



UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

DIEGO VALDEVINO MARQUES

**RECICLAGEM DE POLICLORETO DE VINILA EM
COMPÓSITOS COM RESISTÊNCIA A CHAMA PARA
ISOLAMENTO TÉRMICO**



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS AMBIENTAIS
UNISUL/PPGCA

Palhoça, 2020

DIEGO VALDEVINO MARQUES

**RECICLAGEM DE POLICLORETO DE VINILA EM
COMPÓSITOS COM RESISTÊNCIA A CHAMA PARA
ISOLAMENTO TÉRMICO**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciências Ambientais,
como quesito parcial à obtenção do título
de Mestre em Ciências Ambientais

Orientador: Dra. Rachel Faverzani Magnago

Palhoça 2020

M31 Marques, Diego Valdevino, 1987-

Reciclagem de policloreto de vinila em compósitos com resistência a chama para isolamento térmico / Diego Valdevino Marques. – 2020.

40 f. : il. color.; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Sul de Santa Catarina, Pós-graduação em Ciências Ambientais.

Orientação: Profa. Dra. Rachel Faverzani Magnago

1. Poliuretanas. 2. PVC (Cloro de polivinilo). 3. Isolamento térmico. 4. Dióxido de carbono. I. Magnago, Rachel Faverzani. II. Universidade do Sul de Santa Catarina. III. Título.

CDD (21. ed.) 668.4236



UNISUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS -
MESTRADO



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS AMBIENTAIS
UNISUL/PPGCA

ATA Nº01/2020 DE DEFESA PÚBLICA DE DISSERTAÇÃO
Defesa PPGCA Nº 15

Aos nove dias do mês de março de dois mil e vinte, às catorze horas, na sala 217 do bloco B, do Campus Pedra Branca da Universidade do Sul de Santa Catarina, foi realizada a sessão pública de apresentação e defesa de Dissertação de Mestrado de **Diego Valdevino Marques**, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, de acordo com o Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais - PPGCA. A comissão avaliadora foi composta pelos seguintes professores: - Dra. Rachel Faverzani Magnago, orientadora e presidente da banca; - Dr. Gabriel Oscar Cremona Parma, avaliador interno da Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL); Dr. Américo Cruz Junior, avaliador externo da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A dissertação tem como título: "**COMPÓSITOS DE POLIURETANO, POLICLORETO DE VINILA, CIMENTO E ALUMINA TRIHIDRATADA COM RESISTÊNCIA A CHAMA PARA ISOLAMENTO TÉRMICO**". Área de concentração: Tecnologia, Ambiente e Sociedade e linha de pesquisa: Tecnologia & Ambiente. Após a apresentação, o mestrando foi arguido pelos professores da banca. Feitos os questionamentos e ouvidas as explicações, a banca avaliadora emitiu o seguinte parecer:

- Aprovado
 Aprovado condicionado
 Reprovado

Obs: envie pdf com questões de forma

Nada mais havendo a tratar, foram encerrados os trabalhos e, após lida, foi a presente ata assinada pelo Mestrando e pelos membros da Comissão Avaliadora.

Dra. Rachel Faverzani Magnago: Rachel Magnago

Dr. Gabriel Oscar Cremona Parma: Gabriel Cremona Parma

Dr. Américo Cruz Junior: Américo Cruz Junior

Discente Diego Valdevino Marques: Diego Valdevino Marques

AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e Fundação Amparo para Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina [n° 06/2017, Grupo de Pesquisa em Materiais Ativos].

A **Deus** que em sua infinita bondade me amparou e me fez ultrapassar todos os obstáculos desta caminhada.

Aos familiares que me apoiaram e incentivaram, em especial, minha mãe **Maria** que esteve sempre ao meu lado.

A minha orientadora **Rachel** que sempre me incentivou e abriu todas as portas possíveis para eu chegar até aqui.

A todos os professores e colegas do *Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais* e é claro a Marci.

Aos colegas dos Laboratórios das Engenharias, que muito me ajudaram.

RESUMO

Reduzir custos com matéria-prima e minimizar a emissão de gases de efeito estufa, são necessidades emergentes para as indústrias, em especial da construção civil, devido sua cadeia produtiva ser predatória e pouco sustentável. A pesquisa substituiu parte da matriz de poliuretano por resíduo de policloreto de vinila e adicionou alumina tri-hidratada e cimento para atuar como isolante térmico com resistência a chama na construção civil. Ensaio de absorção de água, densidade, compressão mecânica, inflamabilidade, condutividade térmica, termogravimetria e micrografia eletrônica de varredura foram realizados para caracterizar os compósitos, por fim emissão de dióxido de carbono equivalente e custos de produção. Os resultados apontam boa resistência mecânica, de inflamabilidade, estabilidade térmica e condutividade térmica considerável além de redução de custos com matéria-prima de até 51,50% e redução de emissão de dióxido de carbono equivalente de até 49,24%. Como conclusão foi identificado a possibilidade de uso do material na construção civil, por conseguinte minimizando os impactos do descarte de resíduos e emissões de CO₂ equivalente, incluindo o resíduo em um novo ciclo de vida, contribuindo para uma indústria menos predatória e socio-ambientalmente responsável.

Palavras-chave:

Poliuretanas, PVC (Cloreto de polivinilo), Isolamento térmico, Dióxido de carbono.

ABSTRACT

Reducing raw material costs and minimizing the emission of greenhouse gases are emerging needs for industries, especially in civil construction, due to their predatory and unsustainable production chain. The research replaced part of the polyurethane matrix with polyvinyl chloride residues and added trihydrated alumina and cement to act as a flame-resistant thermal insulator in civil construction. Tests of water absorption, density, mechanical compression, flammability, thermal conductivity, thermogravimetry and scanning electron micrograph were performed to characterize the composites, and finally emission of carbon dioxide equivalent and production costs. The results point to good mechanical resistance, flammability, thermal stability and considerable thermal conductivity, in addition to reducing raw material costs by up to 51.49% and reducing carbon dioxide equivalent emissions by up to 49.24%. As a conclusion, the possibility of using the material in civil construction was identified, thus minimizing the impacts of waste disposal and CO₂ equivalent emissions, including waste in a new life cycle, contributing to a less predatory and socio-environmentally-friendly industry.

Keywords:

Polyurethanes, PVC (Polyvinyl chloride), Thermal insulation, Carbon dioxide.

INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e o aumento do consumo ao longo dos anos despertaram debates mundiais a respeito da necessidade de preservação ambiental através do desenvolvimento sustentável, observando a urgência de limitar o uso dos recursos naturais. Esta necessidade proporcionou estreita relação entre a sociedade e o meio ambiente. O avanço tecnológico propicia desencadear novas formas de utilização de materiais pós-consumo, contribuindo para o plano de desenvolvimento sustentável da Organização da Nações Unidas, além de oportunidades de novos negócios, geração de emprego e inclusão social.

Muitos são os materiais descartados, porém com o avanço da ciência e tecnologia foi possível recolocar tais resíduos em um novo processo produtivo, ou seja, estes tornaram-se insumo para um novo processo. A construção civil, por exemplo, possibilita a incorporação de grandes quantidades de resíduos de outros segmentos, minimizando impactos ambientais negativos com extração de matéria prima para as suas formulações.

Os polímeros, em sua grande maioria, são constituídos por derivados do petróleo, fazem parte do nosso dia-a-dia, presente em aplicações como envase de alimentos, utensílios domésticos, peças eletrônicas, isolante térmico e acústicos, além de utilizados como peças na indústria automobilística, aeronáutica, náutica entre outras. Materiais poliméricos são altamente inflamáveis pois são constituídos por materiais hidrocarbonetos ou derivados de hidrocarbonetos, apresentando de modo geral facilidade de entrar em combustão, sendo necessário cuidados no uso.

Isolamento térmico a partir de placas de poliuretanos são usualmente utilizadas na construção civil, porém muito inflamáveis, liberando fumaça tóxica em caso de incêndio. A pesquisa aqui apresentada constitui em produzir placas de poliuretano com substituição de 50% da matriz de poliuretano por PVC e 40% de cimento e alumina tri-hidratada. Estes apresentaram maior resistência a inflamabilidade (UL-94) e semelhante estabilidade térmica (análise termogravimétrica). A incorporação dos resíduos aumentou a densidade dos compósitos modificando as células do poliuretano, sendo observado por microscopia eletrônica de varredura. Os valores da resistência à compressão dos compósitos possibilitam possíveis aplicações como isolantes entre paredes ou laje. Os compósitos desenvolvidos são adequados para aplicação em edificações como isolante térmico resistente ao fogo. A incorporação dos resíduos nos compósitos proporcionou a redução de até 51,50% dos custos de produção e diminuição de CO₂ equivalente foi de até 49,24%, sendo possível a reciclagem do PVC. Deste modo sugere-se que a indústria da construção

civil considere a incorporação de resíduos como parte de suas formulações, tornando-se mais sustentável.

O trabalho foi descrito no modelo da revista cujo artigo será submetido, conforme regimento interno do Programa de pós-graduação em Ciências Ambientais.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 10 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 12 |
| 2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios-X de Energia Dispersiva..... | 13 |
| 2.2 Absorção de água | 13 |
| 2.3 Densidade Aparente e Compressão Mecânico | 14 |
| 2.4 Condutividade Térmica | 15 |
| 2.5 Análise Termogravimétrica..... | 15 |
| 2.6 Inflamabilidade Vertical e Horizontal..... | 16 |
| 2.7 Emissão de Dióxido de Carbono e Custos | 16 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 17 |
| 3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X de Energia Dispersiva (EDS) | 17 |
| 3.2 Absorção de Água | 22 |
| 3.3 Densidade Aparente e Compressão Mecânico | 23 |
| 3.4 Condutividade Térmica | 25 |
| 3.5 Análise Termogravimétrica..... | 26 |
| 3.6 Inflamabilidade Horizontal e Vertical..... | 28 |
| 3.7 Emissão de Dióxido de Carbono e Custos | 31 |
| CONCLUSÕES | 32 |
| REFERÊNCIAS | 35 |

1 INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil é responsável por edificações, obras destinadas a infraestrutura (pontes, viadutos, túneis) entre outras, proporcionando principalmente bem-estar e segurança para população. Contudo a indústria da construção civil ainda é fortemente dependente de insumos primários, além de ser importante geradora de resíduos, ou seja, com importante impacto ambiental [1,2].

O impacto ambiental negativo pode ser de diversas origens, por exemplo, emissão de gases de efeito estufa pela cadeia de insumos necessários para atender a demanda de matéria-prima, como a fabricação de cimento Portland que emite 1000 Kg de CO₂ para 1 m³ de área construída [3].

Também podem ser citados os polímeros, que são materiais importantes para sistemas hidráulicos, elétricos e de isolamento para atribuir conforto térmico, acústico e reduzir custos com energia [1,4,5], sendo geralmente preparados de derivados do petróleo. O alto consumo de energia em edifícios residenciais e comerciais para aquecimento e resfriamento de ambientes comprometem 20% do consumo global anual de energia [6]. Comumente as espumas rígidas de poliuretano são utilizadas como isolante na construção civil devido a suas propriedades exclusivas, como excelente estabilidade dimensional, alta resistência ao envelhecimento, baixa densidade e baixo coeficiente de condutividade térmica [7,8]. No entanto, um grande problema dessas espumas é a sua inflamabilidade, acompanhada pela produção de gases tóxicos e fumaça durante a combustão. Inúmeros retardantes de chama foram citados por Zhu e Xu [7] e Visakh e colaboradores [8], sendo a principal subdivisão os halogenados e não halogenados.

Os retardantes de chamas halogenados são os mais eficientes, mas os gases da combustão são tóxicos [9,10]. Enquanto que os retardantes de chama não halogenados, não formam gases tóxicos durante a combustão, levando a formação de uma camada protetora na superfície do produto de combustão, reduzindo a difusão do oxigênio para o meio reativo e dificultando a troca de calor [11–13].

A demanda por materiais cimentícios e poliméricos pela construção civil faz com que pesquisadores invistam na produção de novos materiais, que possam atender as normas vigentes e minimizar os impactos socioambientais da indústria da construção civil [4,14,15]. Uma possibilidade é a incorporação de resíduos em diferentes materiais, afim de minimizar a extração de matéria-prima, reduzir o consumo de água e/ou energia e emissão de CO₂ na atmosfera [3,16,17].

Zannerni, Fattah, e Al-Tamimi [3] produziram um novo material ligante no intuito de substituir o cimento Portland comum por diferentes combinações de materiais cimentícios, como escória granulada de alto forno, cinza volante e sílica ativa para uso em concreto geopolimérico. Os resultados demonstraram que a resistência à tração aumentou 12% e o concreto geopolimérico tem o potencial de reduzir a pegada de emissão de carbono em mais de 60%. Zhang e Luo [16] desenvolveram uma bio-espuma rígida de poliuretano, em que, foi substituído o poliol de petróleo por poliol a base de soja. Os resultados mostraram a morfologia interna de células fechadas contribuindo para formulação de material com potencial para propriedades mecânicas e térmicas aprimoradas. Mohammed, Mohammed e Mohammed [17] substituíram parcialmente agregados de concreto por resíduos de PVC a fim de produzir um concreto ecológico. Os resultados indicaram que a substituição de até 30% do agregado grosso e fino usualmente utilizado por agregado de PVC demonstram propriedades aceitáveis para uso. Também a casca de ovo calcinada para usar como filtros para captura de fósforo (P) presente em corpos hídricos [18] ou ainda como um material cimentício suplementar natural, sustentável e alternativo [19].

Portanto existe a possibilidade do uso dos mais variados resíduos na produção de novos materiais, alternativas que contribuem para redução dos impactos ambientais causados pelo setor da construção civil [5,20,21].

Uma alternativa inovadora é o uso de resíduo de PVC como substituto de parte da matéria-prima para produzir espumas que atue como isolante e em caso de incêndio seja retardante de chama. Ainda não foi desenvolvido compósitos de cimento e poliuretano com aparas de PVC, buscando o sinergismo do PVC como retardante de chama halogenado e substituto da matéria-prima e o cimento como retardantes de chama não halogenado, com intuito de levar conforto acústico e térmico em edificações com segurança.

Com acelerado crescimento econômico a China é a maior produtora e consumidora de PVC do mundo, conseqüentemente também é o país da Ásia que mais produz resíduos deste material. Uma análise do ciclo do PVC pós consumo feita por Liu e colaboradores [2] mostra que em 2015 foi gerado 66,3 milhões de toneladas métricas de resíduo, representando 38,20% do uso total do PVC, com estimativa para 2050 de acúmulo do resíduo chegar à 562 milhões de toneladas métricas, representando 7,4 vezes mais que em 2015 [2,22]. Em países da União Europeia em 2018 a produção total de resíduo poliméricos de construção civil foi de 1760 toneladas métricas, deste montante o PVC

representou 51,70%, ou seja, 910 toneladas métricas de resíduos fora descartado em aterros, um total de 228 toneladas métricas, cerca de 25% do total de resíduos produzidos pelo setor [23].

O PVC permanece por até seiscentos anos no ambiente natural sem se degradar [2,24,25]. A inclusão desse resíduo como matéria-prima para um novo material propicia um novo ciclo de vida, contribuindo para o aumento no percentual de reciclagem deste, além de contribuir para a diminuição de risco ambiental com descartes inadequados ou em aterros e explorando sua propriedade como retardante de chama [22,26].

Esta pesquisa teve como objetivo a produção de compósitos com resistência a chama, fazendo uso de resíduos de PVC como substituto de 50% dos reagentes precursores do Poliuretano (PU) com cargas de cimento e alumina tri-hidratada (ATH). Para atender padrões internacionais de isolantes térmicos bem como benefícios socioambientais como a redução de emissão de gases do efeito estufa (GEE) e com a redução de custo de produção na cadeia produtiva de placas de isolamento térmico para a construção civil.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A formulação dos compósitos foi possível através da reação de policondensação entre poliálcool poliéter e tolueno-diisocianato (2,4-TDI:2,6-TDI, 80:20, Audaz Brasil), incorporação de cimento CP-V (cimento ITAMBÉ), de policloreto de vinila (PVC) e alumina tri-hidratada (ATH, HIDROGARD – GP - RAW MATERIAL) seguindo as recomendações de segurança. O resíduo de PVC, doado por construtoras, foram triturados e classificados com peneiras com abertura de 2000 µm, em que, o material passante foi utilizado na produção dos compósitos.

As amostras A1, A2 e A3 (Tabela 1) foram produzidas através da mistura de PVC, ATH e cimento com poliálcool poliéter por 0,5 min. Na sequência foi adicionado toluenodiisocianato e misturado por mais 0,5 min. A mistura foi vertida em moldes previamente revestido com vaselina, e as amostras desmoldadas após 1 h. Estas foram curadas em câmara com água deionizada (pH 6,43) por sete dias, virando a superfície de contato da amostra com a água a cada 24 h. Um medidor digital de temperatura e umidade modelo

Elitech RC-4HC foi utilizado para o controle de temperatura (°C) e umidade relativa (% UR) da câmara. Na Tabela 1 apresenta-se as massas dos reagentes usados para a

preparação das amostras de PU_ATH_CEM (A1), PU_CEM_PVC (A2) e PU_ATH_CEM_PVC (A3).

| Compósito | Poliol poliéter (g) | Tolueno-diisocianato (g) | PVC (g) | CEM (CP-V) (g) | ATH (g) |
|-----------|------------------------|-----------------------------|------------|-------------------|------------|
| A1 | 7,69 | 11,59 | - | 3,11 | 4,60 |
| A2 | 3,86 | 5,78 | 9,64 | 7,71 | - |
| A3 | 3,86 | 5,78 | 9,64 | 3,11 | 4,60 |

Tabela 1: Quantidades de reagentes de poliol poliéter e tolueno-diisocianato, PVC, cimento e ATH utilizados na composição dos compósitos A1, A2 e A3.

Com as massas demonstradas na Tabela 1 foram preparados um total de oito corpos de prova para os ensaios de resistência a compressão e densidade aparente. Para os demais ensaios os corpos de prova foram obtidos a partir de regra de três simples. Os parâmetros técnicos de cada ensaio estão especificados nos subitens a seguir. É importante salientar que a substituição em 50% de PU por PVC foi estabelecida devido à trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, evidenciado por Marques e colaboradores [14], o qual foi possível substituir a mesma porcentagem da matriz de PU por Polietileno tereftalato, outro motivo é a necessidade de usar o máximo possível de resíduo, desta forma contribuindo para minimizar os impactos negativos do descarte inadequado deste no meio ambiente [2,17].

2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios-X de Energia Dispersiva

As micrografias dos compósitos foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um dispositivo JEOL JSM - 6390LV a uma tensão de 15 KV e as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e revestidas com ouro. Para este ensaio foram utilizadas amostras da área íntegra e queimada. As amostras com 3 mm³ também foram examinadas por espectroscopia de raio-X de energia dispersiva (EDS) para análise da composição química [27,28].

2.2 Absorção de água

O teste de absorção de água seguiu os padrões da ISO: 2896 – 2001 e ASTM D2842 – 06 [29,30]. Um total de três amostras para cada compósito com dimensões de 50 mm x 50 mm x 35 mm (comprimento, largura, espessura) foram lixadas (lixa 220) após

processo de corte e então colocadas em estufa por 24 h a 50 °C com variações de ± 2 °C. Em seguida foram deixadas resfriando em dessecador até que as amostras permaneceram na temperatura ambiente e então pesadas [27,31,32]. Na sequência foram imersas em água destilada por 96 h, mantendo as amostras 51 mm abaixo da superfície da água, ao término do período de imersão as amostras foram pesadas e o aumento percentual no peso das amostras foi calculado [27].

2.3 Densidade Aparente e Compressão Mecânico

A densidade aparente foi calculada seguindo os parâmetros normativos ISO: 845 – 2006 e ASTM D1622 – 14 [33,34]. Oito amostras no formato quadrangular com dimensão de comprimento, largura e espessura 59 x 59 x 40 mm (Tabela 1), foram utilizadas para os cálculos [35,36]. Nos testes de compressão os moldes apresentaram volume de 139,24 cm³, com este volume chegou-se as massas de cada componente das amostras através de regra de três simples. Utilizou-se os parâmetros da norma ASTM D1621 – 16 e ISO: 844 – 2007 [37,38], aplicando a força compressiva com célula de carga de 5 kN com um equipamento de teste universal, modelo EMIC DL-30000. A taxa de deslocamento foi de 0,25 mm.min⁻¹, sendo interrompido o teste com deformação de 13% da espessura original das amostras comprimida (ASTM D1621 – 16, ISO: 844 – 2014) [21,39,40]. A Figura 1 mostra os compósitos preparados com PVC, cimento e ATH usados no teste de resistência mecânica à compressão.



Figura 1: Amostras utilizadas para o teste de compressão mecânica: A1 (PU_ATH_CEM); A2 (PU_CEM_PVC), A3 (PU_ATH_CEM_PVC).

2.4 Condutividade Térmica

O teste de condutividade térmico foi em uma caixa térmica com dimensões de 390 mm de profundidade com abertura de 180 mm de largura e 145 mm de altura, revestida com manta térmica laminada e com uma lâmpada de 40 W.

Os corpos de prova com formato retangular com dimensões de 180 mm x 145 mm x 40 mm (comprimento, largura, espessura) foram introduzidos na extremidade aberta da caixa (lado oposto à lâmpada) preenchendo-a completamente. O primeiro termômetro (marca Lotus, 300 °C) foi introduzido à 150 mm de distância da lâmpada, o segundo à 210 mm, introduzido à 5 mm da extremidade interna do corpo de prova e um terceiro termômetro à 5 mm da extremidade externa do corpo de prova, totalizando uma distância de 30 mm entre o segundo e terceiro termômetro, a qual foi utilizada para aferição do fluxo de radiação térmica emitido pela fonte instalada.

As leituras (°C) foram realizadas a cada 30 min até temperatura constante dos termômetros, totalizando 15 leituras para A1, A2 e A3. A condutividade térmica em $W.m^{-1}.K^{-1}$ dos compósitos foram calculadas a partir da equação 1:

$$(1) \quad k = L \frac{h \times A (T_1 - T_2)}{A \times (T_2 - T_3)}$$

Em que:

A corresponde a área em m^2 ;

T_1 corresponde a temperatura em °C do termômetro a 150 mm da lâmpada; T_2

corresponde a temperatura em °C do termômetro a 210 mm da lâmpada;

T_3 corresponde a temperatura em °C do termômetro na face externa das amostras;

L corresponde a espessura das amostras; h

convecção do ar $25. m^{-2}.K^{-1}$

k é o coeficiente condutivo encontrado nos compósitos em $W.m^{-1}.K^{-1}$ [6].

2.5 Análise Termogravimétrica

As medições foram realizadas em um TGA LINES – MODELO – STA PT 1000. As análises foram em atmosfera de oxigênio, a taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}.min^{-1}$ entre $25 \text{ }^\circ\text{C}$ à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ [41]. As curvas foram obtidas em miligramas de perda de massa versus temperatura [27].

2.6 Inflamabilidade Vertical e Horizontal

As amostras para os testes de queima vertical e horizontal foram produzidas a partir de corpos de prova com dimensões de 180 mm de comprimento, 145 mm de largura e 40 mm de espessura. Após o processo de corte, as amostras foram lixadas (lixa 220) e removido o pó da superfície. Para ambos os testes as amostras apresentaram dimensões de 150 mm de comprimento, 14 mm de largura e 9 mm de espessura. Estas foram então colocadas em estufa à 70 °C com variações de ± 2 °C por 168 h, após este período foram colocadas em dissecador por um período de 4 h (UL-94, 2017) [43].

Para o teste de queima vertical um conjunto de cinco corpos de prova foram utilizados. Na sequência foram aplicados os critérios de avaliação, V-0, V-1 e V-2 (ASTM D3801 – 10; UL-94) [42–44].

No teste de queima horizontal, utilizou-se três corpos de prova com as dimensões supracitadas para A1, A2 e A3. Uma chama de 20 ± 1 mm de altura foi aplicada em um ângulo de 45° por 30 s. O tempo de combustão e o comprimento da amostra consumida foram registrados. A classificação foi atribuída quando a velocidade de combustão foi menor que $38 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ (ASTM D635 – 14; UL-94) [43,45].

2.7 Emissão de Dióxido de Carbono e Custos

No banco de dados Inventory of Carbon and Energy (ICE). Foi levantado informações de emissão de dióxido de carbono (CO₂) em Kg equivalente para fabricação das matérias primas utilizadas na produção de A1, A2 e A3 [46]. Na sequência foi calculado as emissões de CO₂-eq de acordo com as quantidades de matéria-prima de cada amostra [3,47]. Para encontrar o CO₂ equivalente multiplicou-se os dados de cada insumo encontrado no banco de dados ICE (Kg CO₂-eq) com as respectivas massas de cada matéria-prima (Kg) necessárias para produzir 1 m³ da amostra A1, A2 e A3 [3].

2.7.1 Custos com Matéria-Prima

A segunda etapa foi relacionada a viabilidade econômica dos compósitos. Esta foi realizada por comparação dos custos diretos (custos de matéria-prima) para produzir as placas com resíduos de PVC incorporados na matriz de PU, bem como a incorporação de cimento e ATH estimando 1 m³ de material produzido, seguindo a metodologia de

Marques e colaboradores [14] e Zannerni, Fattah, and Al-Tamimi [3]. A Tabela 2 apresenta os fatores de emissão de CO₂ equivalente, a quantidade e o valor de cada matéria-prima utilizada nos compósitos A1, A2 e A3.

| | Fator de Emissão | A1 | A2 | A3 | Valor Material | Kg CO ₂ - |
|--------------------------------------|------------------|---------------------------------|------|------|----------------|----------------------|
| poliol poliéter tolueno-diisocianato | *4.26 | 3.12 | 1.56 | 1.56 | 24.53 | |
| **Alumínio (ATH) | 0.00963 | 4.69 | 2.35 | 2.35 | 20.83 | |
| Cimento Portland (CP-V) | 0.28 | 2.41 | - | 2.41 | 2.82 | |
| PVC | - | 1.61 | 4.02 | 1.61 | 0.10 | |
| | | - | 3.91 | 3.91 | 0.07 | |
| | | eq.Kg-1 (Kg) (Kg) (Kg) (USD/Kg) | | | | |

*Emissão equivalente da produção de Poliuretano para seus respectivos reagentes.

** Corresponde a cadeia produtiva do Alumínio.

Tabela 2: Fatores de emissão de dióxido de carbono incorporado para cadeia produtiva, quantidade e Valor (Kg) de matéria-prima para cada compósito, estimados para a produção de placas de 1 m³ de A1 (PU_ATH_CEM); A2 (PU_CEM_PCV); A3 (PU_ATH_CEM_PVC).

Na sequência estão apresentados os resultados e discussões elaborados a partir dos ensaios técnicos realizados no estudo dos compósitos A1, A2 e A3.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos ensaios técnicos para os compósitos A1, A2 e A3 estão apresentados nos subitens a seguir.

3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X de Energia Dispersiva (EDS)

A morfologia interna dos compósitos A1, A2 e A3 foram investigados por microscopia eletrônica de varredura, quanto a substituição de PU por PVC nos compósitos. A Figura 2 demonstra os compósitos A1 (PU_ATH_CEM), A2 (PU_CEM_PVC) e A3 (PU_ATH_CEM_PVC), amostras íntegras, bem como as áreas queimadas das amostras A1', A2' e A3', com aumento de 100X.

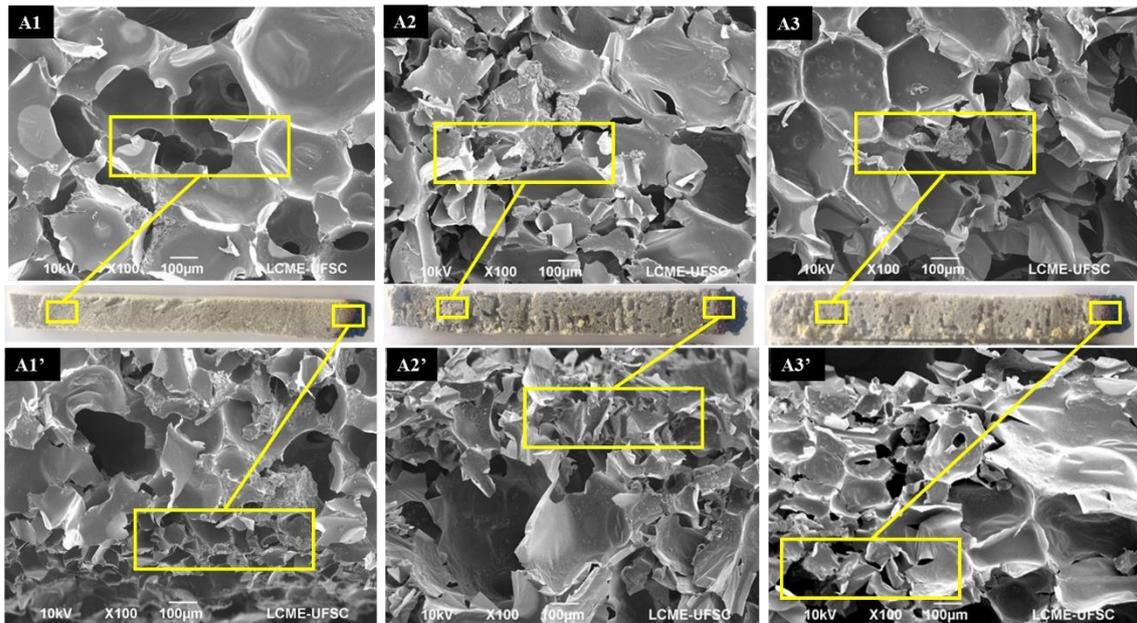


Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura, amostras íntegras A1 (PU_ATH_CEM); A2 (PU_CEM_PCV); A3 (PU_ATH_CEM_PVC) e amostras queimadas A1'; A2'; A3'.

A Figura 2 apresenta o corpo de prova cortado ao meio após ensaio de queima horizontal, a posição onde foi extraída a amostra para o MEV, área íntegra e área queimada e o efeito da adição de ATH, cimento e PVC na formação das células dos compósitos de poliuretano. Observa-se que a Figura 2A1 (PU_ATH_CEM) possui células de formato isotrópico (esférico) fechadas e abertas [32,48], característica esta que influencia diretamente na elasticidade e resistência a compressão dos poliuretanos [48]. Células fechadas são formas usuais em PU devido aos gases gerados na reação de expansão entre poliálcool poliéter e tolueno diisocianato, sendo comum para os três espécimes preparados, porém essa característica foi prejudicada com a adição de partículas de ATH e cimento dispersas na matriz de PU, em A1 [7,14].

Na Figura 2A2 (PU_CEM_PCV) e 2A3 (PU_ATH_CEM_PVC) a estrutura celular foi ainda mais prejudicada devido a presença de PVC tendendo ao formato anisotrópico, bem como diminuindo o tamanho das células [7,14,16]. Ainda na Figura 2 observa-se a imagem MEV na área de contato com a chama. Percebe-se que na área interna, as células apenas da extremidade da amostra foram danificadas por contato direto com fogo para as amostras A1', A2' e A3'. Como não houve propagação da chama, as células próximas ao fogo permaneceram íntegras.

O EDS da área íntegra, Figura 2A1, 2A2 e 2A3 e queimada, Figura 2A1', 2A2' e 2A3' estão apresentados na Tabela 3.

| Elemento Químico | A1 | | A2 | | A3 | |
|------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | Íntegra | Queimada | Íntegra | Queimada | Íntegra | Queimada |
| C | | | | | | |
| N | 6.62±2.30 | 7.87±2.53 | 7.46±3.36 | 7.88±3.18 | 8.11±2.32 | 10.53±3.43 |
| O | 14.26±0.62 | 5.42±0.60 | 16.28±0.94 | 8.90±0.89 | 12.74±0.64 | 7.65±0.98 |
| Mg | - | - | - | - | - | 0.19±0.14 |
| Al | 3.71±0.10 | 1.73±0.21 | 0.17±0.14 | 0.44±0.15 | 3.45±0.21 | 3.28±0.20 |
| Si | 2.34±0.21 | 1.72±0.26 | 2.57±0.34 | 2.57±0.34 | 1.54±0.26 | 3.59±0.47 |
| Ca | 6.46±0.30 | 2.50±0.27 | 12.15±1.04 | 19.68±1.02 | 2.52±0.26 | 6.89±0.54 |
| Fe | - | 1.16±1.16 | - | - | 0.63±0.63 | - |
| Total | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| | 66.61±0.81 | 79.61±0.86 | 61.36±1.04 | 57.71±1.06 | 71.01±0.86 | 67.87±1.27 |

*± correspondem ao desvio padrão.

Tabela 3: Espectroscopia de raios-X de energia dispersiva de A1 (PU_ATH_CEM), A2 (PU_CEM_PVC) e A3 (PU_ATH_CEM_PVC), área íntegra e queimada.

As amostras A1 (PU_ATH_CEM), A2 (PU_CEM_PVC) e A3 (PU_ATH_CEM_PVC) analisadas por EDS na Tabela 3, apresentam alta concentração dos elementos químicos C, N, O, Ca e em menores quantidades Mg, Al, Si e Fe além de variações significativas nessas concentrações ao comparar as áreas íntegras com as queimadas. Ocorreu aumento da quantidade de C na amostra queimada de A1 com relação à amostra íntegra, provavelmente devido à formação de camada de fuligem oriunda da queima formando uma camada carbono/cerâmica [14,49]. As concentrações de carbono na superfície das amostras queimadas, A2 e A3 diminuíram. Ao observar o cálcio percebe-se que a relação é inversa, A1 diminuiu a concentração e em A2 e A3 tem-se aumento da concentração de óxido cálcio na amostra.

Percebe-se que A2 apresentou maior concentração de Al nas amostras queimadas, apesar destas não terem em sua composição o ATH, isto ocorreu devido à presença de Al_2O_3 na composição do cimento utilizado, este que também possui Fe e Mg na sua composição química, elementos encontrados em A1 e A3 em baixas concentrações.

Na Figura 3 tem-se uma sequência de imagens da microscopia eletrônica de varredura para amostra A1, A2 e A3 na região íntegra da amostra após teste de queima horizontal. As ampliações foram: A1 (50X), A1.1 (500X), A1.2 (1000X), A1.3 (5000X),

A1.4 (10000X); A2 (50X), A2.1 (500X), A2.2 (5000X), A2.3 (4000X), A2.4 (10000X) e A3 (50X), A3.1 (1000X), A3.2 (4000X), A3.3 (2000X), A3.4 (10000X).

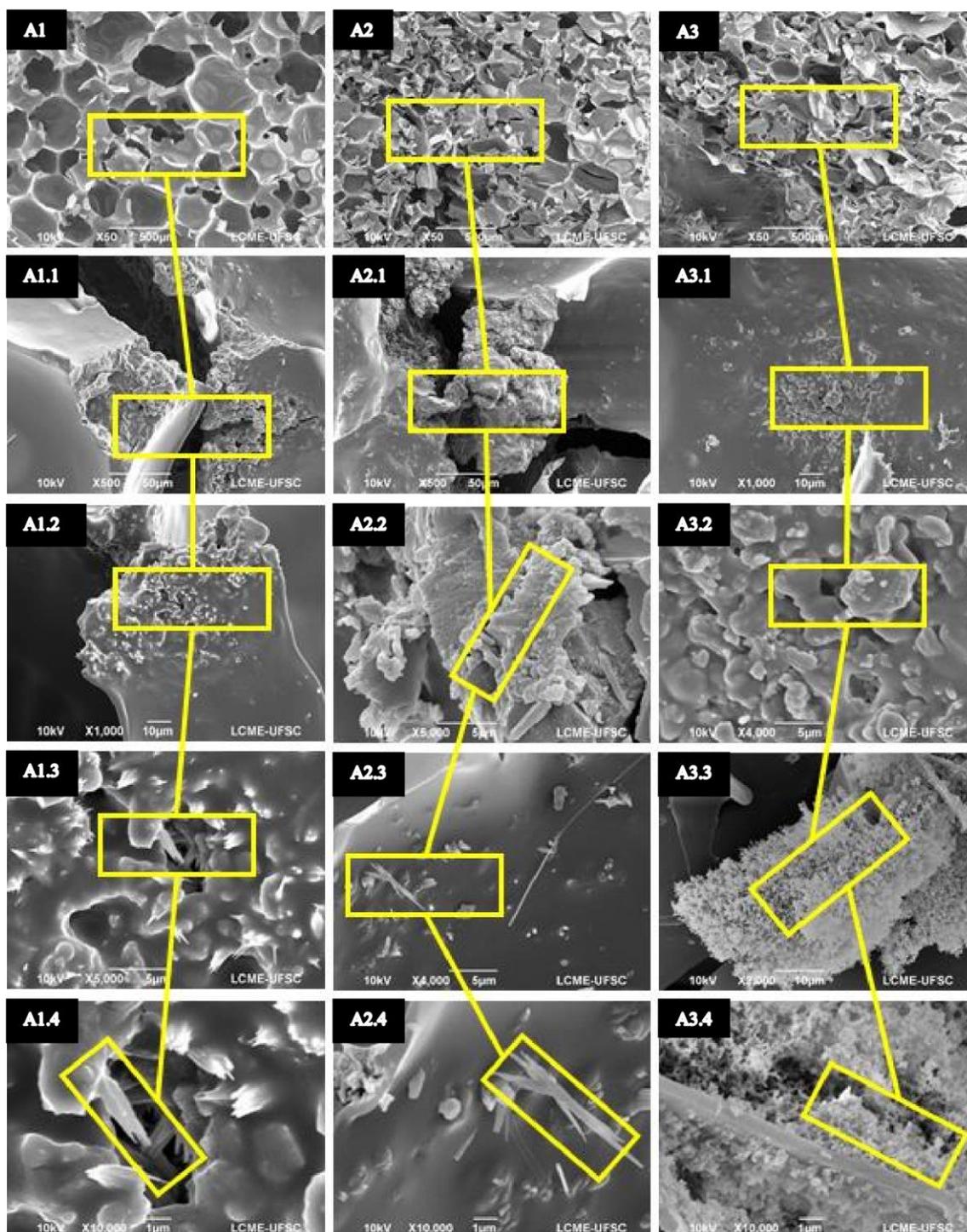


Figura 3: MEV da amostra PU_ATH_CEM - A1 (50X) ampliação; A1.1 (500X); A1.2 (1000X); A1.3 (5000X); A1.4 (10000X), PU_CEM_PVC - A2 (50X) ampliação; A2.1 (500X); A2.2 (5000X); A2.3 (4000X); A2.4 (10000X) e PU_ATH_CEM_PVC – A3 (50X) ampliação; A3.1 (1000X); A3.2 (4000X); A3.3 (2000X); A3.4 (10000X).

Nas micrografias da Figura 3, não foi observado cristais de formato hexagonal típico para hidróxido de cálcio, mas exclusivamente formações típicas de silicato de cálcio

hidratado. Na Figura 3 A1.1 (500X) e A1.2 (1000X), A2.1 (500X) e A2.2 (5000X) e A3.1 (1000X) e A3.2 (4000X) observa-se agregações densas, com maiores aumentos as micrografias da Figura 3 A1.3 (5000X) e A1.4 (10000X), A2.3 (4000X) e A2.4 (10000X) e A3.3 (2000X) e A3. 4 (10000X) apresentam os cristais típicos de silicato de cálcio hidratado emergindo da célula de PU.

A formação de cristais na fase de hidratação de materiais cimentícios obedece diferentes estágios, com reações químicas simultâneas, subsequentes e exotérmicas [50–52]. Inicialmente ocorre a liberação de íons, como SO_4^{2-} , Ca^{2+} , etapa esta que pode ter ocorrido na fase de mistura do cimento com os reagentes poliálcool poliéter e toluenodisocianato. No segundo estágio, conhecido como período de indução, as reações de hidratação ocorrem muito vagarosamente, devido à formação de uma camada de gel de silicato de cálcio hidratado ao redor das partículas de cimento. Este estágio ocorre em um período que vai de minutos até horas, dependendo das características do cimento, adições ou aditivos. No estágio seguinte, devido à saturação iônica da fase aquosa, ocorre a rápida formação do silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), resultando em redução gradual da concentração de íons de Ca^{2+} . Finalmente, ocorre a formação de silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio.

As amostras da Figura 3 A1.4 (10000X), A2.4 (10000X) e A3.4 (10000X) caracterizadas por EDS consistiram principalmente da porção cimentícia, mas estas estavam dispersas na matriz de PU. A Tabela 4 apresenta a composição química destas regiões encontrados nos compósitos [51–55].

| Elemento Químico | A1 | A2 | A3 |
|------------------|-------------|-------------|-------------|
| | Cristal (%) | Cristal (%) | Cristal (%) |
| C | 52.43±0.47 | 51.95±1.66 | 70.76±1.41 |
| N | 8.92±1.63 | 15.26±4.18 | 12.18±4.14 |
| O | 17.35±0.49 | 5.72±0.97 | 4.27±0.78 |
| Mg | 0.89±0.07 | - | 0.23±0.18 |
| Al | 0.89±0.17 | 0.09±0.09 | 0.31±0.25 |
| Si | 3.96±0.21 | 5.16±0.75 | 3.82±0.55 |
| Ca | 15.57±0.49 | 15.16±1.15 | 8.43±0.68 |
| Fe | - | 6.66±6.50 | - |
| Total | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

*± corresponde ao desvio padrão.

Tabela 4: Espectroscopia de raios-X de energia dispersiva de A1 (PU_ATH_CEM), A2 (PU_CEM_PVC) e A3 (PU_ATH_CEM_PVC), análise química dos cristais.

Nas amostras, houve altas porcentagens dos elementos químicos C, N, O e Ca. A porcentagem de Ca e Si, sugere-se que a reação de hidratação do cimento sem/com ATH forme hidrato de silicato de cálcio confirmando imagens do MEV, mas também pode-se ter em menor porcentagem hidrato de aluminato silicato de cálcio, sendo que o cálcio possa ser substituído por outro cátion, por exemplo, magnésio e ferro [50,51].

3.2 Absorção de Água

A absorção de água por materiais para aplicabilidade de isolante em edificações não deve ser elevada, evitando patologias decorrentes de peso ou da proliferação de microrganismos. A absorção de água está diretamente relacionadas com células abertas, densidade, além da higroscopicidade dos materiais usados na mistura [56,57]. Os resultados para absorção de água para os três compósitos preparados estão na Figura 4.

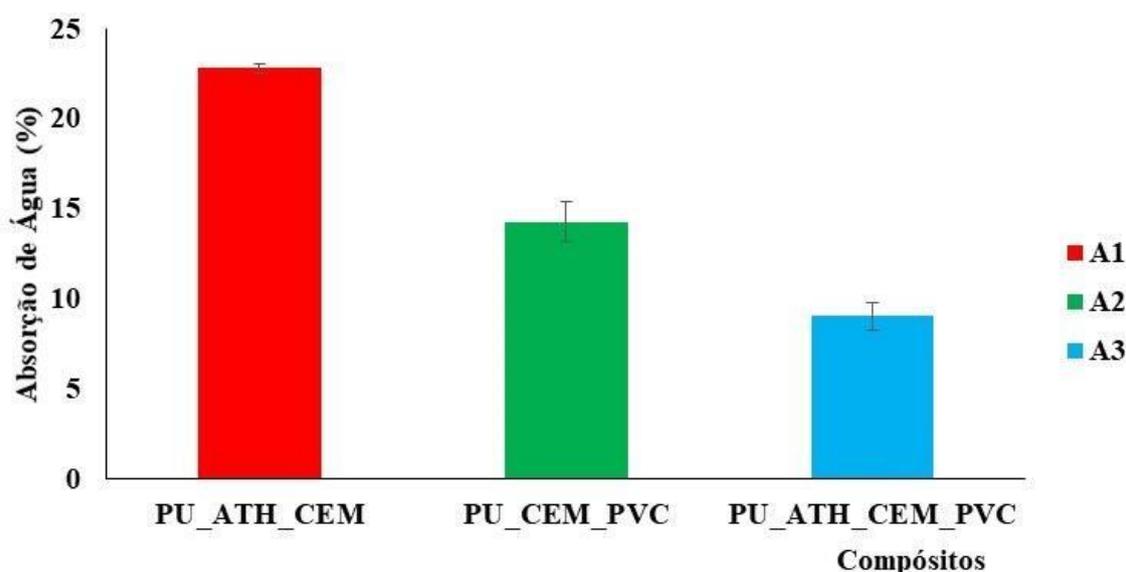


Figura 4: Porcentagem de ganho de massas dos corpos de prova após imersão por 96 h em água destilada para A1 (PU_ATH_CEM), A2 (PU_CEM_PCV) e A3 (PU_ATH_CEM_PVC).

Na Figura 4, as amostras A1, A2 e A3 submetidas ao teste de absorção de água apresentaram aumento de massa médio de 2,89 g ($22,78 \pm 0,28\%$), 2,50 g ($14,25 \pm 1,07\%$) e 1,51 g ($9,00 \pm 0,74\%$), respectivamente.

Um fator que contribuiu para minimizar absorção de água nos compósitos A2 e A3 foi a substituição de 50% da matriz de PU por PVC, considerando o comportamento não higroscópico do PVC [25]. Este melhoramento quanto a absorção de água dos compósitos A2 e A3 a partir da substituição de PU por PVC impacta diretamente na aplicabilidade destas placas na construção civil entre outras. A quantidade de água

absorvida de materiais poliméricos é uma característica que está diretamente dependente da estrutura celular da espuma no caso dos poliuretanos, bem como, das propriedades físicas dos materiais utilizados para enchimento [32,56,57].

Ao analisar as imagens MEV (Figura 3A1) percebe-se que o compósito A1 possui número considerável de células abertas com dimensões individuais maiores que A2 e A3, o que contribuiu para a maior taxa de absorção entre os três compostos estudados. Para os compósitos com PVC a diminuição de absorção de água indica que estes possuem células predominantemente fechadas (Figura 3A2 e A3), como também demonstrado nos estudos de Marques e colaboradores [14] e Wang e colaboradores [58], incluindo também a característica higroscópica do PVC.

3.3 Densidade Aparente e Compressão Mecânico

A densidade média da amostra A1 foi $177,27 \pm 1,68 \text{ Kg/m}^3$, A2 com $186,31 \pm 2,69 \text{ Kg/m}^3$, e A3 foi $187,90 \pm 2,35 \text{ Kg/m}^3$ (ASTM D1622 – 03; ISO:845 – 2006). A diferença na densidade das amostras pode ser explicada pela variação das partículas de PVC com dimensões e massas não padronizadas, o qual substituiu o PU em 50% nas amostras A2 e A3 tornando-as 5% mais densas que A1 [41,59].

Os efeitos da incorporação de ATH, cimento e substituição de 50% de PU por PVC foram estudados, possibilitando compreender o perfil de resistência a deformação através da força compressiva (ASTM D1621 – 16, ISO:844 – 2014). Para atender as especificações de resistência mecânica de espumas de poliuretano para fins de isolamento térmico, estas necessitam obter resistência compressiva mínima de 0,1 MPa (ASTM D1621 – 16, ISO:844 – 2014), embora não terem função estrutural [49]. Na Figura 5 tem-se o resultado do teste de resistência mecânico de compressão para A1, A2 e A3.

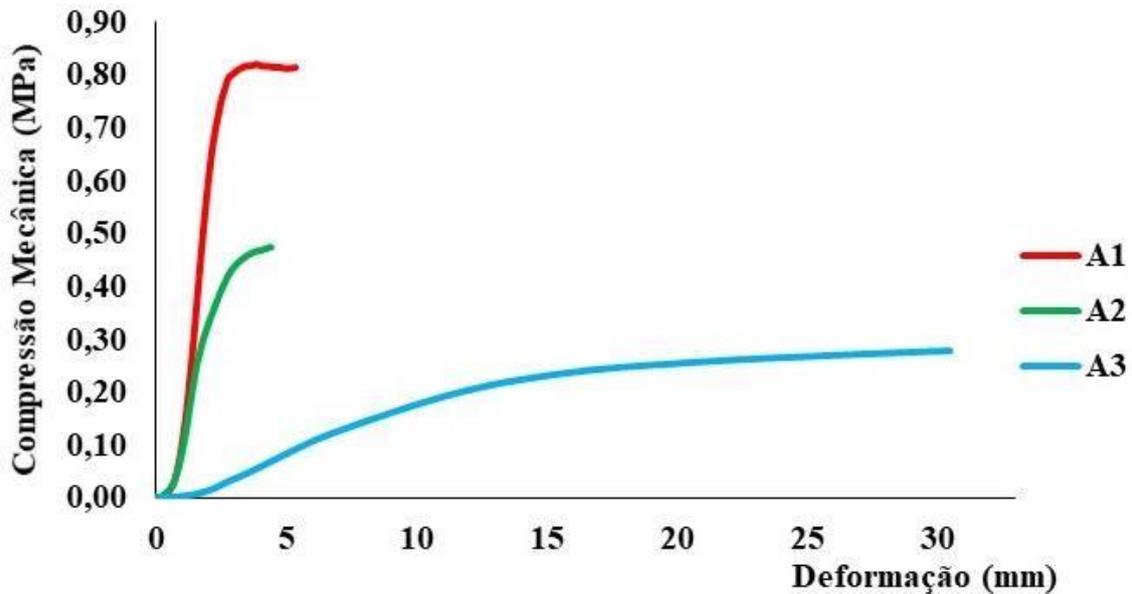


Figura 5: Resistência mecânica a compressão dos compostos A1 (PU_ATH_CEM), A2 (PU_CEM_PCV) e A3 (PU_ATH_CEM_PVC).

Segundo Gaidukova e colaboradores [48] a elasticidade e resistência mecânica de espumas de poliuretano dependem de células serem anisotrópicas, esta característica não foi observado como mostrado na Figura 3. As amostras A1, A2 e A3 da Figura 5, inicialmente a resistência a compressão apresentou-se elástica seguida de deformação plástica [49,60]. Dentre os três compostos estudados, a melhor resistência foi para o composto A1, com 0,81 MPa, seguido por A2 com 0,47 MPa e A3 apresentou resistência máxima de 0,27 MPa, ficando dentro dos padrões normativos para isolantes térmicos estabelecidos pela ASTM D1621 – 16 e ISO: 844 – 2014 [21].

A diminuição na resistência a compressão para A2 e A3 em relação a A1 também pode ser explicada pelo fato dos reagentes formadores de células terem sido reduzidos em 50%, e que o PVC provocou um colapso na formação das células de PU (Figura 2) [39]. A substituição do PU por PVC pode ter dois efeitos intermoleculares, o PVC quebrou as interações de hidrogênio na matriz PU e as novas interações de hidrogênio PVC com PU não foram o suficiente para compensar as perdas da matriz, causando danos a resistência compressiva [14,28]. Considerando que as amostras A2 e A3 diminuíram 41,97% e 66,66% respectivamente sua resistência a compressão em relação a A1, subjugase-se que o PVC tenha sido o responsável pela redução da resistência máxima de compressão.

Quando se fala de resistência a compressão mecânica em materiais cuja estrutura possui cimento, a água é fator determinante para a formação de silicatos e aluminatos hidratados, formando uma massa cimentícia rígida e resistente [52,61]. Neste estudo os

óxidos de metal (Tabela 4) do cimento não atuaram em uma possível melhora na resistência a compressão do compósito, atuando apenas como enchimento, formando cristais de C-S-H dispersas nas paredes das células de PU e nas partículas de PVC [50,51,54], rompendo as células e junto com o ATH e PVC proporcionando redução na resistência do material [14].

3.4 Condutividade Térmica

Os isolantes térmicos possuem como principal função, a redução de passagem de calor de uma área mais quente para uma área mais fria, permitindo a redução de perdas por transmissão, ocasionando diminuição do consumo de energia para resfriamento ou aquecimento [5,21,62]. Na Figura 6 pode ser observada a condutividade térmica em relação a densidade das amostras A1, A2 e A3.

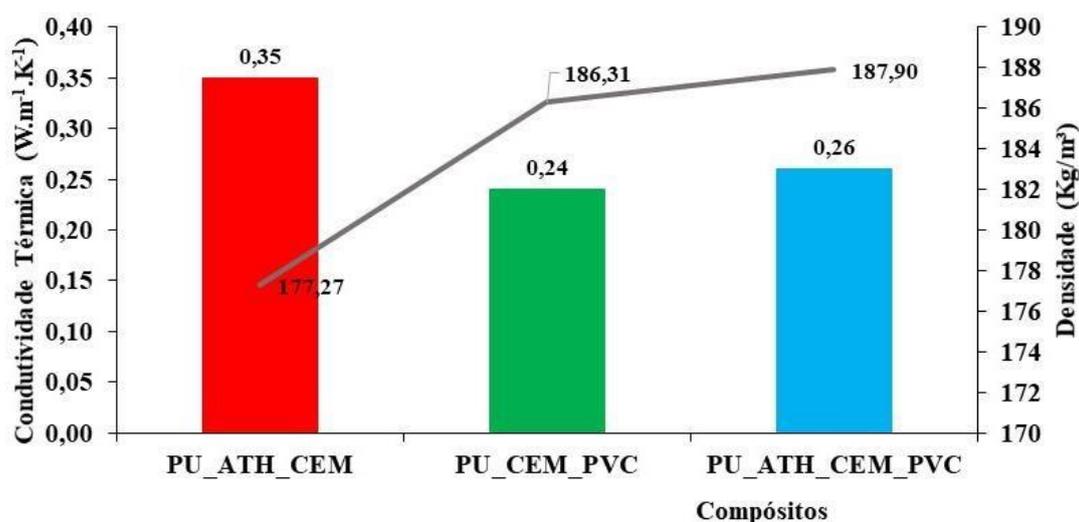


Figura 6: Condutividade térmica em relação a densidade dos compósitos A1 (PU_ATH_CEM), A2 (PU_CEM_PCV) e A3 (PU_ATH_CEM_PVC).

Na Figura 6 a condutividade térmica da amostra A1 foi 0,35 W.m⁻¹.K⁻¹, já em A2 e A3 foi 0,24 W.m⁻¹.K⁻¹ e 0,26 W.m⁻¹.K⁻¹, respectivamente. Os testes de condutividade térmica demonstraram que o aumento da densidade das amostras provocou a diminuição do coeficiente condutivo de A2 em 31,43% e A3 em 25,71% em relação a A1, isso ocorreu provavelmente pelo fato de ocorrer mudanças físicas de formato e tamanho das células, além da quantidade de células fechadas serem diferentes conforme demonstra Figura 3A1, A2 e A3 [63–65]. Este resultado também foi observado por Członka e colaboradores [32]. Observa-se que o aumento na condutividade térmica da amostra A3 em relação a A2, pode

ter ocorrido por conta da substituição de parte do cimento por ATH, já que a substituição de PU por PVC foi a mesma.

É importante salientar que espumas de poliuretanos possuem estruturas com 95% de CO₂ (gás de sopro) com condutividade térmica de 0,015 W.m⁻¹.K⁻¹, o qual, ficou comprometido com a incorporação de partículas de ATH, cimento e PVC [31,63].

As substituição de PU por 50% de PVC que possui condutividade térmica 0,21 W.m⁻¹.K⁻¹ (ASTM E1730 – 19) [66,67], a utilização de ATH com a condutividade térmica relativamente alta, 36 W.m⁻¹.K⁻¹ [68], além de cimento com condutividade térmica entre 0,5 e 0,6 W.m⁻¹.K⁻¹ [69] proporcionaram aumento na densidade e conseqüentemente maior condutividade térmica para os compósitos A1, A2 e A3 quando comparado com as espumas de PU para o mesmo fim, que possui condutividade térmica aproximada de (0,017 W.m⁻¹.K⁻¹) e densidade de 32 Kg/m³ [32,61,63,68,70,71].

Segundo Delucis e colaboradores [63] as ligações de uretano podem aumentar a condutividade térmica, sendo estas em maior quantidade na amostra A1.

3.5 Análise Termogravimétrica

Na Figura 7, as amostras A1, A2 e A3 apresentaram três eventos térmicos, os dois primeiros com temperaturas semelhantes, e o terceiro apresentou variação de temperatura.

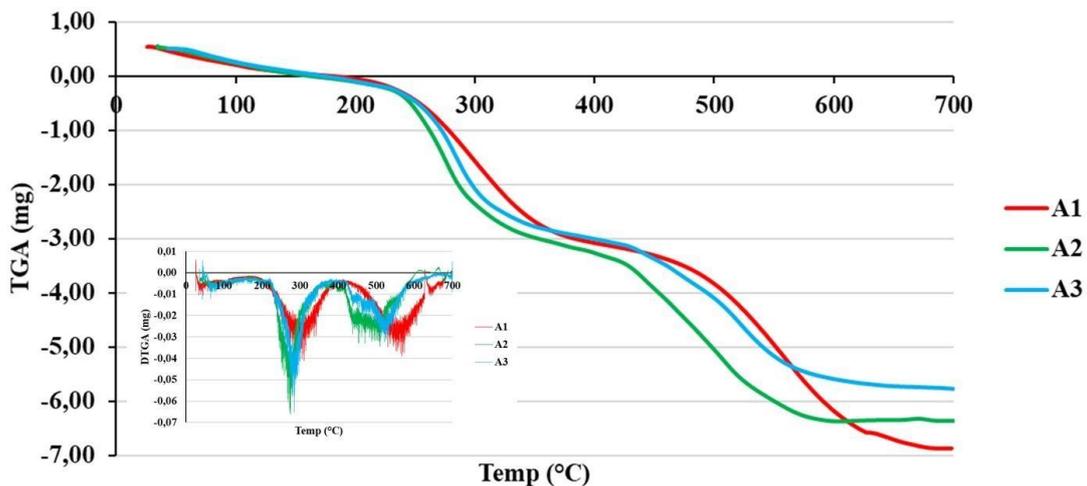


Figura 7: Termogravimetria e derivada do TGA de A1 (PU_ATH_CEM); A2 (PU_CEM_PCV); A3 (PU_ATH_CEM_PVC).

O primeiro evento para as três amostras foi a perda de água de hidratação em temperatura de 201,4 °C, 205,3 °C e 226,2 °C para A1, A2 e A3, respectivamente. A temperatura de desidratação dos produtos de cimento podem variar de 100 °C a mais de

200 °C, pois depende a que molécula a água está associada, por exemplo, aos cristais de silicato de cálcio hidratado [54,55] ou hidratos de aluminatos [14,54,55,72].

A temperatura de decomposição de início do segundo evento de decomposição foi atrasada para os compósitos quando comparado as temperaturas dos materiais puros. A amostra A1 a temperatura inicial de decomposição foi em 244,40 °C, A2 em 243,70 °C e A3 em 254,00 °C, deste modo pode-se afirmar que os compósitos foram mais estáveis, comparando-os com o PU, que possui temperatura de degradação térmica em atmosfera de oxigênio (O₂) iniciando em 200 °C formando hidroperóxidos que são instáveis e se decompõem rapidamente, formando radicais livres altamente inflamáveis como aldeídos ou ácidos, através da quebra de ligações do segmento rígido [14,73–75]. Enquanto que o PVC a taxa de decomposição inicia entre 150 °C à 180 °C em O₂ e pode ser até cinco vezes mais rápida que em ambiente inerte, podendo estar relacionada com a oxidação, sendo o ácido clorídrico (HCl) o principal produto da combustão na desidrocloração [26,76,77].

Na literatura a análise termogravimétrica e o derivado do ATH exhibe dois estágios, a primeira transição deve ser em 240 °C, correspondente à formação do produto intermediário, o hidróxido de óxido de alumínio (AlOOH), e a segunda transição em torno de 290 °C, com a formação de óxido de alumínio (Al₂O₃) [13,58,78]. Para o cimento a temperaturas de decomposição teórica para os hidratos do silicato de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio e hidratos de aluminatos é de 350 °C, 450 °C, 260 °C respectivamente [54,72].

Deste modo, ATH e cimento contribuíram para aumentar a estabilidade dos compósitos, sendo que na análise termogravimétrica e o derivado (Fig. 7) o máximo da temperatura de decomposição térmica do compósito A1 no segundo patamar foi de 297,10 °C com 3,09 mg de perda de massa (30,03%), valor próximo a decomposição de hidróxido e o terceiro patamar ocorreu a 577,90 °C apresentando 3,91 mg de perda de massa (38,89%). Para o compósito A2 no segundo patamar de perda de massa a temperatura foi de 273,10 °C com 2,98 mg de perda de massa e o terceiro em 494,10 °C (decomposição de hidróxido) com 3,24 mg de perda de massa, 28,03% e 30,49% respectivamente. Para o compósito A3 teve 2,68 mg de perda de massa, 32,94% à 283,15 °C no segundo patamar e no terceiro patamar 34,47% à 516,20 °C totalizando 2,81 mg de perda de massa [9]. Em geral, o segundo estágio da decomposição endotérmica correspondia à ruptura do segmento rígido de uretano, e o terceiro estágio correspondeu à decomposição térmica do segmento flexível, o polioli.

Ressaltamos que na literatura a temperatura de degradação inicial de ATH, cimento e PVC apresenta-se inferior à dos compósitos, indicando a ocorrência de sinergismos entre estes materiais consequentemente melhorando a estabilidade térmica [14,26,54,55,73,74,76,77].

3.6 Inflamabilidade Horizontal e Vertical

Quando se pretende fazer isolamento térmico em edificações utilizando poliuretanos é preciso que se tome precaução quanto a resistência ao fogo. Deste modo aditivos retardadores de chama são necessários para evitar que em caso de incêndio a chama se propague com facilidade [14,63,79]. A Figura 8 mostra visualiza-se as amostras após os testes de queima horizontal e suas porcentagens de perda de massa.

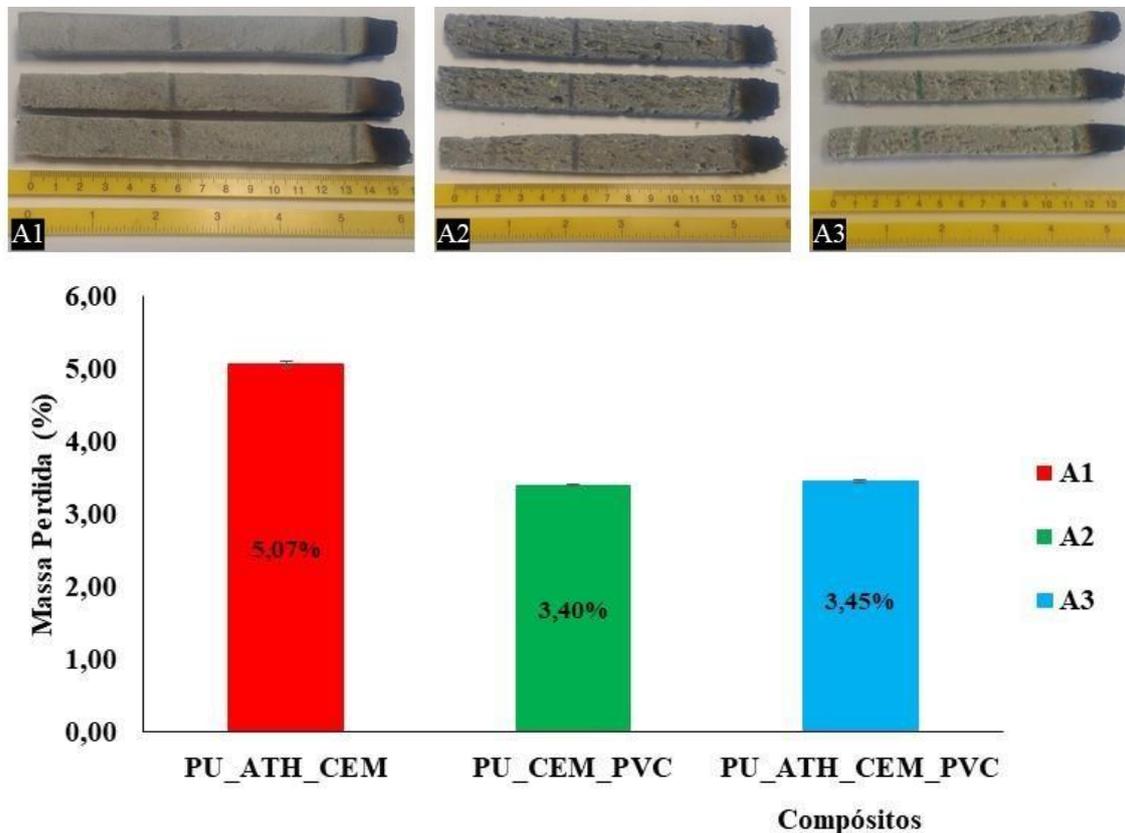


Figura 8: Teste de queima horizontal e sua respectiva perda de massa em porcentagem: A1 (PU_ATH_CEM); A2 (PU_CEM_PVC); A3 (PU_ATH_CEM_PVC).

Na Figura 8 observa-se que as amostras A1, A2 e A3 não atingiram a marca de 25 mm e o fogo se extinguiu assim que foi retirado o bico de Bunsen. Portanto, todas as amostras foram classificadas segundo UL-94. Em porcentagem as amostras A1, A2 e A3 perderam 5,07%, 3,40% e 3,45% respectivamente. A amostra A1 perdeu $0,19 \pm 0,04$ g de

sua massa, já as amostras A2 e A3 perderam $0,13\pm 0,01$ g e $0,09\pm 0,02$ g, respectivamente, durante o teste de inflamabilidade horizontal. Nota-se que a maior perda de massa foi do compósito A1 o qual não foi substituído 50% da carga de PU por PVC.

Os corpos de prova após o teste de queima vertical estão apresentados na Figura 9.

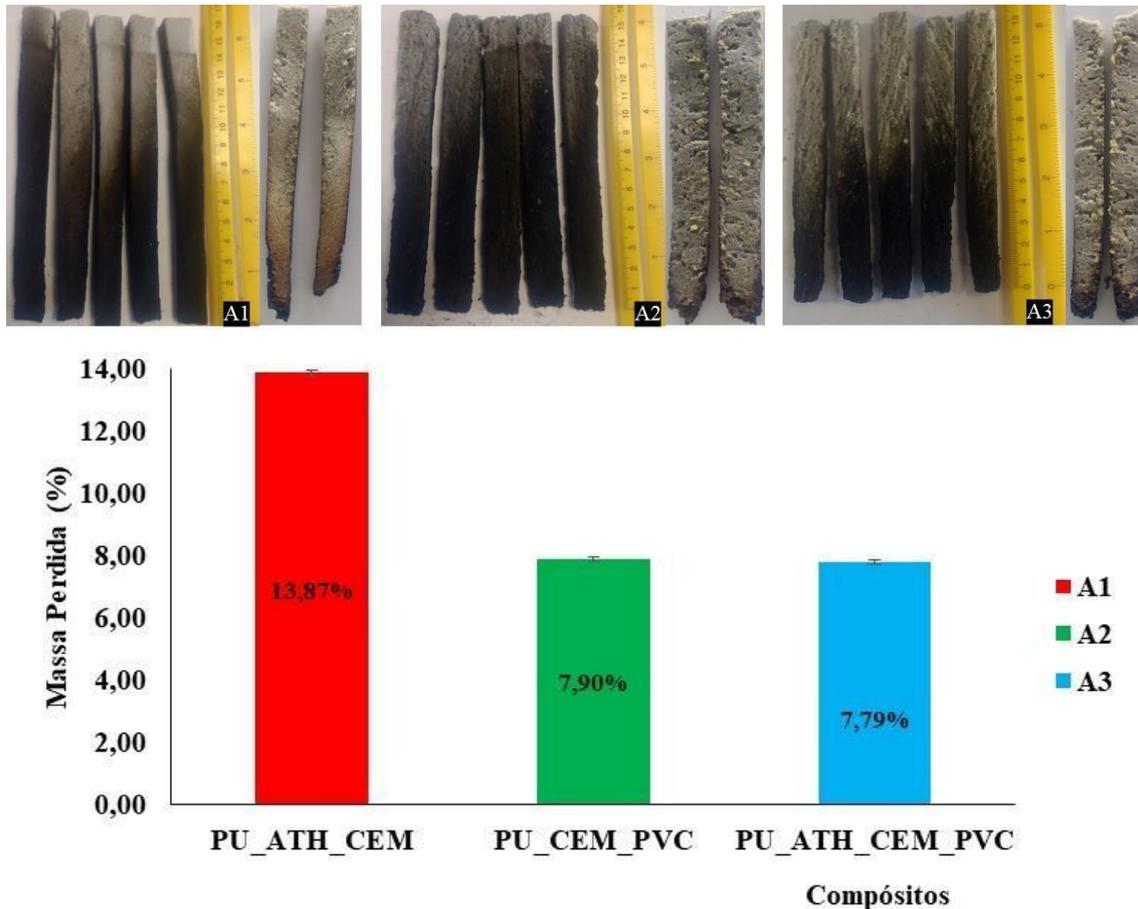


Figura 9: Teste de queima horizontal e sua respectiva perda de massa em porcentagem: A1 (PU_ATH_CEM); A2 (PU_CEM_PCV); A3 (PU_ATH_CEM_PVC).

Para as amostras A1 e A2, Figura 9, visualmente percebe-se que alguns corpos de prova conseguiram propagar chama enquanto havia aplicação do bico de Bunsen até o prendedor. Já para o conjunto de amostras A3, o qual tem adição de PVC, ATH e cimento o fogo não conseguiu alcançar o prendedor. As imagens cortadas ao meio demonstram a interação da chama no interior da amostra no teste de queima vertical. Nota-se que para a amostra A1 o fogo conseguiu penetrar o interior da amostra 42 mm acima da área de contato com a chama, já as amostras A2 e A3 esse comportamento não foi observado, o que indica maior resistência a chama para estes compósitos. A perda de massa representada na Figura 9 indica que a amostra A1 foi a que mais perdeu massa, $0,58\pm 0,08$

g. As amostras A2 e A3 perderam $0,32\pm 0,07$ g e $0,19\pm 0,06$ g, respectivamente, indicando a eficácia do uso de PVC, ATH e cimento na composição dos compósitos. Em porcentagem as amostras A1, A2 e A3 perderam 13,87%, 7,90% e 7,79% respectivamente.

A Tabela 5 apresenta os tempos de queima e sua somatória, bem como, se a chama atingiu o prendedor e se houve gotejamento da amostra causando queima do algodão para os três compósitos estudados e classificação segundo UL-94.

| Amostra | Tempo Combustão para os | | | | | Σ dos Tempos | Queimado até o Prendedor | Algodão Queimado (s) | Classificação |
|---------|-------------------------|------|------|------|-------|---------------------|--------------------------|----------------------|---------------|
| | Corpos de Prova (t) | | | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | | |
| A1 | 9,92 | 9,19 | 5,95 | 13,1 | 12,53 | 50,69 | Sim | Não | V-1 |
| A2 | 2,32 | 2,18 | 5,17 | 5,75 | 5,31 | 20,73 | Sim | Não | V-1 |
| A3 | 0,21 | 1,69 | 0,75 | 1,6 | 0,85 | 5,10 | Não | Não | V-0 |

Tabela 5: Tempo de queima e somatória em segundos dos testes de queima vertical, queima até o prendedor e gotejamento das amostras, bem como classificação para A1 (PU_ATH_CEM); A2 (PU_CEM_PCV); A3 (PU_ATH_CEM_PVC) segundo UL-94.

Observa-se na Tabela 5 que todas as amostras foram classificadas segundo a norma UL-94. Em A1 a somatória dos tempos ultrapassou 50 s de permanência da chama, duas amostras tiveram tempo superior à 10 s e a chama também atingiu o prendedor, classificando-a como V-1. Já para o compósito A2 o somatório de tempo de queima foi 59,10% menor que A1, classificado como V-1 devido o atingimento da chama no prendedor (ASTM D3801-10; UL-94). Em A3 a redução da somatória do tempo de queima apresentou-se 75,41% e 89,94% menor em relação a A2 e A1 respectivamente, classificação V-0. A diminuição nos tempos de queima em A2 e A3, indica que o ATH / cimento em sinergismo com o resíduo de PVC interferiu de forma positiva no combate a chama, apresentando maior estabilidade térmica (ASTM D3801-10; UL-94) [63,79].

Nota-se que a adição de PVC e ATH são de suma importância para diminuir o tempo de queima e extinguir a chama do material. O ATH é um composto químico, fórmula $Al(OH)_3$ usualmente utilizada em materiais poliméricos por sua função ante chama, sendo um retardador de chama não halogenado que minimiza a propagação da

chama, possibilitando aumento no tempo de fuga em ambientes incendiados [49,80]. A função principal do ATH é romper o processo de combustão, aumentando a estabilidade térmica do polímero [44,78], além de ter a função de reter a fumaça. Sua decomposição é considerada endotérmica liberando água e alumina, em que, a água liberada ajuda a diluir os gases inflamáveis e as concentrações de oxigênio na área de formação de chama, formando uma camada cerâmica que dificulta a saída de gases de combustão como o ácido clorídrico liberado pelo PVC o que diminui o poder de fogo presente [44,49,80].

O PVC é um retardador de chama halogenado o que requer cuidados quanto ao seu uso, pois ao entrarem em contato com o fogo, emitem ácido clorídrico [81]. A liberação de ácido clorídrico na fase de desidrocloração [26,82] age como retardador de chama na fase gasosa, contribuindo para diminuir o poder de fogo. A capacidade de extinguir a chama, como observa-se nos testes de queima Horizontal e Vertical, os compósitos com a substituição em 50% de PU por PVC obtiveram menor tempo de queima e melhor classificação em A3, segundo UL-94. Portanto o uso do ATH / cimento e sua função de diluição e aprisionamento de gases inflamáveis se torna vital para melhorar a estabilidade térmica dos compósitos estudados [26,44,81]

3.7 Emissão de Dióxido de Carbono e Custos

Para avaliar a emissões de CO₂ na produção de quaisquer materiais considera-se o impacto ambiental do produto desde a extração da matéria-prima até o fim da produção, avaliando a fase de extração, processamento, transporte e fabricação, ou seja, coleta-se todos os dados do berço ao fim da vida útil do produto [3,6,47,83]. Para as amostras A2 e A3, o PVC não foi considerado no cálculo, pois as suas emissões de CO₂, são da cadeia produtiva para uso como eletrodutos na construção civil, portanto neste estudo ele entra em um novo ciclo, reutilizado nos compósitos, substituindo 50% da matriz de PU [3].

Os valores da Tabela 2 são decorrentes de uma análise de preço de venda do mercado brasileiro. Como não fora encontrado valor de CO₂-eq especificamente para a produção de Alumina tri-hidratada, foi considerado neste estudo o valor da cadeia produtiva do alumínio encontrado no banco de dados ICE sendo este valor, a média mundial. Segundo Tong e colaboradores [84] o refino de alumina consome pouca eletricidade e a quantidade gerada depende do tipo de bauxita e suas propriedades químicas e físicas, podendo representar até 80% das emissões de CO₂, pois utiliza-se de combustíveis fósseis, como carvão, óleo pesado e gás natural. Na Figura 10 observa-se

graficamente a quantidade de CO₂ equivalente e os valores em reais para produção de 1 m³ das amostras A1, A2 e A3.

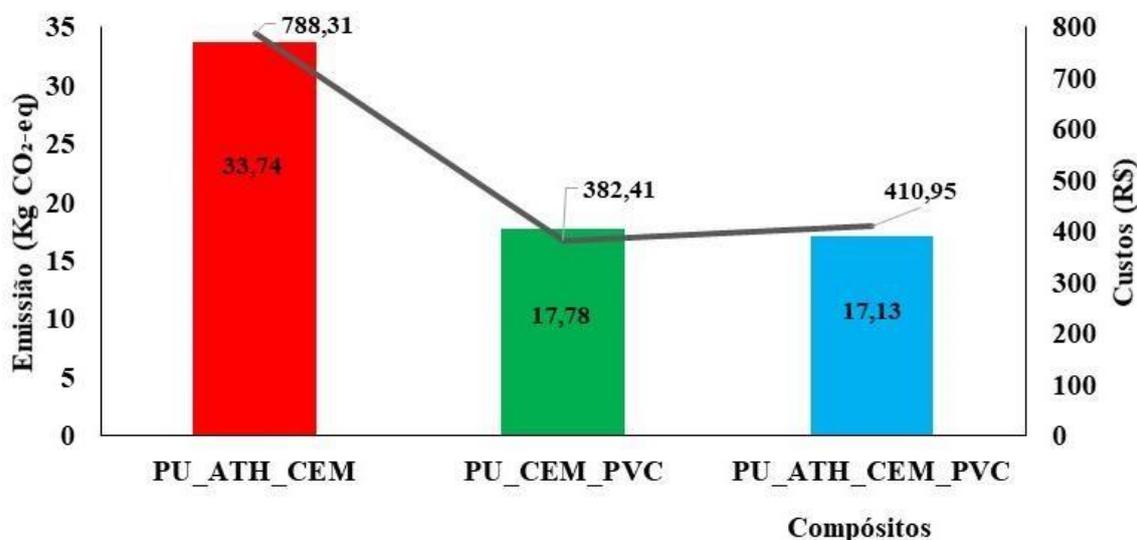


Figura 10: Emissão de CO₂ equivalente na produção de 1 m³ de A1 (PU_ATH_CEM), A2 (PU_CEM_PCV) e A3 (PU_ATH_CEM_PVC) e custos de matéria-prima.

Observa-se na Figura 10 que o uso de PVC na produção de placas para isolamento térmico contribuiu para redução considerável dos custos com matéria prima e emissão de CO₂ equivalente. A amostra A1 apresentou custo com matéria-prima de R\$ 788,31 e emissão de 33,74 CO₂-eq, comparando com as amostras A2 R\$ 382,41, emissão de 17,78 CO₂-eq e A3 R\$ 410,95 com emissão de 17,13 CO₂-eq os quais substituiu-se poliálcool poliéter e tolueno-diisocianato por PVC, a redução de custos foi de 51,50% para A2 e 47,87% para A3 em relação a A1. Já a redução de CO₂-eq foi de 47,31% e 49,24% para A2 e A3 respectivamente em relação a A1.

Comparando os valores para produzir 1 m³ dos compósitos A1, A2 e A3 com o valor de mercado de placas de poliuretano estabelecidos por Marques e colaboradores [14] a redução de custos com matéria-prima foi de 73,78%, 87,89% e 86,33% respectivamente com variação de densidade de 21,68% à 26,11%.

CONCLUSÕES

O Estudo mostra que o uso de PVC como matéria prima secundária na produção de placas de PU para construção civil, torna-se uma alternativa viável tecnicamente para a inserção deste resíduo em um modelo de produção circular, agregando valor e minimizando impactos socioambiental.

A micrografias eletrônicas de varredura demonstraram que as partículas de PVC na matriz de PU ocasionou mudanças significativas nas ligações de uretano do PU, prejudicando o formato das células, que passaram de isotrópicos abertas e fechadas em A1, para anisotrópicos com maior número de células fechadas e de menor tamanho em A2 e A3.

A mudança na estrutura celular dos compósitos A2 e A3 acarretou menor resistência compressiva e menor absorção de água devido ao uso de PVC em suas composições em comparação com A1.

A termogravimetria e as características de inflamabilidade foram favoráveis, atendendo a legislação internacional e indicando sinergismo entre o cimento / ATH / PVC, melhorando a estabilidade térmica dos compósitos e reduzindo o tempo de propagação de chama de A2 e A3 em relação a A1.

A substituição de 50% de PU por PVC proporcionou redução de custos com matéria-prima e emissão de GEE contribuindo para um novo ciclo de vida do resíduo de PVC, aumento da reciclagem deste através da reutilização e contribuindo para minimizar a pegada ecológica da cadeia produtiva da construção civil, tornando-a mais socioambientalmente sustentável.

Para trabalhos futuros sugere-se aprimoramento da característica térmica e a densidade dos compósitos. Pois neste estudo os compósitos apresentaram densidade e condutividade térmica superior ao ideal que é de 32 à 160 Kg/m³ com coeficiente condutividade de 0,030 à 0,041 W.m⁻¹.K⁻¹, ainda assim são menores que a densidade e condutividade do tijolo furado, 1100 à 1400 Kg/m³ com condutividade de 0,4 a 0,8 W.m⁻¹.K⁻¹.

Porem apesar da condutividade térmica e densidade estarem acima do ideal para isolantes térmicos percebe-se que o uso dos compósitos em especial A2 e A3 como por exemplo em paredes *draw wall* traria mais conforto térmico, menor custo, menor peso, maior segurança em caso de incêndio em comparação com as paredes feitas de alvenaria.

Agradecimentos

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), a Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPSC) [nº 06/2017, Grupo de Pesquisa em Materiais Ativos], ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica de Varredura (LCME – UFSC), a empresa Raw Material, pela doação de

alumina tri-hidratada (HIDROGARD – GP) produzida pela HUBER Engineered Materials e as construtoras que doaram o resíduo de PVC.

REFERÊNCIAS

- [1] D. Carvajal-Arango, S. Bahamón-Jaramillo, P. Aristizábal-Monsalve, A. Vásquez-Hernández, L.F. Botero Botero, Relationships between lean and sustainable construction: Positive impacts of lean practices over sustainability during construction phase, *J. Clean. Prod.* (2019). doi:10.1016/j.jclepro.2019.05.216.
- [2] Y. Liu, C. Zhou, F. Li, H. Liu, J. Yang, Stocks and flows of polyvinyl chloride (PVC) in China: 1980-2050, *Resour. Conserv. Recycl.* 154 (2020). doi:10.1016/j.resconrec.2019.104584.
- [3] G.M. Zannerni, K.P. Fattah, A.K. Al-Tamimi, Ambient-cured geopolymer concrete with single alkali activator, *Sustain. Mater. Technol.* 23 (2020) e00131. doi:10.1016/j.susmat.2019.e00131.
- [4] H. Thunman, T. Berdugo Vilches, M. Seemann, J. Maric, I.C. Vela, S. Pissot, H.N.T. Nguyen, Circular use of plastics-transformation of existing petrochemical clusters into thermochemical recycling plants with 100% plastics recovery, *Sustain. Mater. Technol.* 22 (2019) e00124. doi:10.1016/j.susmat.2019.e00124.
- [5] C. Buratti, E. Belloni, E. Lascaro, F. Merli, P. Ricciardi, Rice husk panels for building applications: Thermal, acoustic and environmental characterization and comparison with other innovative recycled waste materials, *Constr. Build. Mater.* 171 (2018) 338–349. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.03.089.
- [6] B. Conley, C.A. Cruickshank, C. Baldwin, *Insulation Materials*, Elsevier Ltd., 2018. doi:10.1016/B978-0-12-809597-3.00252-2.
- [7] H. Zhu, S. ai Xu, Synthesis and properties of rigid polyurethane foams synthesized from modified urea-formaldehyde resin, *Constr. Build. Mater.* 202 (2019) 718–726. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.01.035.
- [8] P.M. Visakh, A.O. Semkin, I.A. Rezaev, A. V. Fateev, Review on soft polyurethane flame retardant, *Constr. Build. Mater.* 227 (2019) 116673. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.116673.
- [9] H. Guo, Q. Gao, C. Ouyang, K. Zheng, W. Xu, Research on properties of rigid polyurethane foam with heteroaromatic and brominated benzyl polyols, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 1–8. doi:10.1002/app.42349.
- [10] P. Guerra, M. Alaei, E. Eljarrat, D. Barceló, Introduction to Brominated Flame Retardants: Commercially Products, Applications, and Physicochemical Properties, in: Springer, Berlin, 2010: pp. 1–17. doi:10.1007/698_2010_93.
- [11] E. Pellizzi, A. Lattuari-Derieux, B. Lavédrine, H. Cheradame, Degradation of polyurethane ester foam artifacts: Chemical properties, mechanical properties and comparison between accelerated and natural degradation, *Polym. Degrad. Stab.* 107 (2014) 255–261. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.018.
- [12] A.K.J. Harpal Singh, Ignition, Combustion, Toxicity, and Fire Retardancy of Polyurethane Foams: A Comprehensive Review, *J. Appl. Polym. Sci.* 116 (2008) 2658–2667. doi:10.1002/app.
- [13] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.M. Lopez-Cuesta, P. Dubois, New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 63 (2009) 100–125. doi:10.1016/j.mser.2008.09.002.

- [14] D.V. Marques, R.L. Barcelos, G.O.C. Parma, E. Giroto, A.C. Júnior, N.C. Pereira, R.F. Magnago, Recycled polyethylene terephthalate and aluminum anodizing sludge-based boards with flame resistance, *Waste Manag.* 92 (2019) 1–14. doi:10.1016/j.wasman.2019.05.013.
- [15] W.S. de Amorim, A. Borchardt Deggau, G. do Livramento Gonçalves, S. da Silva Neiva, A.R. Prasath, J.B. Salgueirinho Osório de Andrade Guerra, Urban challenges and opportunities to promote sustainable food security through smart cities and the 4th industrial revolution, *Land Use Policy.* 87 (2019) 104065. doi:10.1016/j.landusepol.2019.104065.
- [16] F. Zhang, X. Luo, Systematic study on substituting petroleum-based polyols with soy-based polyol for developing renewable hybrid biofoam by selfcatalyzing/rising process, *Ind. Crops Prod.* 77 (2015) 175–179. doi:10.1016/j.indcrop.2015.08.058.
- [17] A.A. Mohammed, I.I. Mohammed, S.A. Mohammed, Some properties of concrete with plastic aggregate derived from shredded PVC sheets, *Constr. Build. Mater.* 201 (2019) 232–245. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.12.145.
- [18] A. Bus, A. Karczmarczyk, A. Baryła, Calcined Eggshell as a P Reactive Media Filter—Batch Tests and Column Sorption Experiment, *Water. Air. Soil Pollut.* 230 (2019). doi:10.1007/s11270-018-4068-7.
- [19] D. Cree, P. Pliya, Effect of elevated temperature on eggshell, eggshell powder and eggshell powder mortars for masonry applications, *J. Build. Eng.* 26 (2019) 100852. doi:10.1016/j.jobe.2019.100852.
- [20] J.P. Cárdenas, E. Muñoz, C. Riquelme, F. Hidalgo, Simplified life cycle assessment applied to structural insulated panels homes (structural insulated panels), *Rev. Ing. Constr.* 30 (2015) 33–38. doi:10.4067/s071850732015000100003.
- [21] C. Rojas, M. Cea, A. Iriarte, G. Valdés, R. Navia, J.P. Cárdenas-R, Thermal insulation materials based on agricultural residual wheat straw and corn husk biomass, for application in sustainable buildings, *Sustain. Mater. Technol.* 20 (2019) e00102. doi:10.1016/j.susmat.2019.e00102.
- [22] J. Yu, L. Sun, C. Ma, Y. Qiao, H. Yao, Thermal degradation of PVC: A review, *Waste Manag.* 48 (2016) 300–314. doi:10.1016/j.wasman.2015.11.041.
- [23] Plastics Europe, Overview of Plastic Waste from Building and Construction by Polymer and by Recycling, Energy Recovery and Disposal, *Plast. Waste from B&C EU.* (2019) 5. https://www.plasticseurope.org/application/files/2715/1714/0155/BuildingConstruction_plasticseurope_report_23012017.pdf.
- [24] A.M. Hameed, B.A.F. Ahmed, Employment the plastic waste to produce the light weight concrete, *Energy Procedia.* 157 (2019) 30–38. doi:10.1016/j.egypro.2018.11.160.
- [25] C.A. Correa, C.R. de Santi, A. Leclerc, Green-PVC with full recycled industrial waste and renewably sourced content, *J. Clean. Prod.* 229 (2019) 1397–1411. doi:10.1016/j.jclepro.2019.04.383.
- [26] M. Bläsing, M. Weigand, J. Fasenacht, M. Müller, Effect of temperature and oxygen content on the release of organic and inorganic species during high

- temperature thermochemical conversion of PVC-condensate, *Fuel Process. Technol.* 134 (2015) 85–91. doi:10.1016/j.fuproc.2015.01.018.
- [27] G.S. Dhaliwal, S. Anandan, K. Chandrashekhara, J. Lees, P. Nam, Development and characterization of polyurethane foams with substitution of polyether polyol with soy-based polyol, *Eur. Polym. J.* 107 (2018) 105–117. doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.08.001.
- [28] R.F. Magnago, N.D. Müller, M. Martins, H.R.T. Silva, P. Egert, L. Silva, Investigating the influence of conduit residues on polyurethane plates, *Polimeros.* 27 (2017) 141–150. doi:10.1590/0104-1428.05616.
- [29] ASTM D2842-19, Standard Test Method for Water Absorption of Rigid Cellular Plastics, ASTM Stand. (2019).
- [30] ISO: 2896-01, Cellular plastics, rigid — Determination of water absorption, ISO Stand. (2001).
- [31] S. Członka, N. Sienkiewicz, A. Kairytė, S. Vaitkus, Colored polyurethane foams with enhanced mechanical and thermal properties, *Polym. Test.* 78 (2019) 105986. doi:10.1016/j.polymertesting.2019.105986.
- [32] S. Członka, M.F. Bertino, K. Strzelec, A. Strąkowska, M. Masłowski, Rigid polyurethane foams reinforced with solid waste generated in leather industry, *Polym. Test.* 69 (2018) 225–237. doi:10.1016/j.polymertesting.2018.05.013.
- [33] ASTM D1622-14, Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics¹, ASTM Stand. (2014).
- [34] ISO: 845-06, Cellular plastics and rubbers — Determination of apparent density, ISO Stand. (2006).
- [35] Y. Liu, L. Ye, X. Zhao, Reactive toughening of intrinsic flame retardant ureaformaldehyde foam with polyether amine: Structure and elastic deformation mechanism, *Compos. Part B Eng.* 176 (2019) 107264. doi:10.1016/j.compositesb.2019.107264.
- [36] R. Gong, Q. Xu, Y. Chu, X. Gu, J. Ma, R. Li, A simple preparation method and characterization of epoxy reinforced microporous phenolic open-cell sound absorbent foam, *RSC Adv.* 5 (2015) 68003–68013. doi:10.1039/c5ra09908k.
- [37] ASTM D1621-16, Standard test method for compressive properties of rigid cellular plastics¹, ASTM Stand. (2016).
- [38] ISO:844-07, Rigid cellular plastics — Determination of compression properties, ISO Stand. (2007).
- [39] X. Du, J. Li, S. Wang, H. Wang, X. Cheng, Z. Du, Fabrication and characterization of polyurethane foams containing phase change materials for thermal energy storage, *Thermochim. Acta.* 670 (2018) 55–60. doi:10.1016/j.tca.2018.10.014.
- [40] Y. Huang, S. Jiang, R. Liang, Z. Liao, G. You, A green highly-effective surface flame-retardant strategy for rigid polyurethane foam: Transforming UV-cured coating into intumescent self-extinguishing layer, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 125 (2019) 105534. doi:10.1016/j.compositesa.2019.105534.
- [41] Z.J. Cao, W. Liao, S.X. Wang, H.B. Zhao, Y.Z. Wang, Polyurethane foams with functionalized graphene towards high fire-resistance, low smoke release, superior

- thermal insulation, *Chem. Eng. J.* 361 (2019) 1245–1254.
doi:10.1016/j.cej.2018.12.176.
- [42] ASTM D3801-19a, Standard Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Position, ASTM Stand. (2019).
- [43] UL-94, UL 94: Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, Underwrit. Lab. (1996).
- [44] Y. Gao, L. Qiu, D.O. Hare, Q. Wang, 8. Thermal properties and flame-retardant characteristics of layered double hydroxide polymer nanocomposites, Elsevier Ltd, 2020. doi:10.1016/B978-0-08-101903-0.00008-8.
- [45] ASTM D635-18, Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning os Plastics in a Horizontal Position, ASTM Stand. (2018).
- [46] G. Hammond, C. Jones, F. Lowri, P. Tse, Embodied carbon: Inventory of carbon & energy (ICE)., (2011).
- [47] D.J.M. Flower, J.G. Sanjayan, Green house gas emissions due to concrete manufacture, *Int. J. Life Cycle Assess.* 12 (2007) 282–288.
doi:10.1007/s11367007-0327-3.
- [48] G. Gaidukova, A. Ivdre, A. Fridrihsone, A. Verovkins, U. Cabulis, S. Gaidukovs, Polyurethane rigid foams obtained from polyols containing bio-based and recycled components and functional additives, *Ind. Crops Prod.* 102 (2017) 133–143. doi:10.1016/j.indcrop.2017.03.024.
- [49] D.V. Marques, R.L. Barcelos, H.R.T. Silva, P. Egert, G.O.C. Parma, E. Giroto, D. Consoni, R. Benavides, L. Silva, R.F. Magnago, Recycled polyethylene terephthalate-based boards for thermal-acoustic insulation, *J. Clean. Prod.* 189 (2018) 251–262. doi:10.1016/j.jclepro.2018.04.069.
- [50] D. Xuan, P. Tang, C.S. Poon, MSWIBA-based cellular alkali-activated concrete incorporating waste glass powder, *Cem. Concr. Compos.* 95 (2019) 128–136.
doi:10.1016/j.cemconcomp.2018.10.018.
- [51] W. Kunther, S. Ferreiro, J. Skibsted, Influence of the Ca/Si ratio on the compressive strength of cementitious calcium-silicate-hydrate binders, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 17401–17412. doi:10.1039/c7ta06104h.
- [52] J. Skibsted, R. Snellings, Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends, *Cem. Concr. Res.* 124 (2019) 105799.
doi:10.1016/j.cemconres.2019.105799.
- [53] X. Liu, B. Ma, H. Tan, B. Gu, T. Zhang, P. Chen, H. Li, J. Mei, Effect of aluminum sulfate on the hydration of Portland cement, tricalcium silicate and tricalcium aluminate, *Constr. Build. Mater.* 232 (2020) 117179.
doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.117179.
- [54] C. Jiang, J. Fang, J.Y. Chen, X.L. Gu, Modeling the instantaneous phase composition of cement pastes under elevated temperatures, *Cem. Concr. Res.* 130 (2020) 105987. doi:10.1016/j.cemconres.2020.105987.
- [55] B. Fernandes, A.M. Gil, F.L. Bolina, B.F. Tutikian, Microstructure of concrete subjected to elevated temperatures: physico-chemical changes and analysis

- techniques, *Rev. IBRACON Estruturas e Mater.* 10 (2017) 838–863.
doi:10.1590/s1983-41952017000400004.
- [56] E. Malewska, A. Prociak, Porous polyurethane-polystyrene composites produced in a co-expansion process, *Arab. J. Chem.* (2016) 37–44.
doi:10.1016/j.arabjc.2017.01.014.
- [57] A.M. Radzi, S.M. Sapuan, M. Jawaid, M.R. Mansor, Water absorption, thickness swelling and thermal properties of roselle/sugar palm fibre reinforced thermoplastic polyurethane hybrid composites, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 3988–3994. doi:10.1016/j.jmrt.2019.07.007.
- [58] Y. Wang, F. Wang, Q. Dong, M. Xie, P. Liu, Y. Ding, S. Zhang, M. Yang, G. Zheng, Core-shell expandable graphite @ aluminum hydroxide as a flameretardant for rigid polyurethane foams, *Polym. Degrad. Stab.* 146 (2017) 267–276. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.10.017.
- [59] I.I. Marhoon, Study the Effect of Polypropylene Fibers in Some Mechanical and Physical Properties of Rigid Polyurethane Foam Composites, *J. Eng. Sustain. Dev.* 20 (2016) 71–87.
- [60] A. Agrawal, R. Kaur, R.S. Walia, PU foam derived from renewable sources: Perspective on properties enhancement: An overview, *Eur. Polym. J.* 95 (2017) 255–274. doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.08.022.
- [61] C.R. Gagg, Cement and concrete as an engineering material: An historic appraisal and case study analysis, *Eng. Fail. Anal.* 40 (2014) 114–140.
doi:10.1016/j.engfailanal.2014.02.004.
- [62] C. Buratti, E. Belloni, L. Lunghi, M. Barbanera, Thermal Conductivity Measurements By Means of a New ‘Small Hot-Box’ Apparatus: Manufacturing, Calibration and Preliminary Experimental Tests on Different Materials, *Int. J. Thermophys.* 37 (2016). doi:10.1007/s10765-016-2052-2.
- [63] R. de A. Delucis, W.L.E. Magalhães, C.L. Petzhold, S.C. Amico, Thermal and combustion features of rigid polyurethane biofoams filled with four forest-based wastes, *Polym. Compos.* 39 (2018) E1770–E1777. doi:10.1002/pc.24784.
- [64] C. Huang, X. Qian, R. Yang, Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 132 (2018) 1–22.
doi:10.1016/j.mser.2018.06.002.
- [65] X. Zhang, Y. Kim, T.L. Eberhardt, R. Shmulsky, Lab-scale structural insulated panels with lignin-incorporated rigid polyurethane foams as core, *Ind. Crops Prod.* 132 (2019) 292–300. doi:10.1016/j.indcrop.2019.02.035.
- [66] ASTM E1730-19, Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics, ASTM Stand. (2019).
- [67] J. Hu, Y. Huang, Y. Yao, G. Pan, J. Sun, X. Zeng, R. Sun, J. Bin Xu, B. Song, C.P. Wong, Polymer Composite with Improved Thermal Conductivity by Constructing a Hierarchically Ordered Three-Dimensional Interconnected Network of BN, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 13544–13553.
doi:10.1021/acsami.7b02410.
- [68] Y. Ouyang, F. Ding, L. Bai, X. Li, G. Hou, J. Fan, F. Yuan, Design of network Al₂O₃ spheres for significantly enhanced thermal conductivity of polymer

- composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 128 (2020) 105673.
doi:10.1016/j.compositesa.2019.105673.
- [69] J.C. Mendes, R.R. Barreto, A.C.B. de Paula, F.P. da F. Elói, G.J. Brigolini, R.A.F. Peixoto, On the relationship between morphology and thermal conductivity of cement-based composites, *Cem. Concr. Compos.* 104 (2019) 103365. doi:10.1016/j.cemconcomp.2019.103365.
- [70] M. Arduini-Schuster, J. Manara, C. Vo, Experimental characterization and theoretical modeling of the infrared-optical properties and the thermal conductivity of foams, *Int. J. Therm. Sci.* 98 (2015) 156–164.
doi:10.1016/j.ijthermalsci.2015.07.015.
- [71] W.D. Vilar, *Química e tecnologia de poliuretanos, 3^a*, Vilar Consultoria, Rio de Janeiro, 2004. <https://www.poliuretanos.com.br/>.
- [72] Z. Cheikh, B.B. Mohamed, Comparison between physical–mechanical properties of mortar made with Portland cement (CEMI) and slag cement (CEMIII) subjected to elevated temperature, *Case Stud. Constr. Mater.* (2020) e00339.
doi:10.1016/J.CSCM.2020.E00339.
- [73] J. Pagacz, E. Hebda, S. Michałowski, J. Ozimek, D. Sternik, K. Pielichowski, Polyurethane foams chemically reinforced with POSS—Thermal degradation studies, *Thermochim. Acta.* 642 (2016) 95–104. doi:10.1016/j.tca.2016.09.006.
- [74] P. Scholz, V. Wachtendorf, U. Panne, S.M. Weidner, Degradation of MDI-based polyether and polyester-polyurethanes in various environments - Effects on molecular mass and crosslinking, *Polym. Test.* 77 (2019) 105881.
doi:10.1016/j.polymertesting.2019.04.028.
- [75] J. Pagacz, E. Hebda, B. Janowski, D. Sternik, M. Jancia, K. Pielichowski, Thermal decomposition studies on polyurethane elastomers reinforced with polyhedral silsesquioxanes by evolved gas analysis, *Polym. Degrad. Stab.* 149 (2018) 129–142. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.028.
- [76] G. Wypych, Principles of Thermal Degradation, *PVC Degrad. Stab.* (2015) 79–165. doi:10.1016/b978-1-895198-85-0.50006-6.
- [77] G.H. Morrison, J.O. Pierce, W.H. Allaway, E.E. Angino, H.L. Cannon, R. Jordan, J. Kubota, H.A. Laitinen, H.W. Lakin, *Analytical Methods., Relat Sel Trace Elem to Heal. Dis.* 1 (1974) 80–89. doi:10.4324/9781351237376-3.
- [78] S. Elbasuney, Novel multi-component flame retardant system based on nanoscopic aluminium-trihydroxide (ATH), *Powder Technol.* 305 (2017) 538–545. doi:10.1016/j.powtec.2016.10.038.
- [79] L. Delva, S. Hubo, L. Cardon, K. Ragaert, On the role of flame retardants in mechanical recycling of solid plastic waste, *Waste Manag.* 82 (2018) 198–206.
doi:10.1016/j.wasman.2018.10.030.
- [80] B. Wang, H. Sheng, Y. Shi, W. Hu, N. Hong, W. Zeng, H. Ge, X. Yu, L. Song, Y. Hu, Recent advances for microencapsulation of flame retardant, *Polym. Degrad. Stab.* 113 (2015) 96–109. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.008.
- [81] Y. Alarie, Toxicity of fire smoke, *Crit. Rev. Toxicol.* 32 (2002) 259–289.
doi:10.1080/20024091064246.

- [82] J. Gong, X. Chen, T. Tang, Recent progress in controlled carbonization of (waste) polymers, *Prog. Polym. Sci.* 94 (2019) 1–32. doi:10.1016/j.progpolymsci.2019.04.001.
- [83] P. Wu, S.P. Low, *Lean and Cleaner Production*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. doi:10.1007/978-3-642-42062-7.
- [84] C.-J. Tong, Y.-L. Chen, J.-W. Yeh, S. Lin, S. Chen, T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, M. Chen, S. Chen, J.-W. Yeh, T. Shun, S. Lin, S.-Y. Chang, J.C. Benedyk, Z.V. Riveros, Ó. Luengo López, E.E. ASTM, D.F. Abad, S.S.R. Kalpakjian, S., A.M. Mayori, Malgorzata Warmuzek, Z.P.C.M. Pando Bacuilima Franklin Mauricio, J.G. Kaufman, E.L. Rooy, M.P. Groover, J.F. King, J.G. Kaufman, T.H. Muster, A.E. Hughes, G.E. Thompson, R. Lumley, Hatch J.E., J.E. Hatch, A. Association, A.S. for Metals, Hatch J.E., F.M. Mazzolani, *The aluminium industry*, 2009. doi:10: 0-8400-5444-0.