

DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE ESPUMAS DE POLIURETANO PARA FABRICAÇÃO DE VITROCERÂMICA CELULAR DE $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA)

Cristian Berto da Silveira

Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages - SC, Brasil

Jairo A. Escobar e Miguel W. Quintero

Departamentos de Ingeniería Mecánica/Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Bogotá, Colômbia

Eliandra de Sousa, Elisângela Guzzi de Moraes, Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Carlos Renato Rambo e Dachamir Hotza*

Departamentos de Engenharia Mecânica e Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-900 Florianópolis - SC, Brasil

Recebido em 3/5/06; aceito em 20/12/06; publicado na web em 17/7/07

THERMAL DECOMPOSITION OF POLYURETHANE FOAMS FOR MANUFACTURING LZSA CELLULAR GLASS CERAMICS. Characterization of the thermal decomposition of polyurethane (PUR) foams was performed by Fourier-transformed infrared (FT-IR) spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). Three main weight loss paths were observed by TGA, the residue being lower than 3 wt.% for 3 different PUR foams analyzed. FT-IR spectra indicated CO_2 , CO, NH_3 and isocyanides as main decomposition products. PUR foams of different cell sizes were immersed in a slurry of the parent glass ceramic of composition $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) and submitted to heat treatment. The LZSA cellular glass ceramics obtained after sintering and crystallization resembled the original morphology of the PUR foams.

Keywords: PUR foams; cellular ceramics; glass ceramics

INTRODUÇÃO

Cerâmicas celulares são materiais de baixa densidade que apresentam células fechadas ou abertas¹. O crescente interesse em cerâmicas celulares tem sido associado principalmente a suas propriedades específicas, como alta área superficial, alta permeabilidade, baixa densidade, baixa condutividade térmica, juntamente com as características próprias dos materiais cerâmicos, alta refratariedade e resistência a ataques químicos. Estas propriedades fazem das cerâmicas celulares materiais viáveis para diversas aplicações tecnológicas, como filtros, isolantes térmicos, membranas, sensores de gás, suportes catalíticos, material estrutural leve, materiais para implantes ósseos, entre outras^{2,3}. A composição, o tamanho, a morfologia das células e as propriedades mecânicas são fatores importantes que influenciam na escolha da aplicação tecnológica apropriada.

Diferentes processos, como réplica, geração de bolhas em uma suspensão, sinterização controlada, sol-gel, pirólise de aditivos orgânicos, entre outros, podem ser utilizados para a obtenção desta classe de materiais. Sendo assim, é possível obter uma microestrutura com diferentes tamanho de células que podem variar em uma ampla faixa que vai de nanômetros a milímetros¹.

O processo mais conhecido e utilizado industrialmente é a réplica, também chamado de método da espuma polimérica, patenteado por Schwartzwalder e Somers, em 1963⁴. Este processo consiste na impregnação das espumas poliméricas ou naturais pela suspensão cerâmica seguida de tratamento térmico, que permite a queima da parte orgânica e a sinterização do material cerâmico, resultando na réplica da espuma original. A otimização das etapas do processo (escolha da espuma polimérica, preparação da suspensão cerâmica, impregnação, secagem e tratamento térmico) permite o desenvolvimento de materiais com características desejáveis para aplicações

específicas. Neste trabalho, foram utilizadas espumas flexíveis de poliuretano (PUR), as quais são materiais celulares compostos de células abertas, produzidos industrialmente pela reação de um poliálcool de alta massa molecular e um diisocianato aromático.

Espumas flexíveis de PUR quando submetidas a um processo de decomposição térmica, como o realizado na produção de espumas cerâmicas pelo método da réplica, podem gerar CO, CO_2 , hidrocarbonetos leves e, a temperaturas maiores que 800 °C, HCN e outros compostos contendo nitrogênio. Estes compostos podem ser tóxicos, dependendo de sua concentração e tempo de exposição⁵.

Diferentes tipos de materiais, tais como cordierita, mulita, carbetto de silício, alumina e alguns compósitos (carbetto de silício-alumina, alumina-zircônia, alumina-mulita, mulita-zircônia) são produzidos pelo método da réplica^{6,7}. Recentemente, estão sendo utilizadas vitrocerâmicas como materiais inovadores para a produção de estruturas celulares⁸⁻¹⁰.

Vitrocêramicas são materiais policristalinos contendo fase vítrea residual, obtidos pela fusão, solidificação e cristalização controlada de composições de vidros (precursores) previamente selecionadas e preparados para esta finalidade. Os materiais vitrocerâmicos encontram aplicações em diversos setores industriais, por apresentarem uma série de propriedades interessantes, tais como elevada dureza, resistência à abrasão, resistência mecânica, e resistência ao choque térmico, além de excelente durabilidade química e baixas condutividades térmica e elétrica^{11,12}.

A composição vitrocerâmica $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA)¹⁰, utilizada neste trabalho, foi escolhida por apresentar propriedades interessantes, tais como resistência mecânica à flexão de 100 a 160 MPa, resistência ao desgaste por abrasão de 40 a 80 mm^3 , resistência química a ácidos (0,5% perda de massa) e bases (1% perda de massa). O coeficiente de expansão térmica linear pode variar de cerca de 2 a $11 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Em trabalho anterior¹⁰, as espumas de LZSA foram produzidas e caracterizadas, dando-se ênfase ao material vitrocerâmico. Neste

*e-mail: dhotza@gmail.com

trabalho, o objetivo foi caracterizar os estágios e os produtos de decomposição das espumas flexíveis de PUR, utilizadas para fabricação de espumas vitrocerâmicas pelo método da réplica.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Precursor vitrocerâmico

Para a obtenção das cerâmicas porosas, usou-se um precursor vitrocerâmico (frita) de composição $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA), fornecida pelo CTCmat (Criciúma, SC).

Espumas poliméricas

Foram utilizadas três espumas flexíveis de PUR com morfologias diferentes: amostra A (lisa, Santa Maria); amostra B (Fresh Skin) e, amostra C (crespa, Santa Maria).

As amostras foram cortadas com aproximadamente 1 x 1 x 1 cm.

Métodos

Precursor vitrocerâmico

O pó precursor vitrocerâmico foi caracterizado quanto ao tamanho médio de partícula, através da técnica de difração laser (Cilas 1064L). O tratamento térmico de sinterização/cristalização foi analisado por análise térmica diferencial (DTA, Netzsch STA 409 EP) utilizando-se uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em ar sintético.

Preparou-se uma suspensão aquosa contendo 60% vol. do precursor vitrocerâmico (LZSA), 5% vol. de bentonita, utilizada como agente plastificante e 1% vol. de silicato de sódio (Merck) utilizado como agente dispersante. Por 2 min, a suspensão foi desaglomerada em moinho de bolas e sua viscosidade determinada por viscosimetria (Haake, PolyLab System/52p Rheomex).

Espumas poliméricas

As espumas poliméricas foram submetidas à análise termogravimétrica (TG, Schimadzu, TGA-50), acoplada ao espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, Perkin Elmer, FTIR 1600), utilizando-se uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, em nitrogênio, com o objetivo de analisar quali- e quantitativamente os produtos de decomposição.

Impregnação e tratamento térmico

As amostras de espumas de PUR foram imersas na suspensão do precursor vitrocerâmico (LZSA). Após a impregnação, o excesso da suspensão foi removido por sistemas de calandras. As amostras foram secas a temperatura ambiente por 24 h.

O tratamento térmico final foi realizado em forno elétrico a uma taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $450\text{ }^\circ\text{C}$, na qual se fez um patamar de 30 min para eliminação do material orgânico. O ciclo térmico prosseguiu com uma taxa de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até atingir o patamar de $700\text{ }^\circ\text{C}$, por 10 min. Utilizando-se a mesma taxa de aquecimento da etapa anterior, prosseguiu-se com o aquecimento até $900\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta durante 10 min. O resfriamento seguiu-se inercialmente.

O produto final foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips, XL-30).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Precursor vitrocerâmico

Conforme mostra a Figura 1, foram identificados três pontos característicos: transição vítrea (T_g , em torno de $500\text{ }^\circ\text{C}$), cristali-

zação (T_c , em torno de $800\text{ }^\circ\text{C}$) e fusão (T_m , em torno de $900\text{ }^\circ\text{C}$). De acordo com esta figura, a faixa de temperatura de cristalização/sinterização deve estar entre 800 e $900\text{ }^\circ\text{C}^{12}$.

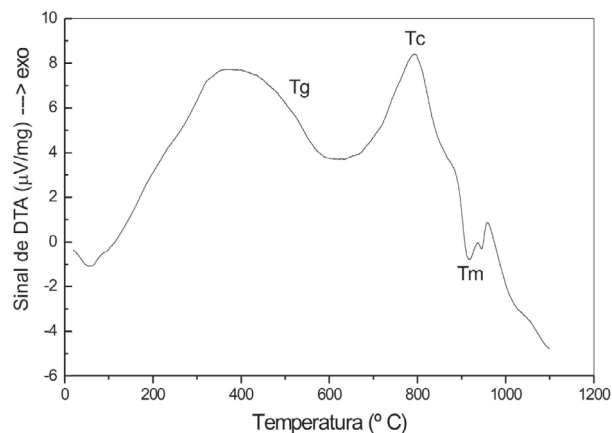


Figura 1. Curva de análise térmica diferencial do precursor vitrocerâmico LZSA indicando a temperatura de transição vítrea (T_g); a temperatura de cristalização (T_c) e a temperatura de fusão (T_m). Taxa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Os resultados da distribuição granulométrica das partículas do precursor vitrocerâmico LZSA podem ser observados na Tabela 1. As partículas apresentaram tamanhos menores que $23\text{ }\mu\text{m}$. Na Figura 2, apresenta-se um reograma (tensão de cisalhamento, σ , em função da taxa de cisalhamento, γ) para a suspensão do precursor vitrocerâmico LZSA. Nota-se que a suspensão tem um comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade aparente diminui à medida que a taxa de cisalhamento aumenta. Este comportamento pode estar ocorrendo devido à existência de aglomerados na suspensão os quais, quando submetidos ao cisalhamento, se quebram, liberando a água aprisionada em seu interior¹³. Além disso, a suspensão apresenta um comportamento tixotrópico, caracterizado pela histerese das curvas ascendente e descendente devido à diminuição da viscosidade aparente com o tempo. Essas duas características favorecem o processo de impregnação¹⁴.

Tabela 1. Distribuição granulométrica do precursor vitrocerâmico LZSA

Tamanho (μm)	Distribuição das Partículas (% de partículas abaixo do tamanho)
1,02	10
4,72	50
13,17	90
23,00	100

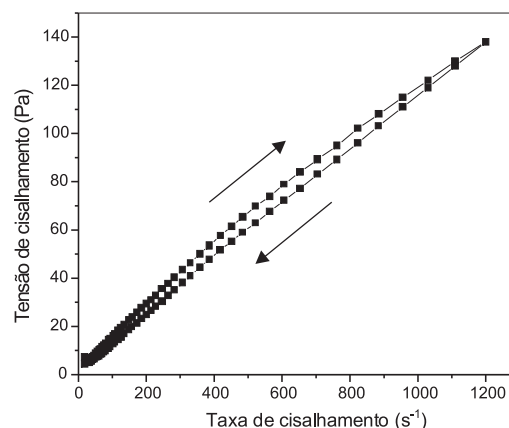


Figura 2. Comportamento da tensão em função da taxa de cisalhamento para a suspensão de vitrocerâmica LZSA

Espumas poliméricas

Os poliuretanos incluem os polímeros que contêm na cadeia molecular grupos uretano, resultantes da reação entre um grupo isocianato e um grupo hidroxila de um poliol¹⁵:



Na Figura 3 apresentam-se curvas típicas de TG e DTG (derivada da curva de TG), referentes à espuma polimérica A, utilizada para a modelagem das cerâmicas porosas. Observam-se entre 2 e 3 estágios de decomposição, o que está de acordo com o observado por Herrera *et al.*¹⁶.

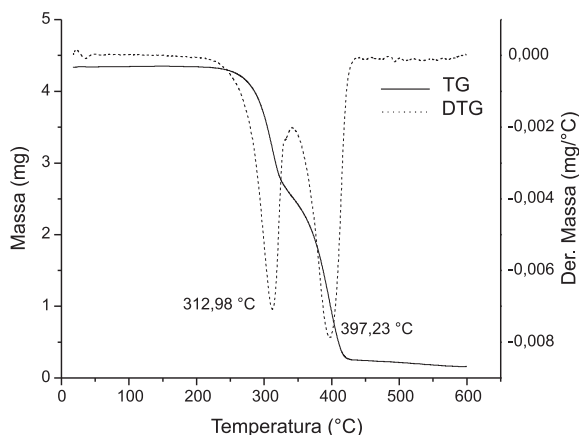


Figura 3. Curvas de análise termogravimétrica e sua derivada (TG, DTG) para a espuma A

Pela análise das curvas de TG e DTG podem-se observar dois estágios de perda de massa, sendo o primeiro de 43% e o segundo de 54%, que correspondem às temperaturas de 313 e 397 °C, observadas pela curva de DTG, respectivamente. Segundo Herrera *et al.*¹⁶, o PUR apresentou de 2 a 4 estágios de decomposição em nitrogênio, dependendo da composição. Na curva, observa-se ainda cerca de 2,9% de resíduo.

Sugere-se em uma próxima investigação, o estudo da influência da taxa de aquecimento (neste caso mantida constante em 10 °C min⁻¹), que pode deslocar os eventos, para temperaturas maiores ou menores, bem como influenciar no número de etapas de decomposição térmica, causar variações nos valores de perda de massa, induzindo a erros quando se pretende definir a estequiometria de uma dada espécie¹⁷.

Paralelamente aos resultados de TG, foram determinados os produtos de decomposição das espumas, utilizando-se um forno tubular acoplado ao espectrômetro FTIR.

A Figura 4 apresenta o espectro de IR para a espuma A. Para esta espuma, como apresentado nas curvas de TG/DTG, tem-se dois estágios de decomposição; desta forma, foram adquiridos dois espectros de IR, um próximo ao primeiro estágio e o segundo próximo ao segundo estágio de decomposição. Para a espuma A, no primeiro estágio de decomposição, a 300 °C, observam-se bandas características de CO₂ em 2360 e 670 cm⁻¹, traços de CO em 2110 cm⁻¹ e NH₃ próximo a 930 cm⁻¹. Observa-se ainda uma banda dupla em 1560 e 1650 cm⁻¹, não identificada¹⁶. Com o aumento da temperatura de 300 para 380 °C, percebe-se a diminuição das bandas atribuídas ao CO₂ em 2360 e 670 cm⁻¹; na região de 2700 a 3000 cm⁻¹, bandas atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos do CH₂; em 1750 cm⁻¹, do C=O e, nas regiões de 3100 e 1150 cm⁻¹, respectivamente, estiramento e deformação angular do CH do anel.

Analisando os resultados obtidos anteriormente, CO₂ e CO, além de NH₃ e isocianato identificam-se como principais produtos de

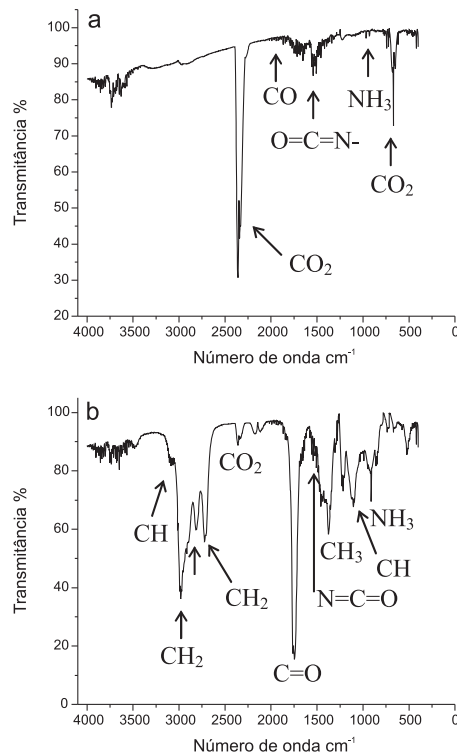


Figura 4. Espectros de IR para a decomposição térmica da espuma A: a) aquecimento a 300 °C, e b) aquecimento a 380 °C

decomposição térmica das espumas de PUR. No entanto, outros produtos estão sendo eliminados durante o processo de decomposição. Outras técnicas de identificação, como ressonância magnética nuclear, cromatografia gasosa, espectroscopia de massa e cromatografia líquida, fazem-se necessárias para melhor caracterizá-las.

Espuma vitrocerâmica

A Figura 5 apresenta os resultados de MEV das vitrocerâmicas porosas. Podem-se observar vitrocerâmicas com células pequenas (a: ~1 mm), mistas (b: ~0,5-1 mm) e grandes (c: ~2 mm). Observou-se também a eficiência da técnica empregada na produção das amostras, pois tem-se réplicas cuja morfologia é muito semelhante à das espumas de PUR utilizadas como molde.

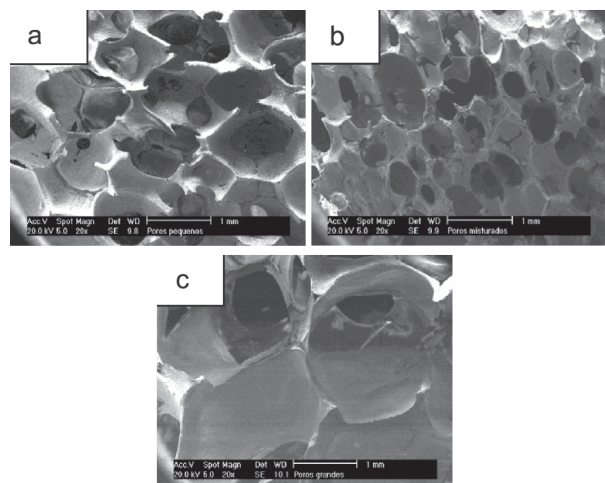


Figura 5. Micrografias correspondentes às vitrocerâmicas de LZSA obtidas por réplica, tendo como material de partida as espumas, a) A, b) B e c) C

CONCLUSÕES

A obtenção de vitrocerâmicas porosas a partir do método de réplica usando espumas poliméricas mostrou-se eficiente.

A suspensão contendo 60% de LZSA, 5% de bentonita, 1% de silicato de sódio apresentou características reológicas adequadas para impregnação e obtenção das vitrocerâmicas porosas.

Nas curvas de TG, usadas para caracterizar a decomposição térmica das espumas de PUR, foram observados três estágios de perda de massa, e um resíduo inferior a 3% em massa. As análises de FTIR indicaram a presença de CO₂, CO, NH₃ e isocianato como principais produtos de decomposição térmica das espumas de PUR. Testes complementares devem ser feitos para se avaliar a toxicidade destes produtos.

Nas réplicas de vitrocerâmicas analisadas por MEV, verifica-se a presença de uma estrutura de células abertas que corresponde à do precursor de PUR.

MATERIAL SUPLEMENTAR

No endereço <http://quimicanova.s bq.org.br> são apresentadas as curvas de TG/DTG e FTIR, referentes às espumas poliméricas B e C, utilizadas para a modelagem das cerâmicas porosas, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e Colciências, pelo suporte financeiro, e a M. Soldi, V. Soldi e A. T. N. Pires (QMC/UFSC), pela disponibilização dos equipamentos de TG e FTIR.

REFERÊNCIAS

1. Zeschky, J.; Goetz-Neunhoffer, F.; Neubauer, J.; Jason Lo, S. H.; Kummer, B.; Scheffler, M.; Greil, P.; *Composites Sci. Tech.* **2003**, *63*, 2361.
2. Sepulveda, P.; Binner, G. P.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, *19*, 2059.
3. Ortega, F. S.; Paiva, A. E. M.; Rodrigues, J. A.; Pandolfelli, V. C.; *Cerâmica* **2003**, *49*, 1.
4. Schwartzwalder, K.; Somers, A. V.; *US pat. 3 090 094* **1963**.
5. Orzel, R. A.; Womble, S. E.; Ahmed, F.; Brasted, H. S.; *J. Am. Coll. Toxicology* **1989**, *8*, 1139.
6. Zhu, X.; Jiang, D.; Tan, S.; *Mater. Sci. Eng., A* **2002**, *323*, 232.
7. Salvini, V. R.; Pupim, A. M.; Innocentini, M. D. M.; Pandolfelli, V. C.; *Cerâmica* **2001**, *47*, 13.
8. Bobkova, N. M.; Zayatz, N. I.; Kolontaeva, T. V.; Punko, G. N.; Zakharevich, G. B.; *Glass Ceram.* **2000**, *57*, 412.
9. Bocanegra, V.; *Tese de Mestrado*, Universidad de los Andes, Colômbia, 2005.
10. Sousa, E.; Silveira, C. B.; Fey, T.; Greil, P.; Hotza, D.; Oliveira, A. P. N.; *Adv. Appl. Ceram.* **2005**, *104*, 22.
11. Varshneya, A. K.; *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press: New York, 1994.
12. Oliveira, A. P. N.; *Tese de Doutorado*, Università di Modena, Itália, 1997.
13. Ortega, F. S.; Pandolfelli, V. C.; Rodrigues, J. A.; Souza, D. P. F.; *Cerâmica* **1997**, *43*, 5.
14. Rambo, C. R.; Sousa, E.; Hotza, D.; Oliveira, A. P. N.; Greil, P.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 3373.
15. Szychers, M.; *Handbook of Polyurethanes*, CRC Press: Boca Raton, 1999.
16. Herrera, M.; Wilhelm, M.; Matuschek, G.; Kettrup A.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *58*, 173.
17. Matos, J. R.; Miyano, M. H.; Siqueira, L.; Moura, M. F. V.; Luiz, J. M.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 113.

DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE ESPUMAS DE POLIURETANO PARA FABRICAÇÃO DE VITROCERÂMICA CELULAR DE $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA)

Cristian Berto da Silveira

Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages - SC, Brasil

Jairo A. Escobar e Miguel W. Quintero

Departamentos de Ingeniería Mecánica/Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Bogotá, Colômbia

Eliandra de Sousa, Elisângela Guzzi de Moraes, Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Carlos Renato Rambo e Dachamir Hotza*

Departamentos de Engenharia Mecânica e Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-900 Florianópolis - SC, Brasil

MATERIAL SUPLEMENTAR

Nas Figuras 1S e 2S apresentam-se as curvas de TG e DTG (derivada da curva de TG), referentes às espumas poliméricas B e C, utilizadas para a modelagem das cerâmicas porosas. Observam-se entre 2 e 3 estágios de decomposição, como no caso da espuma A.

Analisando as curvas de TG e DTG, de acordo com a Figura 1S, podem-se observar dois estágios de perda de massa, sendo o primeiro de 39%, e o segundo de 59%, a 311 e 390 °C, respectivamente, com cerca de 1,6% de resíduo de decomposição.

Para a espuma C, Figura 2S, foram observados três estágios de perda de massa, o primeiro em 312 °C com uma perda de 34%, o segundo em 405 °C com uma perda de 60% e em 518 °C uma perda de 3,9% em massa e 1,7% de resíduo. Portanto, para as três espumas utilizadas, observam-se valores próximos de perda de massa e em faixas de temperaturas semelhantes.

Os espectros de IR para a espuma B encontram-se na Figura 3S. Resultados semelhantes aos da espuma A foram obtidos para os espectros nos dois estágios de decomposição, a 300 e 380 °C. Observam-se bandas características de CO_2 , traços de CO , NH_3 e grupamento isocianato nas mesmas regiões da espuma A. Com o aumento da temperatura de 300 para 380 °C, novamente percebe-se a diminuição das bandas atribuídas ao CO_2 , porém, com maior intensidade quando comparado à banda de CO_2 da espuma A, a 2360 e 670 cm^{-1} ; na região de 2700 a 3000 cm^{-1} , as bandas atribuídas ao CH_2 ; em 1750 cm^{-1} , o

estiramento C=O e na região de 3100 e 1150 cm^{-1} , respectivamente, estiramento e deformação angular do CH do anel.

A espuma C apresenta três estágios de decomposição. Os espectros de IR respectivos estão apresentados na Figura 4S. Para esta amostra, percebe-se que para as duas temperaturas de decomposição, 300 para 380 °C, há emissão do CO_2 em 2360 e 670 cm^{-1} , o que não era observado para as outras espumas, com a mesma intensidade. A eliminação de CO_2 pode ser observada ainda para o estágio de decomposição a 510 °C. O aumento da intensidade das bandas em 3100 e 1150 cm^{-1} , referente, respectivamente, a estiramento e deformação angular do CH do anel, indica uma provável eliminação dos grupos carbonila. Com o aumento da temperatura ocorre a quebra das ligações, gerando fragmentos poliméricos. Os fragmentos com baixa massa molecular, que correspondem à elevada pressão de vapor, evaporam formando gases. No entanto, fragmentos com baixa pressão de vapor permanecem na fase condensada ou na forma de resíduo.

Os resíduos formados durante o processo de decomposição térmica foram também analisados por IR, Figura 5S. A região de 3400 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação NH; em 2800 cm^{-1} , tem-se o estiramento das ligações CH; a banda próximo a 1500 cm^{-1} pode ser atribuída ao isocianato remanescente. Por fim, os estiramentos nas faixas de 1050 a 1300 cm^{-1} , e na faixa de 1715 a 1740 cm^{-1} , podem corresponder, respectivamente, aos estiramentos CO e C=O de éster.

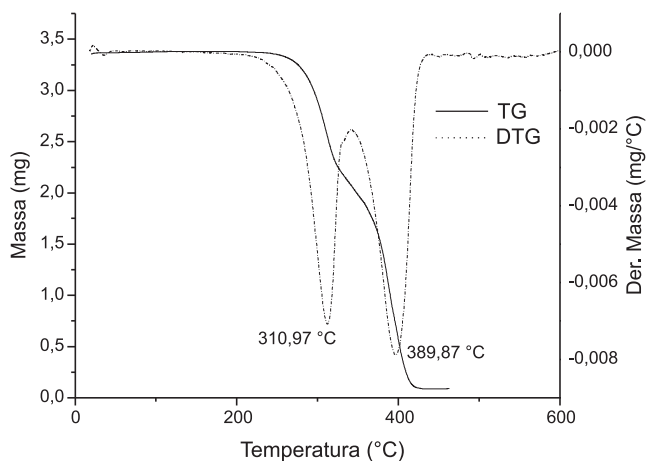


Figura 1S. Curvas de análise termogravimétrica e sua derivada (TG, DTG) para a espuma B

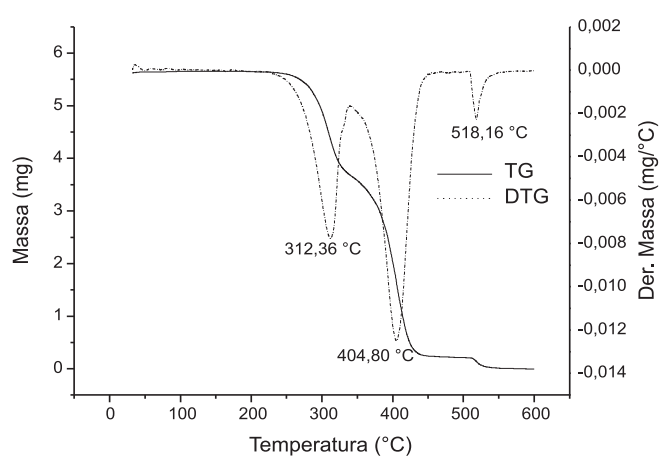


Figura 2S. Curvas de análise termogravimétrica e sua derivada (TG, DTG) para a espuma C

*e-mail: dhotza@gmail.com

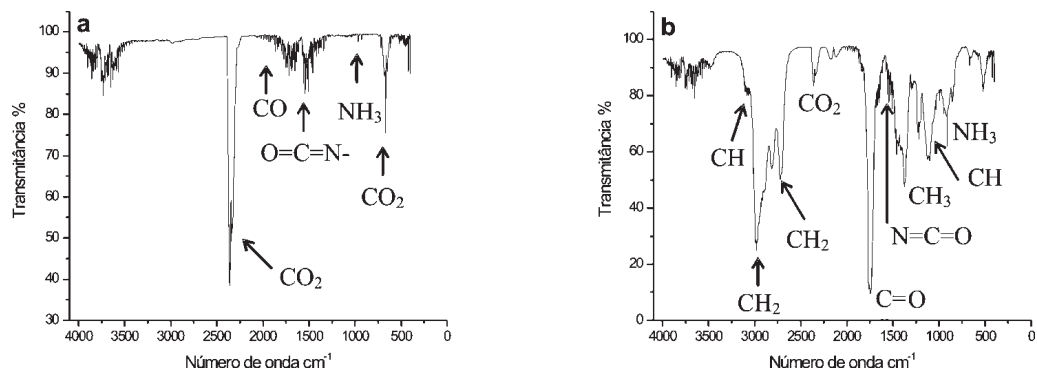


Figura 3S. Espectros de IR para a decomposição térmica da espuma B: a) aquecimento a 300 °C e b) aquecimento a 380 °C

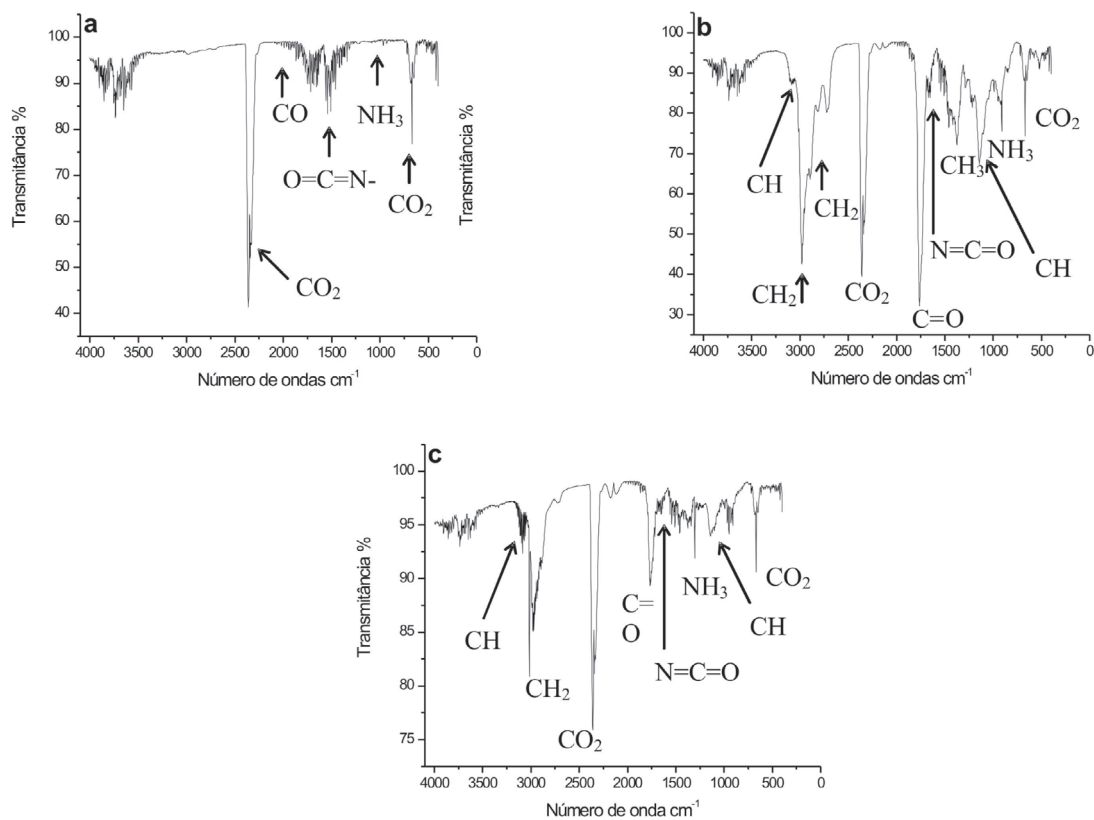


Figura 4S. Espectros de IR para a decomposição térmica da espuma C: a) aquecimento a 300 °C, b) aquecimento a 380 °C e c) aquecimento a 510 °C

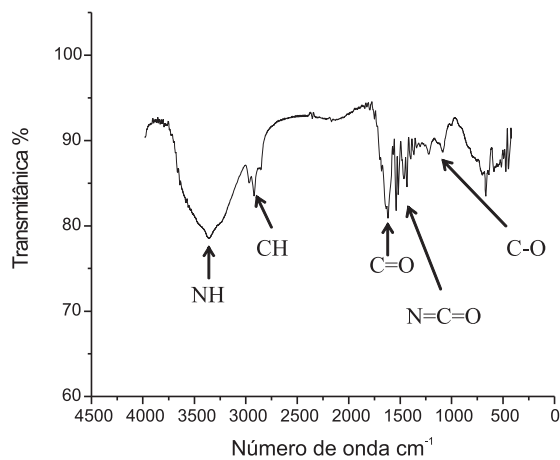


Figura 5S. Espectros de IR para a decomposição térmica dos resíduos da espuma C, por aquecimento a 510 °C