) e meio sólido (solo), medindo a produção de CO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que todas as espumas sofreram biodegradação. Além disso, foi realizada uma comparação no solo com e sem o inóculo, e foi observado que a adição do fungo *Aspergillus niger* aumentou a biodegradação dos materiais (SEPÚLVEDA, 2010).

Alguns trabalhos utilizando enzimas específicas para a degradação das espumas de poliuretano já foram registrados, tais como quimiotripsina, papaína, colesterol esterase, lipase e PHA depolimerase (COSTA et al., 2015). Ozsagioglu e colaboradores estudaram a biodegradação de filmes de poliuretanos através de soluções contendo esterase, protease e uma combinação de ambas. Foi observado que a esterase afeta as ligações éster, enquanto a protease afeta ligações uretano e uréia (OZSAGIROGLU; IYISAN; GUVENILIR, 2012).

Esse trabalho tem como objetivo principal estudar a biodegradação da espuma rígida de poliuretano de polioliol de fonte renovável, conhecida comercialmente como Bioespuma<sup>®</sup>, através do meio enzimático e do método de respirometria. Na análise respirométrica, foi feita uma comparação com a espuma sintética, neste caso, denominada como sendo a que utiliza polioliol de origem petroquímica.

## 2 JUSTIFICATIVA

As espumas de poliuretanos são amplamente utilizadas na vida cotidiana e a preocupação ambiental com o descarte inadequado destes resíduos tem crescido gradativamente. Visando diminuir o tempo de degradação e os impactos ambientais surgem, a cada ano, muitas pesquisas que buscam a produção de matérias-primas biodegradáveis, como por exemplo, os chamados bio-polióis, a partir de fontes renováveis tais como óleos vegetais.

Além da vantagem de reduzir o volume de resíduos em aterros, os polímeros biodegradáveis trazem inúmeras novas aplicações, às quais se destacam: farmacêuticas e médicas, para liberação controlada de fármacos; agricultura com liberação gradual de praguicidas e a área de embalagens, especificamente para aquelas de rápida descartabilidade.

Neste projeto, será utilizada a Bioespuma<sup>®</sup>, sintetizada a partir de polioli de óleos vegetais, tais como mamona, soja e milho, e que, segundo a empresa que desenvolveu o produto, pode ser aplicada em diversas áreas tais como: embalagens, painéis, colchões, agricultura e pecuária, sendo degradado, em condições favoráveis, em até 2 anos.

Serão utilizados dois métodos para analisar a biodegradação das espumas: em meio enzimático e respirometria. Com o intuito de contribuir com informações e concepções relevantes aos estudos da área, foi realizada a análise em meio enzimático, utilizando extratos dos fungos *Pleurotus ostreatus* e *Trametes sp.* avaliando a degradação da Bioespuma<sup>®</sup> através da perda de massa do material. A respirometria se baseia na quantidade de CO<sub>2</sub> produzida pelos microrganismos dentro do respirômetro. O objetivo é que estes microrganismos utilizem a Bioespuma<sup>®</sup> e espuma sintética como fonte de carbono e que, pela técnica de respirometria, seja possível quantificar a degradação do material.

Através do desenvolvimento deste estudo espera-se contribuir para o contínuo incentivo de estudos relacionados à degradação de polímeros, bem como a redução no impacto ambiental causado pelos resíduos desses materiais. O estudo teve como objetivo avaliar metodologias para análise da biodegradação de espumas rígidas de poliuretano que contribuam para enriquecimento acadêmico.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Realizar o estudo da biodegradação em espumas rígidas de poliuretano, à base de polioliol de fonte renovável, comparando com espumas de poliuretano à base de polioliol petroquímico, em meio enzimático e pela técnica de respirometria.

#### 3.2 Objetivos Específicos

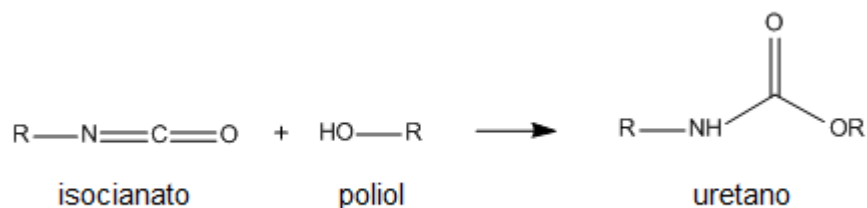
- Caracterizar as espumas rígidas através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Submeter as espumas de polioliol de fonte renovável e polioliol petroquímico à análise de biodegradação pelo método de respirometria;
- Medir a quantidade de CO<sub>2</sub> gerado na técnica respirométrica e correlacionar com a biodegradação dos materiais;
- Realizar a análise estatística através do teste T e delineamento fatorial completo 2<sup>2</sup>;
- Submeter as amostras de espumas à análise de biodegradação por meio enzimático provindos dos fungos *Trametes sp.* e *Pleurotus ostreatus*;
- Avaliar a biodegradação no meio enzimático através da perda de massa da espuma.



## 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 4.1 Poliuretanos

O interesse pelos poliuretanos iniciou em 1937 quando Otto Bayer, trabalhando em um dos laboratórios da empresa Bayer, desenvolveu o processo de polimerização de um diisocianato com um poliol, resultando em poliuretanos e poliuréias. Sendo assim, o poliuretano (PU) é um polímero obtido através da combinação de um isocianato, di ou polifuncional, e um poliol hidroxilado, como mostra a Figura 1 (BAYER, 1937).



**Figura 1. Esquema geral de uma reação de obtenção de poliuretanos.**

**Fonte: o autor**

O incentivo para o trabalho de Bayer e seus colaboradores surgiu na pesquisa de um método de síntese para produzir materiais similares às poliamidas e poliésteres, das quais a companhia *Du Pont* já possuía patente. A partir de então, na década de 1940 começaram a ser desenvolvidos elastômeros, adesivos e tintas. Em 1950 ocorreu o desenvolvimento, em larga escala comercial, de espumas flexíveis, utilizadas em indústrias de assentos, camas e tapetes (DODGE, 2003).

O aumento no interesse de espumas rígidas para aplicações em isolamento térmico resultou, na década de 1960, no uso de clorofluorcarbonos (CFC's) como agentes de expansão das espumas rígidas. Porém, nos últimos anos a preocupação com o meio ambiente gerou diversas pesquisas para a substituição dos CFC's por

compostos orgânicos voláteis (COV's) e também, para processos de reciclagem dos PU's (BAYER, 1937; DODGE, 2003; PRISACARIU, 2011).

A cadeia do poliuretano possui segmentos flexíveis relativos ao polioli e rígidos relacionados ao isocianato. Dessa forma, a quantidade e distribuição dessas frações influenciam nas propriedades dos poliuretanos. As características dos PU's também podem variar através da modificação das estruturas das matérias-primas e aditivos, resultando em uma variedade de materiais versáteis na indústria (DODGE, 2003; VILAR, 2004; JAYAKUMAR, 2006).

Dentre os diversos tipos de poliuretanos encontram-se adesivos, tintas, elastômeros, espumas flexíveis e semi-flexíveis, espumas rígidas e semi-rígidas. As espumas flexíveis são muito utilizadas na indústria de colchões e estofados; já na área automotiva são empregados os poliuretanos semi-rígidos em painéis e para-choques; as espumas rígidas podem ser aplicadas no isolamento térmico de geladeiras e freezers (VILAR, 2004).

As espumas são versáteis e podem variar de muito flexíveis até muito rígidas, apenas modificando sua composição. Além disso possuem vantagens sobre outros tipos de espuma (epóxi e poliestireno) devido a sua maior resistência química e mecânica, resistência ao rasgo e recuperação elástica (GHOSE; ISAYEV, 2004).

#### 4.1.1 Espumas Rígidas

As espumas rígidas de poliuretano (PUR) consistem em uma cadeia polimérica altamente reticulada, com alta porcentagem de células fechadas e com alto teor de segmentos rígidos, resultando em boas propriedades de resistência mecânica e absorção de impacto. Podem ser preparadas sem aquecimento, têm propriedade aderente a diversos tipos de materiais (ferro, aço, fibras, madeira, entre outros), sua densidade pode variar entre  $10 \text{ kg/m}^3$  até  $3000 \text{ kg/m}^3$  e são resistentes a solventes não polares (VILAR, 2004; ASHIDA, 2007).

O diisocianato de difenilmetano (MDI) é o reagente mais utilizado, pois apresenta grande funcionalidade e pode ser usado em diversas aplicações, tais como: adesivos, fibras, elastômeros, espumas semi-rígidas para peças automotivas, espumas para isolamento térmico, entre outras. Para espumas rígidas, o polioli deve

possuir funcionalidade acima de três e cadeias carbônicas curtas. Dessa forma, obtêm-se segmentos rígidos suficientes para que o polímero possua grande reticulação (VILAR, 2004; SILVA, 2013).

As células fechadas aprisionam gases de baixa condutividade térmica, gerando alta capacidade de isolamento térmico. Esses gases são denominados de agentes de expansão, podendo ser adicionado durante a produção da espuma (agente de expansão auxiliar ou físico) ou formados *in situ*, no decorrer da síntese da espuma (agente de expansão químico) (SILVA, 2013).

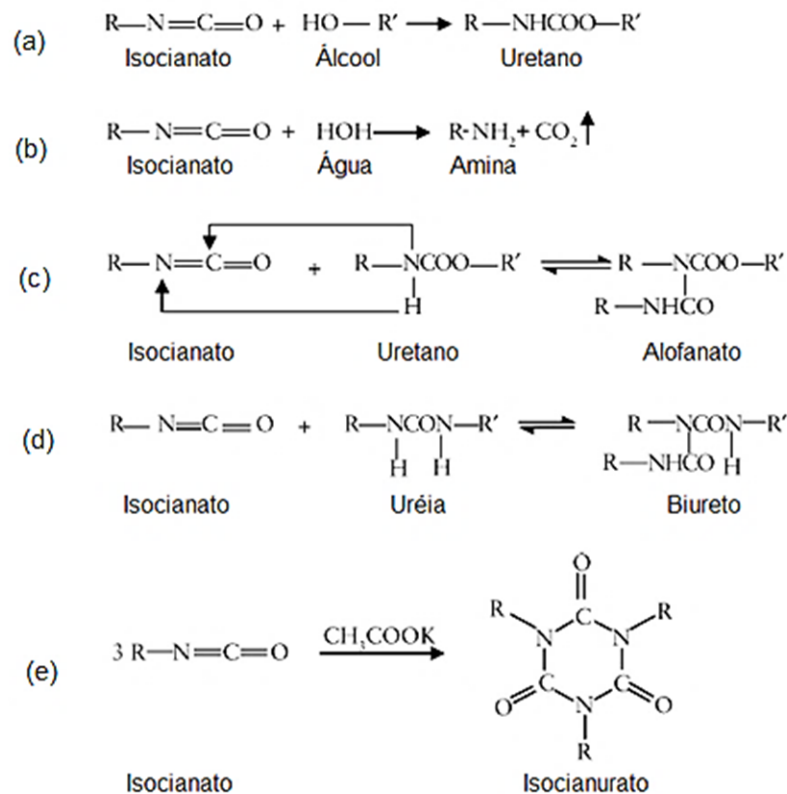
Os agentes de expansão auxiliares geralmente são líquidos com baixo ponto de ebulição e se convertem em gás durante a polimerização, devido à reação exotérmica do poliuretano. Os exemplos destes agentes são pentano, ciclopentano, hidroclorofluorcarbonos, cascas de nozes, cascas de avelã e lignina. O agente de expansão químico é o gás carbônico (CO<sub>2</sub>), produto da reação entre um excesso de isocianato e água. A fração de massa de água atua na expansão do polímero, visto que ela influencia na quantidade formada de CO<sub>2</sub> (SILVA, 2013; BRYŚKIEWICZ et al., 2016; SANTOS et al., 2017).

Outros aditivos podem ser utilizados para se obter espumas com diferentes aplicabilidades, como os catalisadores que atuam nas reações de expansão, gelificação e velocidade de cura. A escolha do catalisador está diretamente associada às propriedades finais da espuma, devido à influência na formação de ligações da cadeia polimérica. As aminas terciárias são as mais utilizadas (SILVA, 2013).

Os surfactantes têm função emulsificante, alterando a tensão superficial do líquido no qual está disperso. Geralmente utilizam-se silicones, que promovem a dispersão dos reagentes, facilitando as reações químicas e estabilizando o material polimérico. Também podem ser adicionados retardantes de chama, como hidróxidos metálicos ou aditivos à base de fósforo, e cargas, como nanotubos de carbono ou argila nanoparticulada, para aumentar a resistência mecânica, exercer mudança de fase e/ou para armazenar energia térmica, nanopartículas de prata para proteção antimicrobiana e materiais de carbono para modificar a condutividade elétrica e térmica (VILAR, 2004; SILVA, 2013; SERRANO et al., 2017).

As principais reações que ocorrem na síntese das espumas são: 1) entre o isocianato e polioliol, denominada reação de gelificação, tendo como produto o uretano; 2) a reação entre o isocianato e a água, reação de expansão, gerando grupos uréia e gás carbônico (Figura 2). Além disso, também podem ocorrer outras reações, por

exemplo, com uréia e uretano, formando ligações alofanato e biureto, aumentando a dureza. Ou ainda, os isocianatos podem reagir entre si (trimerização), gerando policianuratos com boa estabilidade térmica e estrutura altamente reticulada (VILAR, 2004; SILVA, 2008).



**Figura 2. Reações do isocianato com (a) álcool, (b) água, (c) uretano, (d) uréia e (e) trimerização.**

Fonte: adaptado de IONESCU, 2005.

No mercado mundial, as espumas rígidas representam o segundo lugar, sendo as flexíveis o primeiro maior mercado. As características que as tornam convenientes em diversas aplicações são: baixa condutividade térmica, alta durabilidade, relação resistência/peso elevada, baixa permeabilidade, são livres de clorofluorcarbonetos e são recicláveis (VILAR, 2004; SERRANO et al., 2017).

As espumas rígidas são usadas principalmente como isolante térmico na fabricação de refrigeradores, freezers, caminhões frigoríficos, aquecedores, entre

outros. Além disso, são utilizadas na construção civil na fabricação de painéis, telhas, pisos e no transporte na fabricação de componentes de carros, trens e aviões (VILAR, 2004; ASHIDA, 2007).

O processo de fabricação depende de sua aplicação, em conjunto com fibra de vidro, por exemplo, resultam em um sistema isolante e à prova d'água. Para a fabricação dos painéis os processos podem ser contínuos, descontínuos, injeção por pressão ou vácuo (CANAUD, 2007).

#### 4.1.2 Espumas Rígidas Biodegradáveis e/ou de Fontes Renováveis

As espumas de poliuretano biodegradáveis podem ser sintetizadas através de unidades estruturais biodegradáveis na síntese ou pela incorporação de cargas biodegradáveis (AMARAL, 2012).

Atualmente, isocianatos comerciais e polióis para síntese de espumas de poliuretano são derivados do petróleo. O aumento da busca por componentes provindos de fontes renováveis tem gerado pesquisas em torno dos bio-polióis, materiais derivados de óleos naturais, açúcar ou lignina. Devido ao alto número de reticulações, as espumas rígidas possuem alta resistência à biodegradação. Entretanto, o uso de polióis alternativos têm resultado em materiais que causam menor impacto ambiental. (SILVA, 2008; TAN et al., 2011; ZHANG et al., 2014).

Kobashigawa e colaboradores (2001) estudaram a biodegradação de espumas rígidas de poliuretano contendo melaço. O melaço-poliol (MP) foi misturado com polióis comerciais como propilenoglicol e poliol à base de sacarose. A reação foi realizada com o diisocianato difenilmetano (MDI), surfactante, catalisador e agente de expansão, sob agitação. Foram avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas através das técnicas de termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e testes de compressão. Os pesquisadores observaram que com o aumento do melaço-poliol, a estabilidade térmica dos PU's com polióis à base de sacarose diminuiu. Os testes de resistência à compressão e elasticidade mostraram que polióis à base de sacarose atuam como segmentos rígidos nas moléculas de PU, visto que houve decréscimo de ambas as propriedades com o aumento do teor de melaço-poliol. A biodegradabilidade

em solo foi analisada, revelando resultados mais expressivos quando se utilizou o melaço (KOBASHIGAWA et al., 2001).

Silva (2013) apresentou em sua pesquisa a síntese das espumas partir de polióis de óleos vegetais de rícino e tungue, que são materiais de fonte renovável, sendo adicionadas cargas inorgânicas provindas de rejeitos industriais. A formulação resultou em materiais com boas propriedades, principalmente como retardante de chamas, sendo uma alternativa para substituição de polióis de origem petroquímica (SILVA, 2013).

Hakim e colaboradores (2011) sintetizaram espumas rígidas de poliuretano através da reação de bio-poliol preparado a partir de bagaço de cana-de-açúcar (LBP) liquefeito com diisocianato difenilmetano (MDI). Foram estudadas as propriedades físicas, mecânicas, estabilidade térmica e condutividade térmica das espumas. Através da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi observado que espumas com teor de 10 e 20% de polioliol à base de biomassa obtiveram superfície regular, com paredes celulares bem definidas e diâmetro médio de 205  $\mu\text{m}$  e 180  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Para as espumas com teor de 30% de bio-polioliol, houve um crescimento irregular de poros, com diâmetro médio de 195  $\mu\text{m}$ , e superfície heterogênea. As amostras com 40 e 50% do polioliol de bagaço de cana-de-açúcar liquefeito na mistura de polioliol tiveram aumento na heterogeneidade, uma camada de espuma mais condensada e sobreposta, resultante da atuação do polioliol de biomassa como agente reticulante. O diâmetro médio dos poros foi entre 208  $\mu\text{m}$  para as espumas com teor de 40% de bio-polioliol e 196  $\mu\text{m}$  para aquelas com teor de 50%. A densidade das espumas aumentou com o aumento do teor de bio-polioliol. Os testes de compressão mostraram que as espumas com teor acima de 30% possuem menor resistência a compressão, pois o polioliol de biomassa atua como um segmento rígido, resultando em um material mais frágil (HAKIM et al., 2011).

A influência da fibra de celulose na biodegradabilidade de espumas rígidas foi estudada por Silva (2008), através de uma suspensão de fungos em contato com a superfície da amostra. A espuma com a fibra de celulose foi mais suscetível à biodegradação, quando comparada à espuma matriz composta por MDI polimérico e polioliol poliéter, preparado a partir de sorbitol e óxido de propileno (SILVA, 2008).

Em um estudo desenvolvido por Zieleniewska e colaboradores (2015), foram obtidas espumas rígidas de poliuretano utilizando polioliol à base de óleo de colza e polióis de origem petroquímica, usando diferentes teores. A pesquisa teve como

objetivo a determinação da influência do polioliol à base de óleo vegetal nas propriedades das espumas rígidas, para aplicação destas como pedra-pomes na indústria de cosméticos. A estrutura química e o grau de separação de fases foram caracterizados através de espectroscopia na região do infravermelho. A análise gravimétrica foi utilizada para avaliar a degradação térmica dos produtos analisados. As temperaturas de transição de fase e efeitos do calor foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial. Para a análise da estrutura dos poros foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura. Foram realizados testes de resistência à compressão, estabilidade dimensional, absorção de água, friabilidade, efeitos de envelhecimento e toxicidade. Através dos resultados obtidos foi observado que a espuma contendo 50% de polioliol à base de óleo de colza, se mostrou como um produto ideal e ecológico para a aplicação como pedra-pomes na indústria de cosméticos. O produto apresentou substrato altamente renovável, estrutura homogênea de poros, alta resistência a compressão, baixa absorção de água, alta estabilidade dimensional, alta resistência ao envelhecimento, baixa friabilidade e ausência de toxicidade (ZIELENIEWSKA et al., 2015).

Cardoso, Neto e Vecchia (2012) caracterizaram a espuma rígida de poliuretano derivada de óleo de mamona para aplicação como forro no isolamento térmico de sistemas de cobertura. Através do método do fio quente paralelo foi determinado o valor da condutividade térmica da espuma. Por análise termogravimétrica, foi analisada a cinética do processo de decomposição. O comportamento térmico foi analisado pela coleta de dados obtidos experimentalmente em situação de calor. A espuma apresentou temperatura inicial de decomposição próxima a 170°C e tempo de vida de aproximadamente 14 anos mantida a temperatura constante de 81°C. Os resultados de condutividade térmica mostraram um material muito isolante. Através dos resultados obtidos, concluiu-se que a espuma de PU derivada de óleo de mamona pode ser aplicada no isolamento térmico de sistemas de cobertura, sendo um material biodegradável e de fonte renovável (CARDOSO; NETO; VECCHIA, 2012).

Tan e colaboradores (2011) sintetizaram espumas rígidas de poliuretano substituindo o polioliol de polipropileno por polioliol à base de óleo de soja. Foram analisadas a cinética de reação, densidade, resistência a compressão, condutividade térmica, envelhecimento, além de análises de DSC e MEV. Os resultados mostraram que a substituição do polioliol aumentou a  $T_g$ , mantendo a condutividade térmica inicial,

cinética, densidade e morfologia celular comparáveis. Todas as espumas à base de óleo de soja mantiveram estrutura de célula regular e menor tamanho médio celular da mesma. A resistência à compressão das amostras foi superior às da espuma à base de derivado de petróleo, provavelmente devido ao menor tamanho de célula. Testes mostraram envelhecimento térmico acelerado para filmes finos de PU provindos do polioli de óleo de soja (TAN et al., 2011).

Em sua pesquisa, Zhang e colaboradores (2014) prepararam espumas rígidas de poliuretano utilizando polioli à base de óleo de mamona modificado. As propriedades físicas e químicas, comportamento da espuma e miscibilidade com outros componentes foram estudados através de testes mecânicos, por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), cromatografia de permeação em gel (GPC) e análise termogravimétrica (TGA). Os resultados mostraram, de modo geral, que o comportamento da espuma preparada foi similar ao da espuma de polioli poliéster. Os ensaios mecânicos e a TGA indicaram que as espumas preparadas com óleo de mamona modificado apresentaram melhor distribuição de segmentos rígidos e flexíveis, propriedades mecânicas e condutividade térmica do que as espumas de polioli comercial. Além disso, exibiram maior estabilidade térmica durante o processo de pirólise (ZHANG et al., 2014).

As espumas rígidas de poliuretano podem ser sintetizadas a partir de polioli provindo da reciclagem química do PET, conforme a pesquisa de Petterle e Santana (2012). Foi utilizado o polioli oriundo da reciclagem do PET e polioli petroquímico, em diferentes proporções, para a produção de blocos de espuma de poliuretano. Foram analisadas a densidade e resistência à compressão das amostras. A partir dos resultados, concluiu-se que o aumento da proporção de polioli de PET reciclado, ocasionou um aumento na densidade e diminuiu a deformação da espuma. Os resultados foram considerados satisfatórios, sendo possível a obtenção de um material mais resistente a partir de uma fonte ecológica (PETTERLE; SANTANA, 2012).

Huang e Wang (2017) prepararam espumas rígidas de poliuretano baseadas em bagaço liquefeito e reforçado com fibra de juta. Os efeitos das condições de preparo foram investigados utilizando um copo de papel com uma pequena área de seção horizontal como molde. A espessura das paredes celulares e dos suportes, influenciadas pelo calor liberado e pelo gás de expansão, mostraram uma relação estreita com as propriedades de compressão. A fibra de juta praticamente não



aumentou a resistência à compressão, possivelmente devido ao contato insuficiente das fibras com o isocianato, resultando em uma fraca adesão interfacial (HUANG; WANG, 2017).

Um novo método de introduzir poliol retardante de chama à base de óleo de mamona (COFPL) em espumas rígidas de poliuretano foi realizado por Zhang e colaboradores (2014). Os polióis foram obtidos por reação de abertura do anel com fosfato de dietila. A espuma de poliuretano à base de óleo de mamona foi preparada com e sem COFPL. A partir dos resultados obtidos, o COFPL foi considerado retardante de chama compatível para espumas de poliuretano. As imagens de MEV mostraram que com a adição de COFPL, a estrutura da célula se tornou mais uniforme e com parede mais fina. Através da análise termogravimétrica observou-se que a decomposição da espuma se inicia em 248°C. Concluiu-se que as espumas de PU preparadas com COFPL tiveram excelente resistência ao fogo, mesmo contendo apenas 3% de fósforo. Desta forma, as espumas rígidas de polióis retardadores de chamas à base de óleo de mamona parecem adequadas para uma variedade de aplicações (ZHANG et al., 2014).

A empresa brasileira Kehl® desenvolveu e patenteou a Bioespuma®, uma espuma de poliuretano sintetizada a partir de diisocianato difenilmetano (MDI) e poliol de fonte renovável, podendo ser rígida ou flexível. Inicialmente o óleo de mamona foi utilizado como fonte renovável, porém, hoje a soja e o milho também são empregados por apresentar melhores resultados técnicos e menor custo.

De acordo com testes realizados pelo Departamento de Química Aplicada da Universidade de São Paulo, a Bioespuma® é rica em compostos orgânicos. Os sólidos voláteis, associados à matéria orgânica, compõem cerca de 99,96%, totalizando 99,91% (norma DIN EM 13432). Os testes de biodegradação do material iniciaram-se na Universidade Estadual de Campinas, e também foram realizados ensaios também na Universidade Federal de São Carlos e na Universidade de São Paulo. Os resultados mostraram que o biomaterial, em condições favoráveis, como presença de oxigênio no solo, degrada em até dois anos. Na ausência de oxigênio a degradação pode levar até cerca de três anos. A empresa divulgou que, em ambientes propensos ao desenvolvimento de microrganismos como por exemplo os lixões, a degradação da espuma pode levar apenas seis meses (FAPESP, 2007; KEHL, 2017).

Um estudo realizado em solo simulado de acordo com a norma ASTM G160 comparou a Biospuma® rígida com o poliestireno expandido (EPS), conhecido

comercialmente como Isopor<sup>®</sup>. As amostras foram caracterizadas, antes e após a biodegradação, através de análise gravimétrica, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e análise visual. Os resultados mostraram que algumas das Bioespumas<sup>®</sup> sofreram perda de 17% de massa em apenas 30 dias, enquanto o EPS permaneceu praticamente intacto neste mesmo período de tempo. Esse resultado indica boa perspectiva para a substituição do EPS na proteção de equipamentos sensíveis (FERREIRA; NETO; KLOSS, 2015).

Conforme informações da empresa, o biomaterial pode resultar em diferentes produtos a partir da modificação da formulação e arranjo das moléculas. Dessa forma, a Bioespuma<sup>®</sup> pode ser utilizada em tintas, como absorventes de óleos, em bandejas para plantio e no cultivo hidropônico, entre outras. Apesar de ainda conter em sua formulação derivados de petróleo, a maior parte da composição provém de fontes renováveis (FAPESP, 2007).

#### 4.2 Biodegradação de Poliuretanos

A biodegradação é definida como um processo onde ocorrem modificações físicas e químicas, causadas por microrganismos como fungos, bactérias, algas em condições favoráveis através da ação enzimática. Pode ocorrer tanto na presença quanto na ausência de oxigênio (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; BRITO et al., 2011).

Estudos mostram que os poliuretanos são suscetíveis à degradação, dependendo de suas características como orientação molecular, cristalinidade, ligações cruzadas e dos grupos presentes na cadeia polimérica, que podem ou não facilitar o acesso de enzimas degradantes. A formação de regiões cristalinas, devido à regularidade da cadeia polimérica, limita a acessibilidade à degradação. Dessa forma, regiões amorfas são mais suscetíveis à degradação (HOWARD, 2002).

Diante deste fato muitos pesquisadores buscam alternativas para o desenvolvimento de poliuretanos biodegradáveis, sendo que alguns deles, também utilizam polióis de fontes renováveis (HOWARD, 2002; GHOSE; ISAYEV, 2004; TAN et al., 2011; HUANG; WANG, 2017; MARCOVICH et al., 2017).

## 4.2.1 Técnicas para análise de biodegradação

### 4.2.1.1 Solo simulado

O estudo da biodegradação em solo simulado segue a norma ASTM G160-03 que define a sua composição e as condições deste teste. Nesta análise, a amostra é enterrada no solo durante um intervalo de tempo determinado e, em seguida, desenterrada, lavada com água destilada e seca em estufa em torno de 24 horas à 100° C. Podem ser avaliadas diversas propriedades das amostras em função do tempo, tais como: perda de massa, propriedades mecânicas, massa molar e índice de fluidez (BRAMBILLA, 2013).

### 4.2.1.2 Fungos

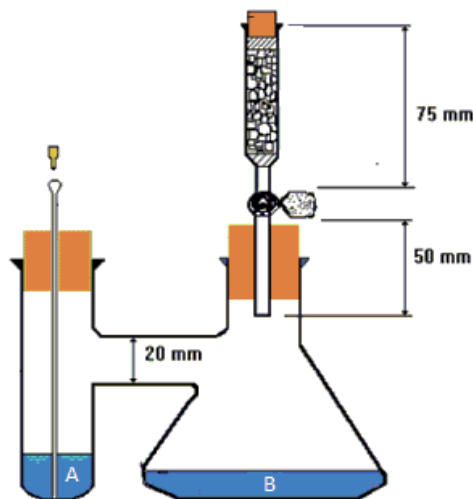
Os fungos são organismos que possuem função principal de decomposição de resíduos orgânicos, sendo denominados de quimiorganotróficos. Além disso, podem agir como agentes de controle biológico, devido à sua característica patogênica em relação a plantas e animais. Devido a essas características, os fungos podem ser utilizados para degradar substâncias recalcitrantes, derivados de petróleo, resíduos lignocelulósicos e, além disso, para a produção de enzimas.

Para a análise da biodegradação, a amostra é inoculada juntamente com o fungo e é avaliada a colonização e secreção de enzimas extracelulares. Uma das formas de verificar a biodegradação na amostra é a partir da sua perda de massa (MOREIRA, 2006; AMARAL, 2012; MENEZES, 2013).

#### 4.2.1.3 Respirometria

A respirometria, também conhecida como método de Bartha e Pramer, é uma técnica que mede a respiração de organismos ou microrganismos pela análise do consumo de oxigênio ou da produção de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). A respiração dos microrganismos pode ser utilizada como indicador da atividade biológica, sendo um método importante para avaliar a degradação de compostos presentes no meio em que se encontram (COSTA, 2009; TEIXEIRA, 2010).

O respirômetro é um sistema fechado com duas câmaras interligadas, conforme a Figura 3. Na câmara B são adicionados o solo e o material a ser degradado. Nesta câmara ocorre a biodegradação dos compostos orgânicos pelos microrganismos presentes no solo com conseqüente produção de gás carbônico, transferido para a câmara A, que se dissolve na solução de hidróxido de potássio. A quantificação do gás carbônico produzido é realizada regularmente pela retirada e titulação da solução de hidróxido de potássio com ácido clorídrico (MELLO et al., 2007).



**Figura 3.** Esquema representativo do respirômetro de Bartha. Na câmara A é adicionado KOH e na câmara B, o solo e o substrato a ser degradado.

Fonte: adaptado de MELLO et al., 2007.

Alves e Fechine (2011), estudaram a viabilidade da utilização do respirômetro de Bartha para avaliar a biodegradação do Poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) e do polietileno (PE). Comparando o branco ao respirômetro contendo PE, foi observada uma grande emissão de CO<sub>2</sub> no respirômetro contendo PHB. Assim, concluiu-se que a utilização do respirômetro de Bartha é um método eficaz para uma análise qualitativa e quantitativa de biodegradação de um polímero (ALVES; FECHINE, 2011).

Em sua pesquisa, Sapúlveda (2010) analisou a biodegradação de poliuretanos derivados de fontes renováveis utilizando duas espumas à base de lenhina e uma espuma comercial. Primeiramente, foram realizados testes em placas de petri para verificar o crescimento de *Aspergillus niger* na presença das espumas. Após a confirmação positiva, por análise visual e microscopia óptica, foram realizados testes de respirometria em meio líquido (caldo nutritivo) e meio sólido (solo), medindo a taxa de biodegradação em função da produção de CO<sub>2</sub>. Através dos resultados, foi possível verificar que todas as espumas sofreram biodegradação. Além disso, foi realizada uma comparação entre a biodegradação em solo com e sem o inóculo, e foi observado que a adição do fungo *Aspergillus niger* aumentou a biodegradação das amostras (SEPÚLVEDA, 2010).

#### 4.2.1.4 Atividade Desidrogenase

As desidrogenases do solo são enzimas oxirredutases e atuam como indicadores da atividade microbiana. A atividade desidrogenase é um processo de degradação oxidativa, onde ocorre transferência do oxigênio do substrato orgânico para o aceptor inorgânico. Um dos métodos mais utilizados para a análise da atividade desidrogenase é através do uso de um sal de tetrazólio. A amostra de solo juntamente com o substrato é incubada com cloreto de 2,3,5-trifeniltetrazólio (TTC), de cor amarela clara e relativamente solúvel em água. A redução desse sal, ilustrada na Figura 4, resulta em um composto de cor vermelha e insolúvel em água, o trifenilformazan (TPF), que é extraído com um solvente polar (etanol ou metanol). Após a extração, a concentração de TPF é determinada por espectrometria na região UV (CASIDA, 1977; WOLINSKA; STEPNIEWSKA, 2012; KUMAR; CHAUDHURI; MAITI, 2015).



## 5 METODOLOGIA

### 5.1 Materiais e Equipamentos

Amostras de poliuretano com polioliol de fonte renovável e diisocianato de difenilmetano Desmodur 44V20L da Bayer (Bioespuma®), cedidas pela empresa Khei®, polioliol formulado LRI 4006/T (Purcom.), diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) ISOPUR R 9617 (Purcom.), ácido clorídrico (HCl) P.A. (Vetec), hidróxido de potássio (KOH) em pó (Vetec), cloreto de bário hidratado ( $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) P.A. (Biotec), húmus obtido e caracterizado no Laboratório de Educação Ambiental e Ensino de Ciências, extratos enzimáticos dos fungos *Trametes sp.* e *Pleurotus ostreatus*, descrição no item 5.4.2.1, papel alumínio, veda rosca, acetato de sódio 50 mM (tampão), balança semi-analítica Shimadzu modelo BL320H, balança Núcleo modelo PR1000NW, balança de precisão Marte AS2000C, incubadora BOD, kitassato, funil de büchner, bomba à vácuo, papel filtro quantitativo Unifil faixa preta, incubadora shaker SOLAB SL222, estufa Odontobrás EL1.2, estufa Odontobrás EL1.3, erlenmeyers de 250 mL, bureta de 50 mL, béqueres de 100 mL, balão volumétrico de 1000 mL, balão volumétrico de 100 mL, placas de petri, pipetas graduadas de 10 mL, pipeta graduada de 5 mL.

### 5.2 Preparação da espuma sintética

Em um recipiente descartável de 200 mL foram adicionados 10 mL de diisocianato de difenilmetano (Boletim Técnico – Anexo 01) e 10 mL de polioliol formulado (Boletim Técnico – Anexo 02). Os dois componentes foram agitados manualmente utilizando uma haste de madeira. A agitação foi interrompida a partir do momento em que a mistura começou a expandir.

### 5.3 Caracterização das espumas com poliols alternativo e petroquímico

#### 5.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Utilizando o espectrofotômetro Varian modelo 640-IR, na região do infravermelho, foi realizada a caracterização da estrutura parcial dos poliuretanos. Os ensaios foram realizados utilizando resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , 64 scans e número de onda de 4000 a  $500\text{ cm}^{-1}$ , através da técnica de refletância total atenuada (ATR) com diamante.

#### 5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras de espuma foram cortadas, fixadas em suporte específico e submetidas à metalização com ouro, em câmara de vácuo, utilizando um equipamento Quanta Quorum modelo Q150R ES, para recobrimento de materiais não condutores. Em seguida as amostras foram analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss modelo EVO MA15, em condições de 20,0 kV e aumentos de 100, 200 e 500x, e fotografadas para avaliar a morfologia do material.

#### 5.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Cerca de 4 mg de amostra de espuma foram analisada em um aparelho Netzsch, modelo 200 F3 Maia, em cápsulas de alumínio e fluxo de nitrogênio  $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As amostras foram submetidas às seguintes condições: 1) aquecimento da temperatura ambiente até  $200^{\circ}\text{C}$ ; 2) resfriamento até  $-100^{\circ}\text{C}$ ; 3) aquecimento de  $-100^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ . Foram utilizadas taxas de aquecimento e resfriamento iguais a  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Esta programação foi repetida duas vezes e os dados térmicos foram avaliados a partir da segunda curva de aquecimento e resfriamento.



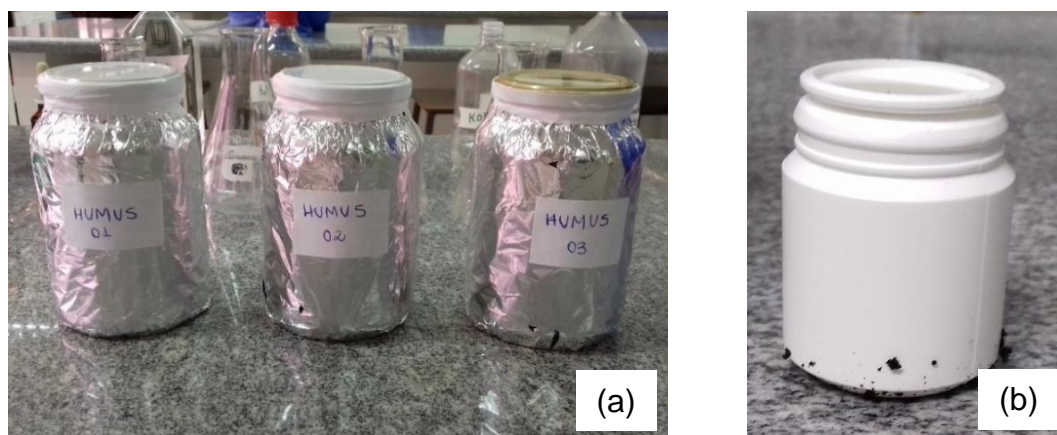
## 5.4 Análise de biodegradação

### 5.4.1 Respirometria

Foram construídos 18 respirômetros alternativos utilizando frascos de vidro de aproximadamente 600 mL com tampa de metal revestidos com papel alumínio, conforme Figura 5a. Foram analisadas amostras de espuma rígida de poliuretano convencional (poliol petroquímico) e de Bioespuma® (poliol de fonte renovável). O húmus utilizado, proveniente da vermicompostagem dos Resíduos Orgânicos Não Cozidos (RONC) do Restaurante Universitário – RU, da UTFPR Câmpus Curitiba, sede Ecoville, foi caracterizado por Nuernberg (2014).

Para o ensaio o húmus foi previamente umedecido até 60% da máxima capacidade de absorção de água (MCA), ou seja, cerca de 15,8 mL de água para 50 g de material.

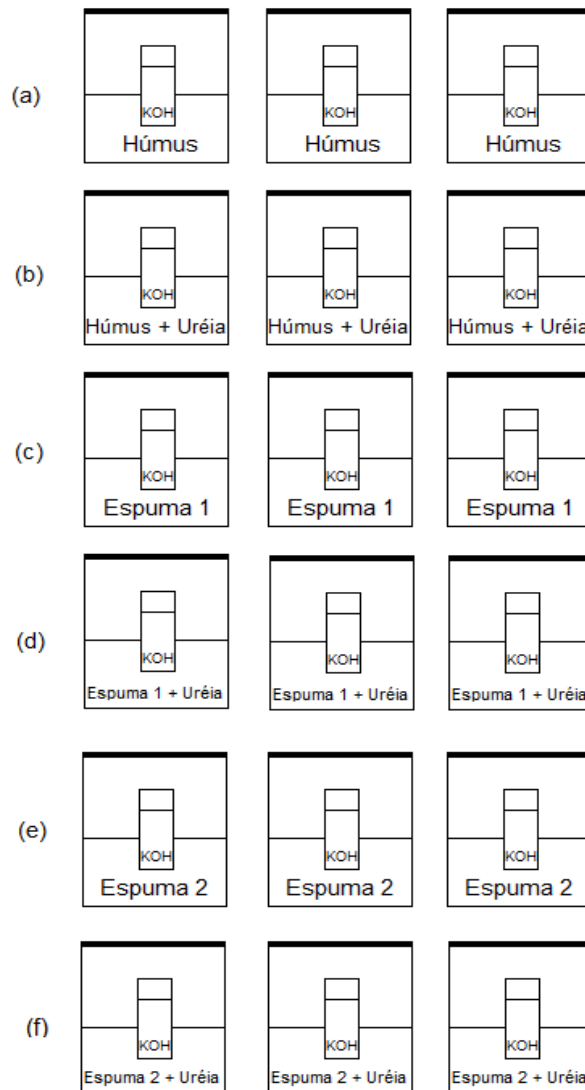
Além disso, foi adicionado a cada respirômetro um frasco interno de polipropileno com capacidade de 25 mL, para armazenamento do KOH (Figura 5b). A Bioespuma® foi moída, utilizando almofariz e pistilo, e a espuma convencional sintética cortada em pedaços retangulares de cerca de 1 cm de comprimento, 0,5 cm de largura e 0,1 mm de espessura.



**Figura 5. a) Respirômetros alternativos ao de Bartha e Pramer utilizados para a análise respirométrica; b) Frasco interno para armazenamento do KOH.**

**Fonte: o autor**

Em cada respirômetro foram adicionados 50 g de húmus e, no frasco interno, 20 mL de KOH  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  preparado previamente com água isenta de  $\text{CO}_2$  (água destilada fervida durante 30 minutos, transferida para frasco provido de tampa e resfriada à temperatura ambiente). Para o sistema (b), (d) e (f) foram utilizadas cerca de 0,1 g de uréia. Nos sistemas (c) e (d), (e) e (f) foram pesadas cerca de 1,0 g de espuma de PU biodegradável e espuma de PU convencional, respectivamente. As análises foram realizadas em triplicata e os ensaios foram efetuados seguindo o esquema da Figura 6.



**Figura 6. Esquema de montagem dos sistemas respirométricos para avaliar a biodegradação realizado em triplicata (a) húmus, (b) húmus e uréia, (c) Bioespuma<sup>®</sup>, (d) Bioespuma<sup>®</sup> e uréia, (e) espuma sintética e (f) espuma sintética e uréia.**

Fonte: o autor

Em seguida os sistemas foram vedados com fita veda rosca e incubados a temperatura de 28°C em uma incubadora BOD, por 30 dias, conforme a Figura 7.



**Figura 7. Respirômetros posicionados na Incubadora BOD a 28 °C.**

**Fonte: o autor**

Após decorrido o tempo de incubação, o volume do frasco interno, contendo KOH, foi transferido para um erlenmeyer de 250 mL. O frasco foi lavado duas vezes com 10 mL de água isenta de CO<sub>2</sub>, transferindo esse volume também para o erlenmeyer. Além disso, adicionou-se 2 mL de BaCl<sub>2</sub> e quatro gotas de fenolftaleína.

Para o branco, realizado em cada ensaio, foram utilizados 20 mL da solução de KOH 0,2 mol·L<sup>-1</sup> com 20 mL de água isenta de CO<sub>2</sub>, 2 mL de BaCl<sub>2</sub> (0,5 mol·L<sup>-1</sup>) e quatro gotas de fenolftaleína. A titulação foi realizada imediatamente com HCl 0,1 mol·L<sup>-1</sup>. Para quantificar o teor de CO<sub>2</sub> produzido foi utilizada a Equação (1).

$$\text{mg CO}_2 \text{ solo (resíduo)} = (A - B) \times 50 \times 0,044 \times f_{\text{HCl}} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde A é o volume gasto para titular o branco, B é o volume gasto para titular o KOH dos respiômetros, 50 é o fator para transformar equivalente em μmol de CO<sub>2</sub>,

0,044 é o fator para transformar  $\mu\text{mol}$  de  $\text{CO}_2$  em  $\text{mg}$  de  $\text{CO}_2$  e  $f_{\text{HCl}}$  é o fator de correção. A partir dos cálculos, foram construídos gráficos para avaliar a quantidade de  $\text{CO}_2$  produzida em função do tempo de incubação (MELLO et al., 2007; NBR 14283).

Através dessa configuração do experimento (Figura 6) foi possível analisar os dados estatisticamente, tanto através do teste T, quanto de um delineamento fatorial completo  $2^2$ , conforme Tabelas 1 e 2.

**Tabela 1. Acompanhamento da biodegradação de espumas pela análise respirométrica num estudo fatorial completo  $2^2$ : níveis dos fatores.**

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
Tipo de espuma	Bioespuma	Espuma Sintética
Uréia	sem	com

Fonte: o autor

**Tabela 2. Matriz do planejamento fatorial completo  $2^2$  (n=2;  $\alpha=0,05$ ).**

Ensaio/ níveis	Tipo de Espuma	Ureia	Resposta
1	-	+	CO <sub>2</sub> acumulado
2	+	+	
3	-	-	
4	-	-	
5	+	-	
6	+	-	
7	+	+	
8	-	+	

Fonte: o autor

Os resultados foram analisados estatisticamente, através do Software Statistica 13.2.

## 5.4.2 Degradação Enzimática

### 5.4.2.1 Preparação dos extratos enzimáticos

Os extratos foram preparados previamente, nos laboratórios de Biotecnologia e Microbiologia. Em erlenmeyers de 250 mL foram adicionados glicose 10 g.L<sup>-1</sup>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 3 g.L<sup>-1</sup>, peptona 0,5%, casca de arroz 1%, 3 ml de MnSO<sub>4</sub> (1 mM), 3 ml de CuSO<sub>4</sub> (1 mM), 3 ml de FeSO<sub>4</sub> (1 mM), e P.U 0,5% para 75 ml de solução final.

Para a inoculação dos fungos foram removidos 4 plugs com a ajuda de tubos de ensaio esterilizados das extremidades das placas de ágar batata dextrose de *Pleurotus ostreatus* e *Trametes sp.* com cerca de 10 mm de diâmetro. As placas passaram 7 dias em estufa a 28°C para seu crescimento. Em seguida, os plugs foram transferidos para os erlenmeyers com o meio de cultura autoclavado com o micélio para cima com o auxílio de um palito e foram levados à estufa, por 11 dias, a 28°C. Após o tempo de crescimento, o conteúdo dos erlenmeyers foi filtrado com filtro de papel qualitativo Whatman 14 µm e o filtrado foi congelado, até sua utilização.

### 5.4.2.2 Ensaio de biodegradação

Foram pesados cerca de 0,2 g de amostra de Bioespuma<sup>®</sup> moída, em erlenmeyers de 125 mL, conforme as Tabelas 3 e 4. Foram realizados ensaios utilizando extratos dos fungos *Pleurotus ostreatus* (PL) e *Trametes sp.* (TR). Também foi utilizado acetato de sódio 50 mM como tampão para manter o pH ideal para as enzimas.

Foram realizados dois ensaios: um estático, sem qualquer agitação, incubadas em BOD à 28 °C e outro com agitação, por quatro dias a 28 °C, utilizando incubadora Shaker. As quantidades utilizadas para cada ensaio foram as mesmas e estão expostas na Tabela 5. Após a incubação, as amostras foram filtradas a vácuo, secas em estufa a 60 °C por duas horas e pesadas em balança analítica. A perda de

massa foi calculada através da diferença entre a massa do papel filtro vazio e do papel contendo espuma.

**Tabela 3. Massas de Bioespuma<sup>®</sup> pesadas para o teste estático.**

Erlenmeyer	Bioespuma <sup>®</sup> (g)	Erlenmeyer	Bioespuma <sup>®</sup> (g)
1	0,200	7	0,203
2	0,204	8	0,205
3	0,203	9	0,202
4	0,208	10	0,205
5	0,201	11	0,200
6	0,200	12	0,208

Fonte: o autor

**Tabela 4. Massa de Bioespuma<sup>®</sup> pesadas para o teste utilizando Shaker.**

Erlenmeyer	Bioespuma <sup>®</sup> (g)	Erlenmeyer	Bioespuma <sup>®</sup> (g)
1	0,206	6	0,209
2	0,206	7	0,203
3	0,207	8	0,202
4	0,209	9	0,203
5	0,200	10	0,209

Fonte: o autor

**Tabela 5. Quantidades de água, extrato de *Trametes sp.* (TR), extrato de *Pleurotus ostreatus* (PL) e acetato de sódio (tampão) adicionadas aos erlenmeyers com amostras de espuma para os ensaios estático e com agitação, à 28 °C.**

Erlenmeyer	Água (mL)	TR (mL)	PL (mL)	Tampão (mL)
1*	20	-	-	-
2*	20	-	-	-
3	-	15	-	5
4	-	15	-	5
5	5	15	-	-
6	5	15	-	-
7	5	-	15	-
8	5	-	15	-
9	-	-	15	5
10	-	-	15	5

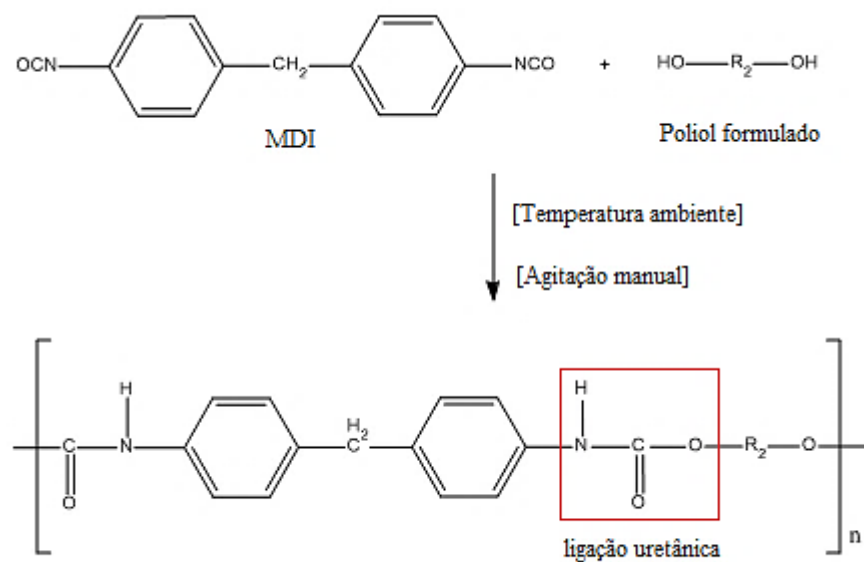
(\*)No ensaio estático, foram utilizados dois controles a mais (3 e 4), na mesma proporção

Fonte: o autor

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Reação de obtenção do poliuretano com polioliol de fonte petroquímica

A espuma rígida sintética de poliuretano foi preparada em uma única etapa, utilizando o método de polimerização em massa, conforme reação apresentada na Figura 8. A reação de polimerização foi rápida e exotérmica e a característica do produto final foi rígido e de coloração amarelada.



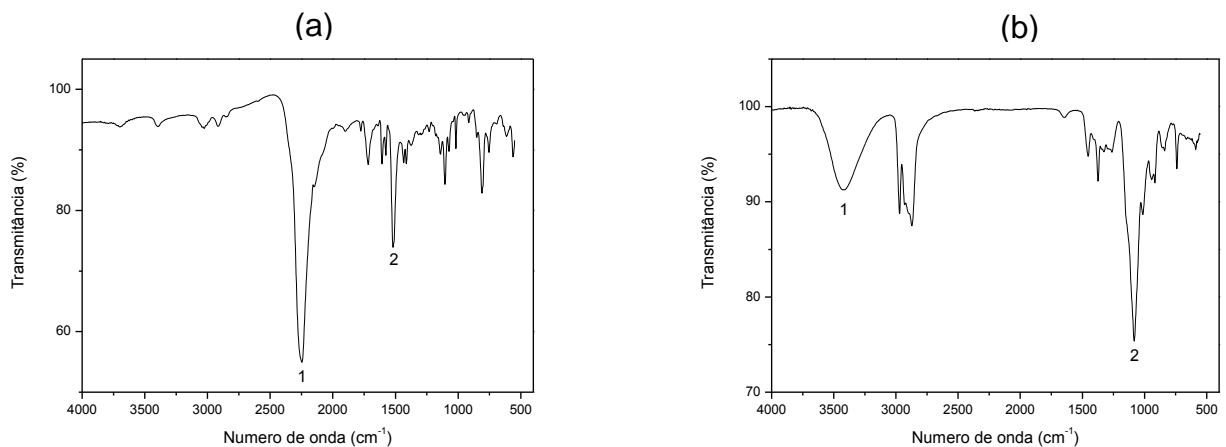
**Figura 8. Reação de polimerização para obtenção da espuma de poliuretano a partir de diisocianato de difenilmetano (MDI) e do polioliol formulado.**

Fonte: o autor

## 6.2 Caracterização das espumas

### 6.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 9 apresenta os espectros na região do infravermelho dos reagentes utilizados para obtenção do poliuretano com polioli petroquímico.



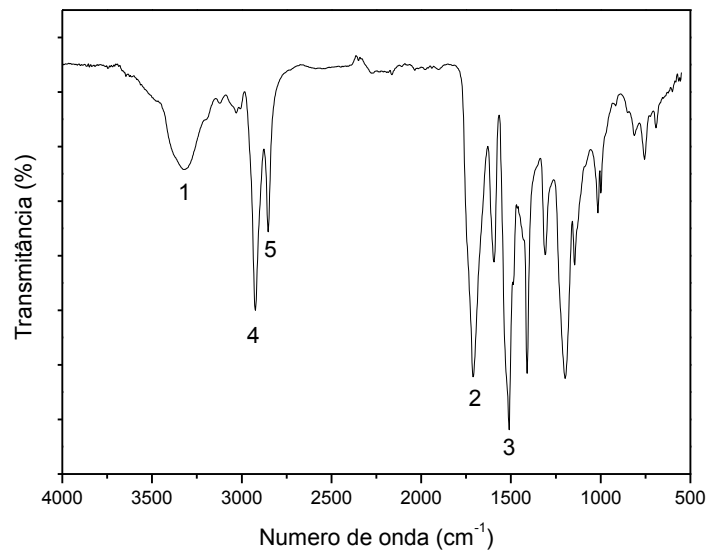
**Figura 9. Espectros obtidos por infravermelho com transformadas de Fourier para os reagentes (a) diisocianato de difenilmetano (MDI) e (b) polioli formulado**

**Fonte: o autor**

A caracterização dos reagentes revelou, para o espectro correspondente ao diisocianato de difenilmetano (Figura 9a), a presença de uma banda característica em  $2255\text{ cm}^{-1}$  (1), referente ao grupamento NCO e em  $1521\text{ cm}^{-1}$  (2) referente à ligação C=C do anel aromático. Já o espectro do polioli formulado (Figura 9b) apresentou a banda característica em  $3427\text{ cm}^{-1}$  relativa à ligação OH e uma banda em  $1082\text{ cm}^{-1}$  (2) referente à ligação C-O-C do grupo éter, possivelmente devido ao polioli utilizado ser um polioli-poliéter, muito comum na preparação de espumas rígidas.

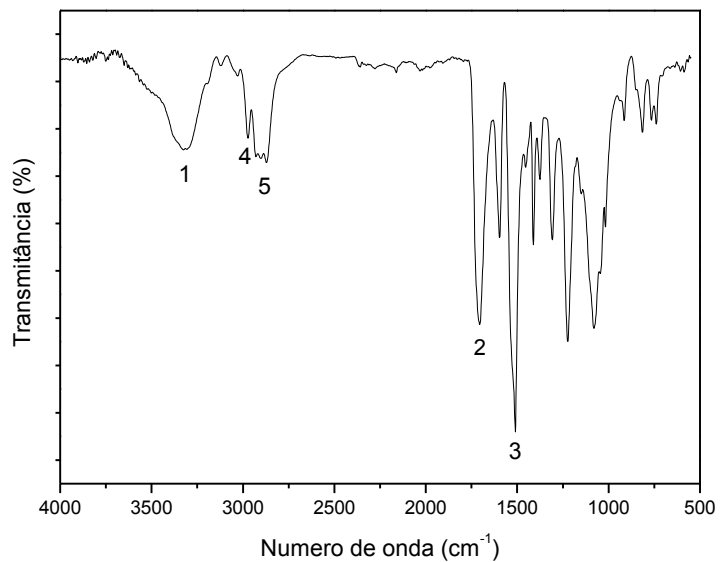
As Figuras 10 e 11 mostram os espectros das espumas de poliuretano com polioli petroquímico e renovável, respectivamente.





**Figura 10. Espectro obtido por infravermelho com transformada de Fourier da espuma de poliuretano rígida com poliál renovável.**

Fonte: o autor



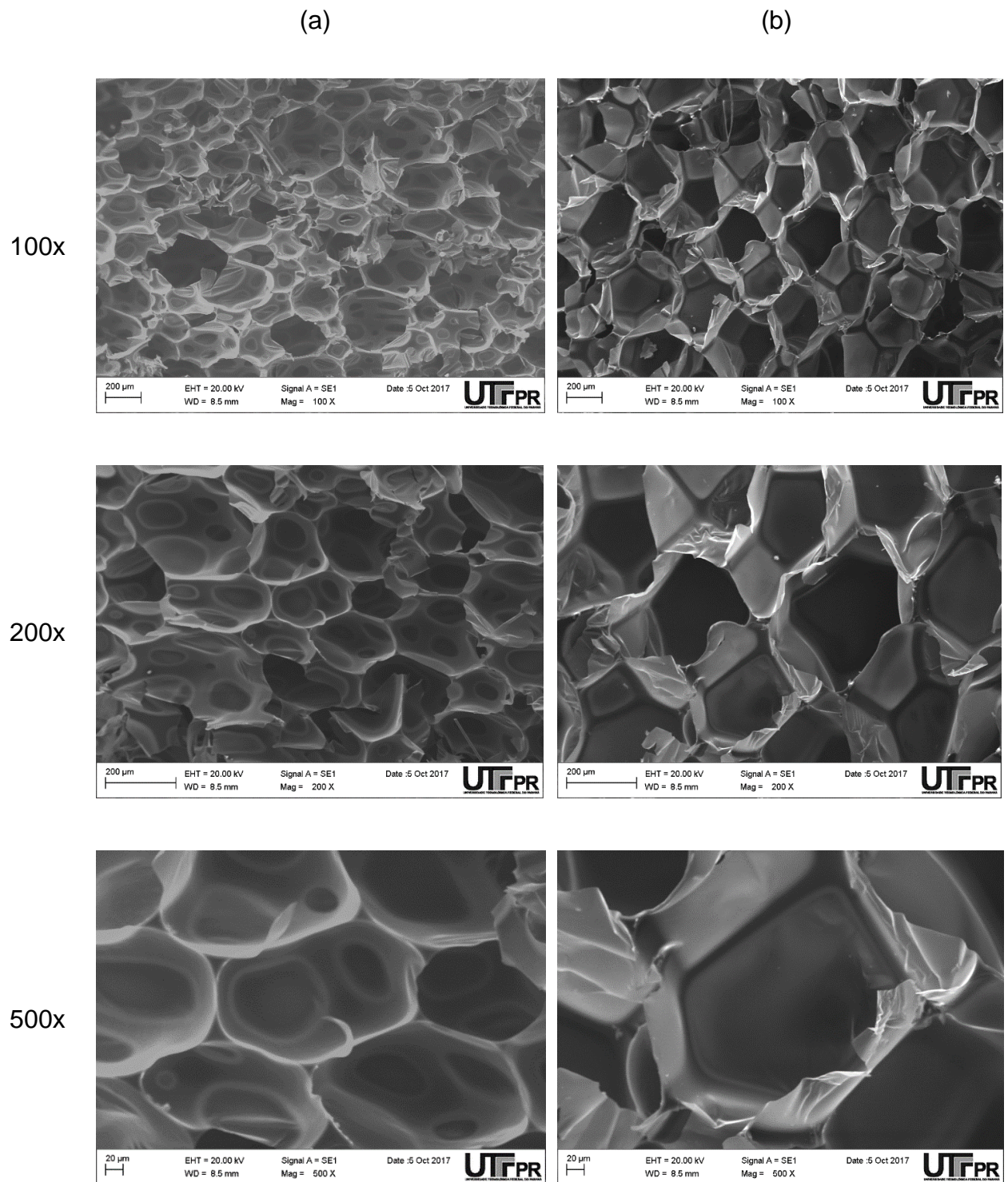
**Figura 11. Espectro obtido por infravermelho com transformada de Fourier da espuma de poliuretano rígida com poliál petroquímico**

Fonte: o autor

Foi possível observar bandas características dos poliuretanos em  $3300\text{ cm}^{-1}$  (1) e  $1500\text{ cm}^{-1}$  (3) que representam o estiramento da ligação N-H e, em  $1700\text{ cm}^{-1}$  (2) que indica o grupamento C=O presente na ligação uretânica. Também foi possível identificar as bandas em  $2920\text{ cm}^{-1}$  (4) e  $2850\text{ cm}^{-1}$  (5) referentes ao estiramento C-H do grupo alquila. A ausência da banda em  $2300\text{ cm}^{-1}$ , que representa o grupamento NCO do isocianato, indica que a reação de polimerização foi completa. Os valores mostrados estão de acordo com dados já apresentados na literatura (BARBOSA, 2007; KLOSS, 2007; ESCÓCIO et al, 2011; FIORIO, 2011; XAVIER et al, 2012; CLEMENTE et al, 2014).

### 6.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

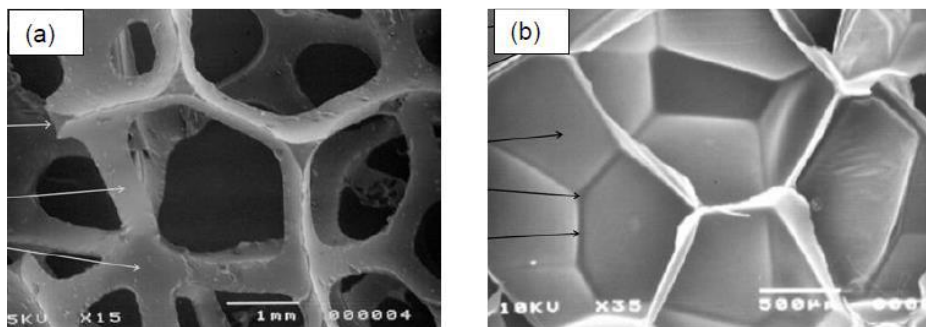
A Figura 12 apresenta as fotomicrografias obtidas para as espumas de poliuretano e indicam a estrutura celular dos materiais examinados.



**Figura 12. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de (a) Bioespuma® e (b) espuma sintética antes do estudo da biodegradação.**

Fonte: o autor

De acordo com a literatura, as espumas podem conter células abertas, em geral para espumas mais flexíveis (Figura 13a), quando as paredes de suas células são rompidas permitindo sua interligação por meio de poros, ou células fechadas, para espumas rígidas (Figura 13b), quando não há comunicação entre as células e o gás formado para expansão fica aprisionado em seu interior. No caso das amostras analisadas, tem-se a presença dos ambos os tipos de células, sendo as fechadas e com o gás aprisionado mais evidentes na Bioespuma® (VERONESE, 2009).



**Figura 13. Micrografias de espumas de poliuretano de (a) células abertas e (b) células fechadas.**

**Fonte: VERONESE, 2009**

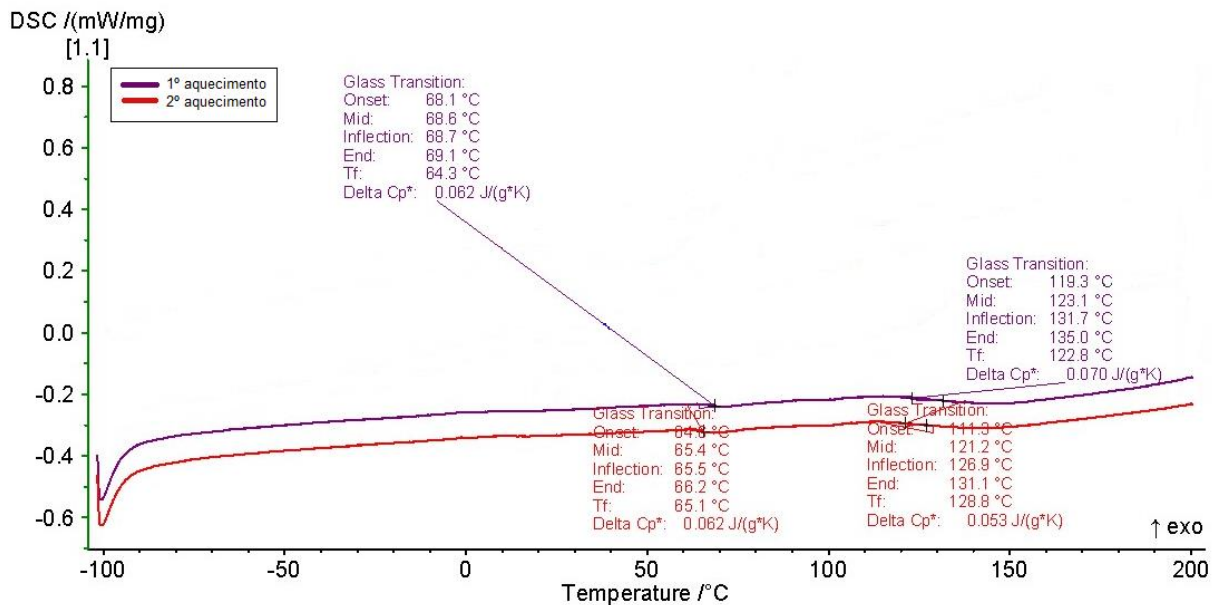
Através das imagens de MEV também foi possível observar que a espuma rígida sintética possui células mais organizadas, de tamanhos regulares e paredes finas alongadas na direção de crescimento da espuma. Já a Bioespuma® possui células com estrutura menos uniformes e não tão alongadas, ou seja, poros com diferentes tamanhos.

### 6.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica baseada nas variações de entalpia de uma determinada amostra, monitorada com relação a um material de referência termicamente inerte. Esta técnica permite estudar mudanças físicas ou

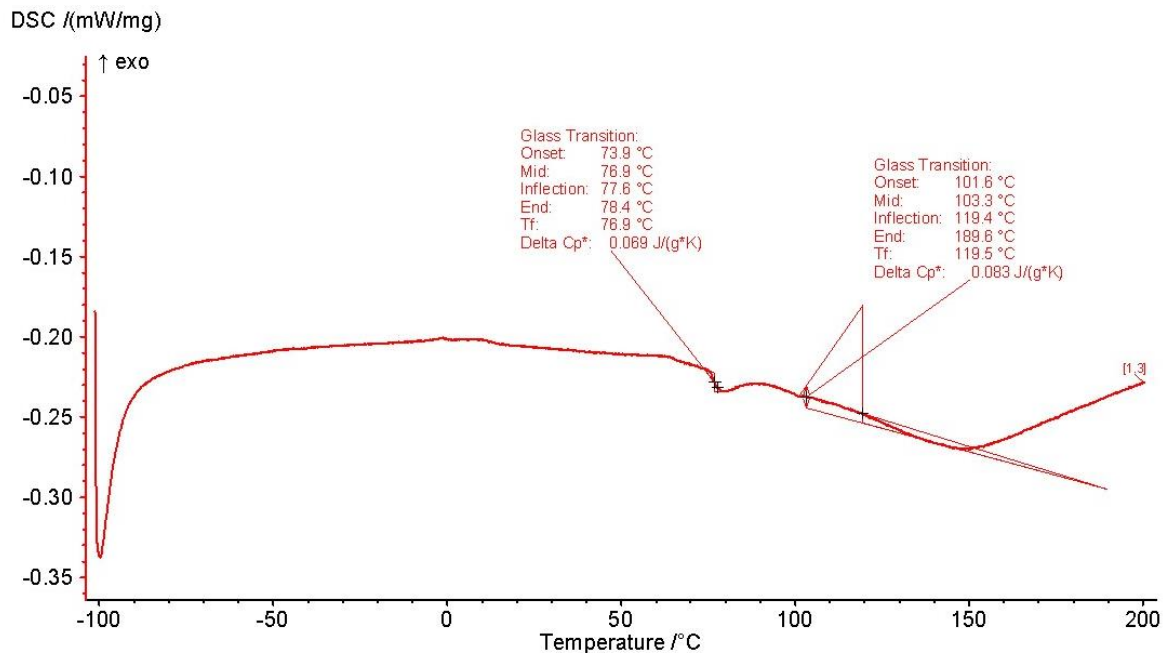
químicas de um sistema e a temperatura onde ocorrem essas mudanças pode ser determinada (SERVES, 2007; DENARI, 2012).

As Figuras 14 e 15 mostram curvas de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos respectivos materiais, caracterizando-os como amorfos. Neste caso, o grau de reticulação presente nas espumas rígidas dificulta a organização e a interação das cadeias, fato este que impede a formação de regiões cristalinas.



**Figura 14. Termogramas obtidos por calorimetria exploratória diferencial para a Bioespuma®.**

Fonte: o autor



**Figura 15.** Termograma obtido por calorimetria exploratória diferencial para a espuma sintética.

**Fonte:** o autor

Segundo a literatura, a temperatura de Tg no valor de aproximadamente 70°C refere-se ao segmento flexível da espuma, ou seja, o polioli e a Tg entre 90 – 130°C refere-se ao segmento rígido, do isocianato e das ligações uretânicas (FIORIO, 2011).

**Tabela 6.** Resultados de DSC (valores médios da Tg) para as espumas de poliuretano estudadas.

Amostras	1º aquecimento		2º aquecimento	
	Tg (°C)	Tg (°C)	Tg (°C)	Tg (°C)
<b>Espuma – polioli petroquímico</b>	*	*	76,9	103,3
<b>Espuma – polioli renovável</b>	68,6	123,1	65,4	121,1

(\*) não foi claramente determinada no 1º aquecimento

**Fonte:** o autor

De acordo com a Tabela 6, verifica-se que a Tg do segmento flexível na espuma em que se utiliza o polioli renovável foi menor do que a amostra com polioli petroquímico, caracterizando, possivelmente, este polioli como sendo de maior massa

molecular, fato que promove uma maior distância entre as ligações uretânicas e maior mobilidade das cadeias, esta questão também foi observada na pesquisa desenvolvida por Serves, 2007 (SERVES, 2007). Já a Tg referente ao segmento rígido foi maior para a espuma de polioliol renovável o que pode estar correlacionado com a maior funcionalidade polioliol (no caso dos óleos vegetais apresentam composição química com diferentes porcentagens de uma série de ácidos graxos), fato observado também por Monteavaro e colaboradores (2005) na preparação de poliuretanos utilizando esta classe de polióis, ou seja, quanto maior a funcionalidade e versatilidade dos polióis, maior o valor da Tg e da densidade de reticulação da cadeia do polímero preparado (MONTEAVARO et al., 2005).

### **6.3 Análise de Biodegradação**

#### **6.3.1 Respirometria**

Inicialmente as amostras foram incubadas durante 30 dias, porém, foi observada saturação na quantidade de CO<sub>2</sub> em todos os respirômetros. Dessa maneira, utilizando os mesmos sistemas preparados anteriormente, diminuiu-se o tempo de medida para 14 dias. Considerando que a saturação permaneceu na maioria dos respirômetros, reduziu-se novamente o tempo de medida para cada 7 dias durante 93 dias.

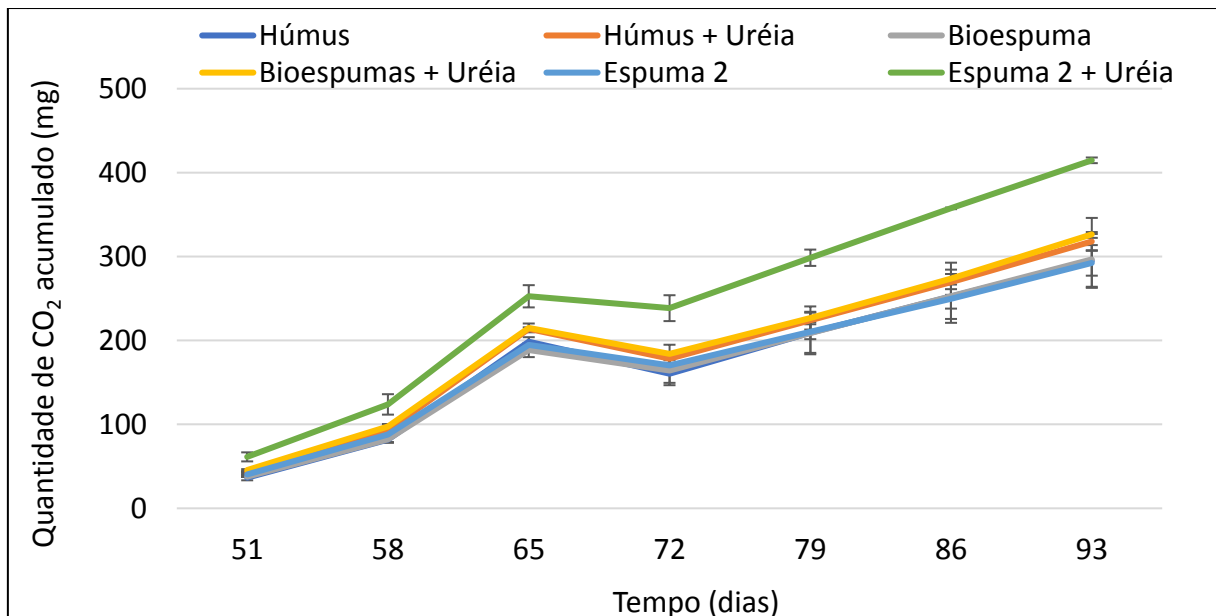
A Tabela 7 mostra a quantidade média de CO<sub>2</sub> acumulada calculada nos respirômetros durante a incubação, ou seja, as médias dos dois valores mais próximos entre as triplicatas.

**Tabela 7. Quantidade média calculada de CO<sub>2</sub> acumulado nos respirômetros alternativos com o tempo.**

Dias	Húmus	Húmus + Uréia	Bioespuma	Bioespuma + Uréia	Espuma 2	Espuma 2 + Uréia
30	valores de CO <sub>2</sub> não quantificados – saturação dos sistemas					
44	valores de CO <sub>2</sub> não quantificados – saturação dos sistemas					
51	36,54	43,12	37,73	45,63	40,40	61,31
58	81,95	92,95	82,17	97,36	87,77	123,82
65	123,38	213,72	188,56	214,97	194,88	252,65
72	160,36	178,49	164,11	184,20	170,32	238,49
79	209,17	224,07	208,85	226,77	210,40	298,57
86	252,42	269,66	252,69	273,52	249,54	357,42
93	294,78	317,94	296,58	326,41	292,37	414,64

Fonte: o autor

A partir destes dados foi possível a construção de um gráfico correlacionando a quantidade CO<sub>2</sub> acumulada com o tempo, como mostra a Figura 16.



**Figura 16. Quantidade de CO<sub>2</sub> acumulada na análise respirométrica das amostras com seus respectivos Desvios Padrão.**

Fonte: o autor



Com o intuito de confirmar os resultados obtidos na Figura 16, foi realizada uma análise estatística, através do Software Statistica 13.2. Para verificar se houve uma diferença significativa entre as amostras foi realizado o Teste T e, para averiguar quais foram os fatores que influenciaram na respirometria, foi realizada a análise de variância (ANOVA).

Os valores finais acumulados da respirometria, analisados pelo Teste T, mostraram que houve diferença significativa entre o resultado obtido na amostra contendo espuma sintética (espuma 2) com adição de uréia e todas as demais ( $\alpha = 0,05$ ). Fazendo uma comparação entre as outras amostras, não foi observada diferença estatística significativa. Esse resultado comprova a diferença visual observada na Figura 16, onde a amostra contendo a espuma sintética adicionada de uréia (linha verde) se mostra mais afastada das demais.

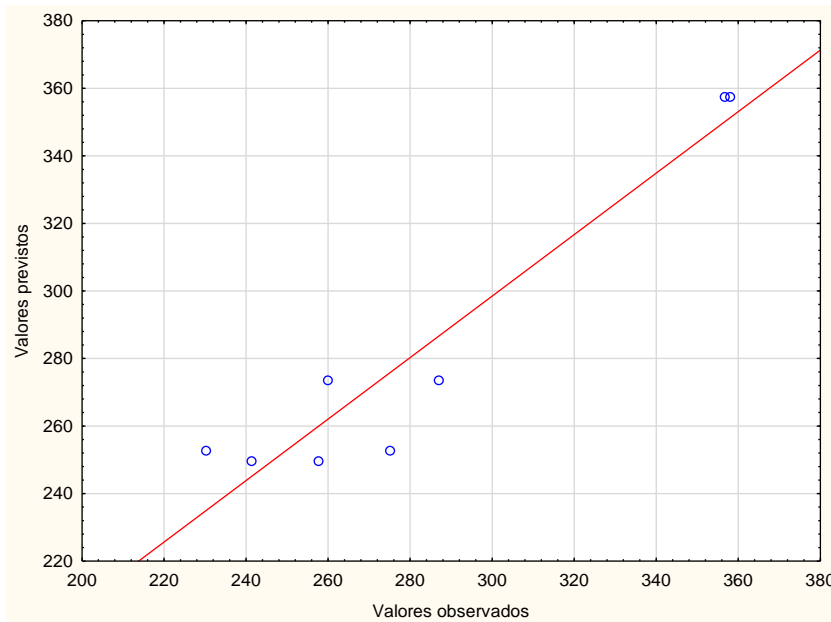
O resultado da análise de variância (ANOVA), mostrado na Tabela 8, indica que os fatores: tipo de espuma, presença ou não de uréia e sua interação influenciaram no resultado da respirometria ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 8. Análise de variância dos efeitos dos fatores sobre respirometria das amostras ( $\alpha < 0,05$ ).**

Fatores	Soma dos Quadrados	Grau de Liberdade	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
(1)Espuma(L)	3260,12	1	3260,116	8,65950	0,042275
(2)Uréia(L)	8284,23	1	8284,234	22,00453	0,009371
1L de 2L	3789,18	1	3789,178	10,06479	0,033777
Erro	1505,91	4	376,479		
Total Soma Quadrados	16839,44	7			

**Fonte: o autor**

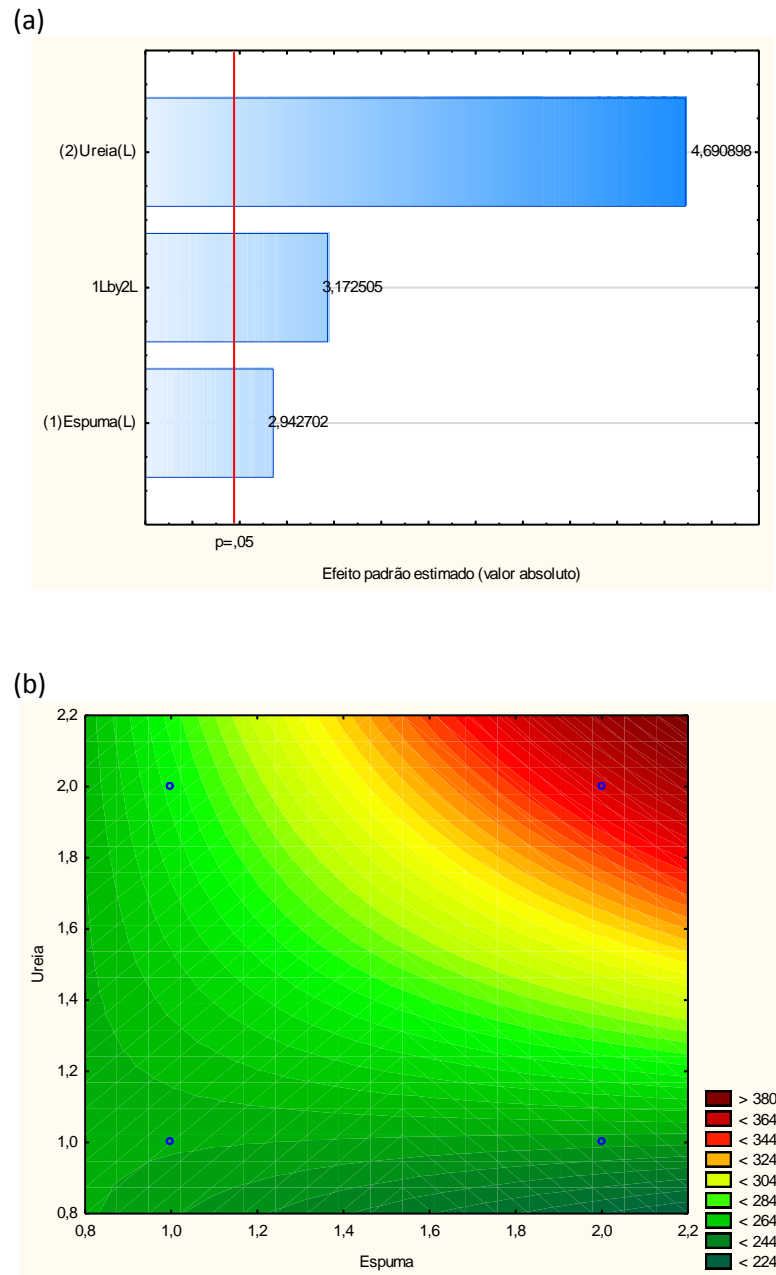
O gráfico da Figura 17 mostra que houve correlação entre o modelo matemático do teste e os dados obtidos. Isso indica que o modelo calculado possui boa qualidade de ajuste, prevendo corretamente os dados e não se distanciando de maneira significativa da reta de identidade.



**Figura 17. Gráfico dos valores observados e dos valores previstos considerando a respirometria das amostras.**

**Fonte: o autor**

A Figura 18 representa o diagrama de Pareto (a) e o gráfico de superfície de resposta (b) e mostra que a adição de uréia foi o efeito que mais influenciou positivamente nos resultados de respiração dos microrganismos, seguido da interação entre os fatores e, finalmente, do tipo de espuma.



**Figura 18. (a) Diagrama de Pareto e (b) Superfície de Resposta indicando o efeito dos fatores na Respirometria ( $\alpha=0,05$ ).**

Fonte: o autor

Comparando os resultados mostrados na Tabela 7 e na Figura 16 foi possível observar que, para todas as amostras, a adição de uréia favoreceu a produção de  $\text{CO}_2$  pelos microrganismos na respirometria, fato comprovado pela análise estatística da Figura 18.

Outra questão interessante foi que, após os 30 dias de incubação, foi observado desenvolvimento de fungos em alguns respirômetros, provavelmente já incorporados previamente no húmus, como mostra a Figura 19. Esse resultado é positivo, pois podem indicar que ambas as espumas não apresentam toxicidade para os microrganismos.



**Figura 19. Formação de fungos observada na amostra contendo a espuma sintética.**

**Fonte: o autor**

Dessa forma se torna interessante, como sugestão de análise futura, uma caracterização mais completa do húmus (pH, teor de umidade, porcentagem de matéria orgânica, percentual de carbono total e percentual de nitrogênio total) antes e após a biodegradação.

A partir dos resultados obtidos pela técnica de respirometria, verificou-se a biodegradação dos materiais através da evolução de  $\text{CO}_2$  e que a adição de uréia favorece a respiração dos microrganismos, aumentando a produção de  $\text{CO}_2$ .

Comparando os dois tipos de espuma, o respirômetro contendo a espuma sintética, derivada de poliol petroquímico, obteve maior produção de  $\text{CO}_2$ , o que não era esperado. Este resultado já foi observado por Amaral et al., 2012, onde a evolução do  $\text{CO}_2$  durante os primeiros 45 dias de ensaio foi muito semelhante para as amostras de espumas com poliol petroquímico, chamada espuma comercial, com as espumas à base de lignina, sendo que, em alguns pontos os valores foram até um pouco mais

altos para a espuma comercial. No entanto, após este período e com a adição do fungo *A. niger*, a espuma com lignina apresentou maior biodegradação, pois, nesta amostra as ligações éter e uretano prevalecem em contato com lignina dispersa.

Do ponto de vista químico, a lignina pode ser descrita como um material composto de carbono, hidrogênio e oxigênio em diferentes proporções e unidades de fenilpropano ligadas covalentemente por vários tipos de éter e ligações carbono-carbono. O ataque microbiano pode, neste caso, quebrar as ligações uretânicas e as ligações de éter gerando álcool e derivados de amina (AMARAL et al., 2012).

No caso das amostras em questão, pode-se sugerir que as estruturas de ambas as espumas, a presença de umidade no meio e a abertura das células (apresentada no item 6.2.2), permitem que o material fique mais exposto ao ataque dos microrganismos as ligações C-O-C (éter) e N-H (uretano). E ainda, no caso da espuma sintética, esta foi adicionada aos respirômetros em pedaços retangulares, fato que pode ter auxiliado no suporte de crescimento dos fungos.

Outra questão é que, como não se tem acesso à composição exata do políol renovável, no óleo de mamona, por exemplo, alguns ácidos, presentes na sua composição tornam a degradação mais difícil em comparação ao óleo de soja. A pesquisa de Gomes, 2008, relata nas análises de biodegradação do biodiesel de soja, que os compostos com maior número de ligações insaturadas (linolenato, linoleato e oleato) foram os que obtiveram um maior coeficiente de biodegradação, levando menos tempo para serem degradados (GOMES, 2008).

A partir do momento que o acesso dos microrganismos fique mais restrito na estrutura do polímero sintético, espera-se que a biodegradação da espuma de fonte renovável se destaque, neste caso, será necessário um maior tempo de ensaio.

Em relação a presença da uréia, os resultados obtidos já eram esperados, visto que a multiplicação bacteriana necessita de nutrientes como carbono, oxigênio, nitrogênio, sendo o último essencial para formação de aminoácidos e proteínas. Porém, apenas uma pequena fração desse elemento fica disponível na forma mineral, sendo necessária a adição de uréia como fonte de nitrogênio para promover uma correção na relação C:N (MACHADO et al., 2012; SANTIAGO et al., 2013). Esse fator também foi observado na pesquisa de Oliveira e Lemos (2005), que estudaram as condições de biodegradação de um solo contaminado por petróleo utilizando fungos filamentosos. Os resultados mostraram que a adição de uréia e extrato de levedura,

favoreceram a biorremediação dos solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo (OLIVEIRA; LEMOS, 2005).

### 6.3.2 Degradação Enzimática

As Tabelas 9 e 10 apresentam os resultados da degradação enzimática, analisada através da perda de massa da Bioespuma<sup>®</sup>, utilizando os extratos dos fungos *Trametes sp.* e *Pleurotus ostreatus*.

**Tabela 9. Perda de massa da Bioespuma<sup>®</sup>, após 23 dias, das amostras controle e dos meios enzimáticos, *Trametes sp.* com tampão (TR + T), *Trametes sp.* (TR), *Pleurotus ostreatus* (PL) e *Pleurotus ostreatus* com tampão (PL + T) no ensaio estático. Fonte: o autor**

Amostras	Espuma (g)	Perda de Massa (g)
1	0,195	0,005
5 (TR + T)	0,178	0,023
7 (TR)	0,179	0,024
9 (PL)	0,185	0,017
11 (PL + T)	0,185	0,015

Fonte: o autor

**Tabela 10. Perda de massa da Bioespuma<sup>®</sup>, após 8 dias, das amostras controle e dos meios enzimáticos, *Trametes sp.* (TR), *Trametes sp.* com tampão (TR + T), *Pleurotus ostreatus* (PL) e *Pleurotus ostreatus* com tampão (PL + T) no ensaio com agitação. Fonte: o autor**

Amostras	Espuma (g)	Perda de Massa (g)
2	0,192	0,014
4 (TR)	0,194	0,015
6 (TR + T)	0,200	0,009
8 (PL)	0,183	0,019
10 (PL + T)	0,191	0,018

Fonte: o autor

Foi possível observar que houve perda de massa em todas as amostras. No ensaio estático, o extrato enzimático provindo do fungo *Trametes sp.* foi mais efetivo em degradar a Bioespuma<sup>®</sup>. Já no ensaio com agitação, houve maior perda de massa nas amostras contendo extrato enzimático de *Pleurotus ostreatus*.

Uma comparação entre os dois ensaios fica limitada, devido a diferença de tempo de incubação entre ambos. Dessa maneira se torna necessário um novo estudo, comparando os dois meios enzimáticos bem como os tipos de espumas (Bioespuma<sup>®</sup> e espuma sintética), o que não foi possível neste trabalho devido à falta de tempo hábil.

Apesar das limitações, o método se mostrou promissor como metodologia para análise de degradação da Bioespuma<sup>®</sup> através da análise de perda de massa. Em estudos futuros, será verificada a possibilidade de realizar uma análise do conteúdo do extrato enzimático para caracterizar as enzimas e correlacionar a degradação (se houver) da Bioespuma<sup>®</sup> e da espuma sintética com uma enzima específica.

Produtos provenientes de fontes não-renováveis têm-se tornado um problema devido ao descarte inapropriado e seu respectivo impacto ambiental, ocasionado pelo longo tempo de degradação desses materiais. Dessa forma, a pesquisa por produtos obtidos a partir de fontes renováveis e biodegradáveis se torna de grande importância, bem como os estudos referentes à sua biodegradação.

## 7 CONCLUSÃO

Através da análise dos espectros na região do infravermelho (FTIR) foi possível identificar a obtenção das espumas de poliuretano pela presença das bandas características deste polímero.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que a Bioespuma<sup>®</sup> possui células com morfologia esférica e de tamanhos irregulares, enquanto a espuma sintética possui células mais organizadas e de tamanhos regulares, fatores que influenciam na tendência da espuma à biodegradação.

Os termogramas obtidos por calorimetria exploratória diferencial (DSC) apresentaram perfil semelhante para ambas às espumas, ou seja, com a presença das temperaturas de transição vítrea (T<sub>g</sub>) dos diferentes segmentos (rígido e flexível).

A respirometria se mostrou como uma metodologia interessante e foi verificada a biodegradação dos materiais pela produção de CO<sub>2</sub>, e aumento dessa produção influenciada pela adição de uréia. O respirômetro contendo a espuma sintética mostrou maior produção de CO<sub>2</sub> e, conseqüentemente, maior degradação do que a Bioespuma<sup>®</sup>. Este resultado não era esperado tornando-se necessário a repetição dos ensaios e um maior tempo de incubação.

A análise por meio enzimático se mostrou promissora como metodologia para quantificar a biodegradação, utilizando como base a perda de massa das amostras. Para o ensaio estático, o meio enzimático proveniente do fungo *Trametes sp.* se mostrou mais eficaz na degradação da Bioespuma<sup>®</sup>, em 23 dias. Já no ensaio com agitação, o extrato enzimático de *Pleurotus ostreatus* foi mais eficiente na degradação da espuma, em 8 dias.

A avaliação da biodegradação da Bioespuma<sup>®</sup>, sintetizada com polioliol de fonte renovável e da espuma sintética, proveniente de polioliol petroquímico, através das técnicas utilizadas foi de grande importância e estudos mais detalhados destas deverão ser realizados em trabalhos futuros.



## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Novos ensaios de respirometria em maior período de incubação;
- Novos ensaios utilizando meios enzimáticos em maior período de incubação.
  - ❖ Fazer um estudo comparativo entre os ensaios estático e com agitação em um mesmo tempo de incubação;
  - ❖ Comparar amostras de Bioespuma<sup>®</sup> e espuma sintética nos diferentes meios enzimáticos;
  - ❖ Em caso positivo de biodegradação, realizar a caracterização dos extratos enzimáticos, correlacionando-a com uma ou mais enzimas específicas.
- Caracterização mais completa do húmus antes e após a biodegradação (pH, teor de umidade, porcentagem de matéria orgânica, percentual de carbono total e percentual de nitrogênio total).

## REFERÊNCIAS

ALVES, D. A.; FECHINE, G. J. M. Utilização do respirômetro de Bartha como ferramenta para análise da biodegradabilidade de polímeros. Universidade Presbiteriana Mackenzie. **VII Jornada de Iniciação Científica**, 2011.

AMARAL, J. S.; SEPÚLVEDA, M.; CATETO, C. A.; FERNANDES, I. P.; RODRIGUES, A. E.; BELGACEM, M. N.; BARREIRO, M. F. Fungal degradation of lignina-based rigid polyurethane foams. **Polymer degradation and Stability**, v. 97, p. 2069-2076, 2012.

ASHIDA, K. Polyurethane and Related Foams: Chemistry and Technology. Taylor e Francis Group, Boca Raton, FL, USA, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14283: Resíduos em solos – Determinação da biodegradação pelo método respirométrico. Rio de Janeiro, 1999.

BARBOSA. L.C.A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Editora UFV. Viçosa, 2007.

BAYER, O. Patent 728981, Deutsches Patentamt, 1937.

BRAMBILLA, V. C. Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e degradação de compósitos de poli(ácido láctico)/buriti. 2013, 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do sul, 2013.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, p. 127-139, 2011.

BRYŚKIEWICZ, A.; ZIELENIEWSKA, M.; PRZYJEMSKA, K.; CHOJNACKI, P.; RYSZKOWSKA, J. Modification of Flexible Polyurethane Foams by the Addition of Natural Origin Fillers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 137, p.32-40, 2016.

CANAUD, C. Tecnologia do Poliuretano. Dossiê Técnico. Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <http://www.respostatecnica.org.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MTM3>. Acesso em 11 de maio de 2017.

CARDOSO, G. T.; NETO, S. C.; VECCHIA, F. Rigid foam polyurethane (PU) derived from castor oil (*Ricinus communis*) for thermal insulation in roof systems. **Frontiers of Architectural Research**, v. 01, p. 348-356, 2012.

CARVALHO, C. A. Avaliação da Reciclagem de Poliuretano como Carga no Processo de Injeção. Dissertação, Universidade da Região de Joinville, 2008.

CASIDA, L. E. Microbial Metabolic Activity in Soil as Measured by Dehydrogenase Determinations. **Applied and Environmental Microbiology**, v.34, p. 630-636, 1977.

CLEMENTE M. et al. Desenvolvimento de tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos. **Química Nova**, v. 37, p. 982-988, 2014.

COSTA, M. R. Uso da respirometria para avaliação da biodegradação aeróbia de lixiviação de resíduos sólidos urbanos em latossolo vermelho-escuro. Dissertação, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, 2009.

COSTA, C. Z.; ALBUQUERQUE, M. C. C., BRUM, M. C., CASTRO, A. M. Degradação Microbiológica e Enzimática de Polímeros: uma revisão. **Química Nova**, v. 38, n.2, p.259-267, 2015.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. Princípios e Aplicações de Análise Térmica. Material de Apoio – Curso Teórico/Prático. Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.

DODGE, J. Polyurethanes and Polyureas: Synthetic Methods in Step-Growth Polymers. Rogers, M. E; Long, T. E. John Wiley & Sons, EUA, p. 197-258, 2003.

ERENO, D. Isopor Vegetal. Revista FAPESP, ed. 132, 2007. Disponível em: <http://revistapesquisa.fapesp.br/2007/02/01/isopor-vegetal/>. Acesso em 25 de maio de 2017.

ESCÓCIO, V.A. et al. Caracterização térmica e dinâmico-mecânica de compósitos TPU/mica preparados em reômetro de torque. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, p. 240-245, 2011.

FERREIRA, F. M. O.; NETO, A. L.; KLOSS, J. Materiais Utilizados para proteção de equipamentos sensíveis: a importância da biodegradação em solo simulado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 13. 2015. Natal. Anais...Natal: Associação Brasileira de Polímeros, 2015.

FIORIO, R. Síntese e caracterização de poliuretano termoplástico contendo POSS via extrusão reativa. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

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

GHOSE, K. S.; ISAYEV, A. I. Continuous Process for Recycling of Polyurethane Foam. **Journal of Cellular Plastics**, v. 40, p. 167-189, 2004.

GOMES, A. P. N. Biodegradação de biodiesel soja, mamona e hidrocarbonetos monoaromáticos em ambientes aquáticos. 88f. Dissertação. Centro Tecnológico – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

HAKIM, A. A. A.; NASSAR, M.; EMAM, A.; SULTAN, M. Preparation and characterization of rigid polyurethane foam prepared from sugar-cane bagasse polyol. **Materials Chemistry and Physics**, v.129, p.301-307, 2011.

HOWARD, G. T. Biodegradation of polyurethane: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.49. p. 245-252, 2002.

HUANG, G.; WANG, P. Effects of preparation conditions on properties of rigid polyurethane foam composites based on liquefied bagasse and jute fibre. **Polymer Testing**, v. 60, p. 266-273, 2017.

IONESCU, M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Rapra Technology, UK, 2005.

JAYAKUMAR, R.; NANJUNDAN, S.; PRABAHARAN, M. Metal-containing polyurethanes, poly(urethane-urea)s and poly(urethane-ether)s: A review. **Reactive & Functional Polymers**, v.66, p. 299-314, 2006.

KHEL. Disponível em: <http://www.kehl.ind.br/>. Acesso em 25 de maio de 2017.

KIM, Y. D.; KIM, S. C. Effect of Chemical Structure on The Biodegradation of Polyurethanes under Composting Conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 62, p. 343-352, 1998.

KLOSS, J.R. Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de poli( $\epsilon$ -caprolactona)diol. Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2007.

KOBASHIGAWA, K.; TOKASHIKI, T.; NAKA, H.; HATAKEYAMA, H. Biodegradable polyurethane foams derived from molasses. **Recent Advances in Environmentally Compatible Polymers**, p.229-234, 2001.

KUMAR, S.; CHAUNDHURI, S., MAITI, S. K. Soil dehydrogenase enzyme activity in natural and mine soil – a review. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/278016660\\_Dehydrogenase\\_activity\\_in\\_natural\\_and\\_mine\\_soil\\_-\\_A\\_review](https://www.researchgate.net/publication/278016660_Dehydrogenase_activity_in_natural_and_mine_soil_-_A_review). Acesso em 25 de maio do 2017.

LIMA, Viviane. Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos. Dissertação, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

MACHADO, D. M.; SCHOSSLER, T. R.; ZUFFO, A. M.; ANDRADE, F. R.; PIAULINO, A. C. Atividades microbianas e as transformações no ciclo dos elementos no solo. **Enciclopédia Bioesfera**. Centro Científico Conhecer, v.8, n.15, p.180, Goiânia, 2012.

MARCOVICH, N. E.; KURANSKA, M.; PROCIAK, A.; MALEWSKA, E.; KULPA, K. Open cell semi-rigid polyurethane foams synthesized using palm oil-based bio-polyol. **Industrial Crops and Products**, v. 102, p. 88-96, 2017.

MELLO, G. S. L.; MORITA, D. M.; MANFREDINI, S.; RIVERA, I. N. G. Viabilidade da aplicação do método respirométrico de Bartha para determinação da biodegradação de poluentes ou resíduos em latossolos. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.12, p.71-78, 2007.

MENEZES, F. P. Degradação de Biossólido por Fungos Lignocelulolíticos. 101p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013.

MONTEAVARO, L. L.; SILVA, E. O.; COSTA, A. P. O.; SAMIOS, D.; GERBASE, A. E.; PETZHOLD, C. L.; Polyurethane networks from formiated soy polyols: synthesis and mechanical characterization. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.82, p.365-371, 2005.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. Microbiologia e Bioquímica do Solo. Lavras: UFLA, 2006, 729p.

NUERNBERG, A. C. Vermicompostagem: estudo de caso utilizando resíduo orgânico do restaurante universitário da UTFPR câmpus Curitiba – sede Ecoville. 62f. – Trabalho de Conclusão de Curso. Curso superior de Tecnologia em Processos Ambientais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

OLIVEIRA, S. D.; LEMOS, J. L. S. Biodegradação de Petróleo de solo areno-argiloso por fungo filamentosos. **XIII Jornada de Iniciação Científica - CETEM**, Rio de Janeiro, 2005.

OZSAGIROGLU, E., IYISAN, B., GUVENLIR, Y. A. Biodegradation and Characterization Studies of Different Kinds of Polyurethanes with Several Enzyme Solution. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.21, n.6, p.1777-1782, 2012.

PETTERLE, É. C.; SANTANA, R. M. C. Espumas rígidas de poliuretano a partir de polioli da reciclagem química do PET. Rio Grande do Sul, 2012. Disponível em: <http://www.proamb.com.br/downloads/bwhrds.pdf>. Acesso em 15 de maio de 2017.

PRISACARIU, C. Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects. Springer Science & Business Media, New York, 2011.

ROSATTO, M. R. Determinação da atividade antimicrobiana *in vitro* de extratos, frações e compostos isolados de *Arrabidaea brachypoda*. 100f – Dissertação – Universidade Estadual Paulista. “Júlio Mesquita Filho”. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Programa de Pós Graduação em Ciências Farmacêuticas. Araraquara, 2012.

SANTIAGO, W. R.; VASCONCELOS, S. S.; KATO, O. R.; BISPO, C. J. C.; RANGEL-VASCONCELOS, L. G. T.; CATELLANI, D. C. Nitrogênio mineral e microbiano do solo em sistemas agroflorestais com palma de óleo na Amazônia oriental. **Acta Amazonica**, v.43, p.395-406, 2013.

SANTOS, O. S. H.; SILVA, M. C.; SILVA, V. R.; MUSSEL, W. N.; YOSHIDA, M. I. Polyurethane Foam Impregnated with Lignin as a Filler for the Removal of Crude Oil From Contaminated Water. **Journal of Hazardous Materials Part B**, v. 324, p. 406-413, 2017.

SEPÚLVEDA, M. M. V. B. Biodegradação de poliuretanos derivados de fontes renováveis. 112f – Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Bragança: Escola Superior de Tecnologia e Gestão. Bragança, 2010.

SERRANO A.; BORREGUERO, A. M.; GARRIDO, I.; RODRÍGUEZ J.F.; CARMONA, M. The role of microstructure on the mechanical properties of polyurethane foams containing thermoregulating microcapsules. **Polymer Testing**, v. 60, p. 274-282, 2017.

SERVES, V. Espumas Flexíveis de Poliuretana à Base de Polióis de Óleo de Mamona Etoxilado. 72 f – Dissertação – Universidade Estadual de Campinas. Curso de Pós-graduação em Química. Campinas, 2007.

SILVA, M. C. Contribuição ao Estudo de Compósitos de Espuma Rígida de Poliuretana Reforçada com Resíduo de Celulose. Tese, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SILVA, V. R. Espumas Rígidas de Poliuretano Baseadas em Óleos Vegetais Utilizando Rejeitos Industriais Inorgânicos como Carga e Retardante de Chamas. Tese, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

TAN, S.; ABRAHAM, T.; FERENC, D.; MACOSKO, C. W. Rigid Polyurethane Foams From a Soybean Oil-Based Polyol. **Polymer**, v. 52, p. 2840-2846, 2011.

TEIXEIRA, M. V. Ensaios ecotoxicológicos da biodegradação de óleos. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rios Claro, 2010.

VERONESE, V.B. Relação estrutura propriedade de espumas rígidas de poliuretano à base de óleos vegetais. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

VILAR, W. D. Química e Tecnologia dos Poliuretanos. 3.ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004.

WOLINSKA, A.; STEPNIEWSKA, Z. Dehydrogenase Activity in the Soil Environment. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/dehydrogenases/dehydrogenase-activity-in-the-soil-environment>. Acesso em 25 de maio de 2017.

XAVIER, F. et al. Síntese e caracterização de poliuretanos derivados de óleos de babaçu, buriti e mamona utilizando como iniciador o HDI. **52<sup>a</sup> congresso brasileiro de química**. Recife, 2012.

ZIELENIEWSKA, M.; LESZCZYNSKI, M. K.; KURANSKA, M.; PROCIAK, A.; SZCZEPKOWSKI, L.; KRZOWSKA, M.; RYSZKOWSKA, J. Preparation and characterization of rigid polyurethane foams using a repeseed oil-based polyol. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 887-897, 2015.

ZHANG, M.; PAN, H.; ZHANG, L.; HU, L.; ZHOU, Y. Study of the mechanical, thermal properties and flame retardancy of rigid polyurethane foams prepared from modified castor-oil-based polyols. **Industrial Crops and Products**, v. 59, p. 135-143, 2014.

ZHANG, L.; ZHANG, M.; HU, L.; ZHOU, Y. Synthesis of rigid polyurethane foams with oil-based flame retardant polyols. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 380-388, 2014.



## **ANEXOS**

**ANEXO 01 – BOLETIM TÉCNICO ISOPUR R 9617**

	<b>BOLETIM TÉCNICO</b>	
<b>Revisão: 01</b>	<b>ISOPUR R 9617</b>	<b>BT Nº 8000961700</b>

**Descrição:**

Dados	ISOPUR R 9617
Nome Químico	Isocianato
Composição	MDI - Diisocianato de Difenilmetano / Difenilmetano-4,4-Diisocianato
Nº CAS	9016-87-9
Nº ONU	Considerado perigoso pela Portaria 204/97 (2489 - 6.1), mas eliminado do Livro ONU. Consultar o manual de Emergências em casos de acidentes.

**Aplicação:**

Isocianato utilizado na produção de sistemas de poliuretanos, quando em combinação com Polipur, aplicado na obtenção de espumas rígidas, bloco, estruturais, entre outras.

**Propriedades:** (Valores típicos)

Característica	Isopur R 9617	Unidade
Densidade *	1,22 a 1,24	kg/cm <sup>3</sup>
% NCO *	30,3 a 32,5	%
Acidez HCl *	Máx. 200	ppm
Viscosidade, a 25 °C *	160 a 240	mPas

\* característica de referência

**Manuseio:**

Usar Equipamento de Proteção Individual, tipo vestimenta de algodão ou similar, luvas de latex, borracha ou PVC (poli vinil clorado), óculos de proteção anti-salpicos, sapatos de segurança. Não inalar os vapores. Evitar contato com pele, olhos e mucosa. Nocivo por inalação. Irritante aos olhos. Contato com pele pode causar irritação, lavar com água em abundância por, no mínimo, 15 minutos. Buscar auxílio médico. Retire e lave bem as roupas contaminadas. Usar empilhadeira para carregar os tambores.

**Armazenamento:**

Em local seco, coberto e ventilado, à temperatura ambiente, entre 12 a 35 °C. Evite temperaturas superiores a 50 °C. Evitar exposição das embalagens a luz solar. Manter recipientes fechados. Manter longe de chamas e fontes de ignição. Não permita acúmulo de água na parte superior de tambores e evite o contato direto do produto com água ou umidade, pode ocorrer formação de CO<sub>2</sub>. Manter afastados de alimentos. Validade de 6 meses a partir da data de fabricação.

Manter as embalagens retornáveis, mesmo quando vazias, bem fechadas e em local coberto de forma a manter sua integridade e evitar contaminações.

**Disposição:**

Resíduos do produto devem ser descartados através de empresa gerenciadora de resíduos, conforme a legislação vigente.

**Acondicionamento:**

Isocianato - Em tambores de 250 kg e minicontainer de 1000 Kg. Não reutilizar para outros fins, furar ou soldar as embalagens. Para descarte, obedecer a legislação vigente ou através de unidade gerenciadora de resíduos.

Elaboração	Aprovação
<i>Paula Fernanda Pereira</i>	<i>Nilza Alves Afonso</i>

**ANEXO 02 – BOLETIM TÉCNICO POLIPUR LRI 40006**



<b>Descrição do sistema</b>	Dados	Polipur LRI 4006/T	Isopur R 9614/R 9616/R 9617	
	Nome químico	Poliol formulado	Isocianato	
	Composição	Mistura de polióis, aminas e surfactantes	MDI – Diisocianato de difenilmetano	
	Nº ONU	Não classificado	Não classificado	
<b>Aplicações</b>	Sistema de poliuretano destinado a fabricação de espumas rígidas para isolamento térmico, com densidade moldada mínima de 44 kg/m <sup>3</sup> .			
<b>Relação de espumação</b>		Partes em peso	Completar o molde de teste	
	POLIOL	100 +/- 0,5 g	250 +/- 0,5 g	
	ISO	108 +/- 0,5 g	270 +/- 0,5 g	
	Outros	NA		
<b>Reatividade, a 25°C</b>	Tempo de agitação	8	Segundos	
	Tempo de creme	16 a 24	Segundos	
	Tempo de gelificação	75 a 103	Segundos	
	Tempo de pega-livre	110 a 165	Segundos	
	Densidade interna livre	26 a 29	Kg/m <sup>3</sup>	
<b>Características dos componentes</b>	Característica	LRI 4006/T	Isopur R 9614/R 9616/R 9617	Unidade
	Acidez HCl	-----	Max 200	PPM
	NCO	-----	30,3 – 32,5	%
	Viscosidade, a 25°C	-----	160 – 240	mPa.s
	Densidade Líquida	-----	1,22 – 1,24	g/mL
<b>Manuseio</b>	<p>Usar Equipamento de Proteção Individual: roupas de algodão, luvas de latex, óculos anti-salpicos e sapatos de segurança. Evitar contato prolongado com pele, olhos e mucosa. Pode causar irritação temporária nos olhos e irritação respiratória se inalado em grandes concentrações. Em casos de contato com pele e olhos, lavar com água em abundância por, no mínimo, 15 minutos.</p> <p>Recomendamos a realização de testes de avaliação de desempenho dos produtos antes da sua utilização.</p> <p>Agite antes de usar.</p>			
<b>Armazenamento</b>	Em local seco, coberto e ventilado, à temperatura ambiente, entre 12 e 35 °C. Evitar exposição das embalagens a luz solar. Manter recipientes fechados. Evitar acúmulo de água na parte superior dos tambores e evitar o contato do produto com umidade ou água. Manter longe de chamas e fontes de ignição. Validade de 6 meses a partir da data de fabricação. Homogeneizar antes do uso.			
<b>Acondicionamento</b>	Poliol - Em tambores metálicos/plásticos de 200 kg/IBC 1000 kg.			
	Isocianato – Em tambores metálicos de 250 Kg Não reutilizar para outros fins, furar ou soldar as embalagens. Para descarte, obedecer à legislação vigente ou pela unidade gerenciadora de resíduos.			
<b>Disposição</b>	Resíduos do produto devem ser descartados pela empresa gerenciadora de resíduos, conforme a legislação vigente.			
	<b>Aprovação</b>	<b>Elaboração</b>		
	Gerson Parreira	Audrey Kathleen		



Purcom Química Ltda.  
R. Aeroporto, 83/115 • 06419-260 • Barueri • SP  
Tel | 11 4161.8900 • www.purcom.com.br

As afirmações e recomendações contidas neste documento são baseadas em testes que a Purcom considera confiáveis. Essas declarações são feitas sem qualquer garantia expressa de sua precisão. Os resultados e responsabilidades de seu uso são assumidos pelo usuário. A Purcom não assume qualquer responsabilidade por danos causados devido ao uso destes produtos. A responsabilidade do usuário deve estar limitada somente à substituição do material.