

## ESPUMAS DE POLIURETANO BIODEGRADÁVEIS: UMA REVISÃO

Juliana Kloss<sup>1</sup> ([julianakloss@utfpr.edu.br](mailto:julianakloss@utfpr.edu.br)), Reinaldo Morita<sup>2</sup> ([rmorita@utfpr.edu.br](mailto:rmorita@utfpr.edu.br))

1 Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná

2 Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná

### RESUMO

Os poliuretanos (PU's) foram desenvolvidos por Otto Bayer em 1937 e são produtos de uma reação entre um isocianato e um polioli. No meio reacional podem ser adicionados também catalisadores, aditivos, corantes, cargas, entre outros, para melhorar as características e propriedades do produto final. A natureza dos reagentes e a composição da formulação oferece uma grande flexibilidade a esta classe de polímero, fato que a torna importante no mercado mundial. Dentre os tipos de poliuretanos encontram-se as espumas, que podem ser rígidas, semi-rígidas ou flexíveis. As espumas possuem grande aplicabilidade no mercado de colchões, estofados, protetores de equipamentos eletrônicos, isolamento acústico e térmico. Porém, o descarte e acúmulo desses produtos constituem um problema ambiental crescente. Desta forma, o presente estudo propõe uma revisão bibliográfica sobre o desenvolvimento, testes e os benefícios que as espumas (rígidas e flexíveis) biodegradáveis vêm trazendo para o cenário ambiental.

**Palavras-chave:** espumas de poliuretano, biodegradação, meio ambiente.

## BIODEGRADABLE POLYURETHANE FOAMS: A REVIEW

### ABSTRACT

Polyurethanes (PU's) were developed by Otto Bayer in 1937 and are the products of a reaction between an isocyanate and a polyol. In the reaction medium, catalysts, additives, colorants, fillers, among others, can also be added to improve the characteristics and properties of the final product. The nature of the reactants and the composition of the formulation offer great flexibility to this class of polymer, which makes it important in the world market. Among the types of polyurethanes are foams, can be rigid, semi-rigid or flexible. The foams have great applicability in the market of mattresses, upholstery, protectors of electronic equipment, acoustic and thermal insulation. However, the disposal and accumulation of these products is a growing environmental problem. In this way, the present study proposes a bibliographic review on the development, tests and benefits that biodegradable foams (rigid and flexible) have been bringing to the environmental scenario.

**Keywords:** polyurethane foam, biodegradable, environment.

### 1. INTRODUÇÃO

Em 1937, o pesquisador Otto Bayer e seus colaboradores anunciaram, por meio da patente alemã número 728981, a possibilidade de obtenção de poliuretanos (PU's) por meio da polimerização de diisocianatos com polióis (BAYER, 1937). Desta forma, um poliuretano (PU) pode ser definido como o polímero resultante da reação entre um isocianato e um composto hidroxilado, em que ambos podem ser di ou polifuncionais (Figura 1a), sendo que a estrutura característica da ligação uretânica é mostrada, em destaque, na Figura 1b (AGNELLI, 1983; JAYAKUMAR; NANJUNDAN; PRABAHARAN, 2006). A estrutura química de um PU pode compreender não somente o grupamento uretânico, como também: éter, éster, ureia, alofanato, biureto, carbodiimida, anéis aromáticos hidrocarbonados (DOMANSKA; BOCZKOWSKA, 2014).



### 3. METODOLOGIA

Este estudo caracteriza-se por uma pesquisa revisão da literatura a respeito de trabalhos relevantes publicados sobre a área de espumas de poliuretano, destacando as rígidas e as flexíveis, tendo como finalidade conhecer e atualizar as contribuições científicas sobre o assunto em questão e verificar a importância da sua relação com o meio ambiente, que visa o desenvolvimento local e os cuidados de sua permanência para as gerações futuras.

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a versatilidade dos poliuretanos apresentada, a classe das espumas, pode ser rígida, semi-rígida ou flexível, ou ainda, espumas de células abertas (Figura 2a), quando as paredes de suas células são rompidas permitindo sua interligação por meio de poros, ou células fechadas (Figura 2b), quando não há comunicação entre as células e o gás formado para expansão fica aprisionado em seu interior.

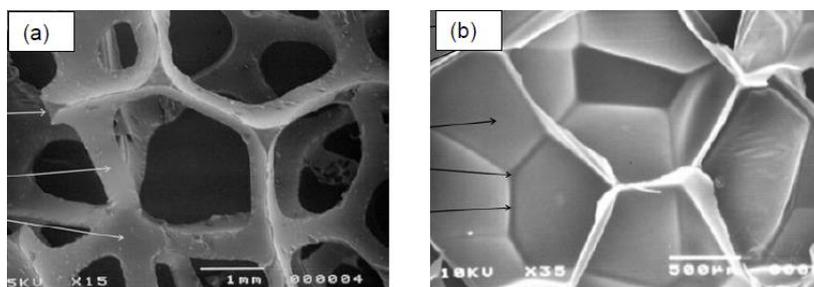


Figura 2. Micrografias de espumas de poliuretano de (a) células abertas e (b) células fechadas (VERONESE, 2009)

As espumas flexíveis possuem grande aplicabilidade no mercado de colchões, estofados, travesseiros, bancos de automóveis, calçados, etc., por possuírem capacidade de amortecimento de impacto, flexibilidade, durabilidade e facilidade de moldagem entre outros. Já as espumas rígidas, devido ao seu excelente isolamento acústico e térmico e propriedades mecânicas, têm como aplicações mais comuns protetores de equipamentos eletrônicos, indústria automotiva, construção civil, fabricação de equipamentos, aplicações náuticas, etc (AMARAL et al.; 2012 MACEDO et al.; 2017).

Porém, a difícil degradação destes materiais quando expostos ao ambiente, devido ao descarte muitas vezes inadequado, faz com que se inicie um processo de acúmulo, gerando um problema ambiental grave. Outro problema dos polímeros é o uso de fontes não renováveis no processo produtivo e o esgotamento potencial destas fontes. Uma das formas de amenizar esta questão ambiental do descarte é o uso de polímeros biodegradáveis. A busca por materiais com boas propriedades mecânicas e que, ao serem depositados no ambiente não gerem resíduos de longo prazo, é um foco de pesquisa (FRANCHETTI, 2006; ROSA, 2003; CELLA, 2012 GÓMEZ, 2014).

#### Espuma flexível de poliuretano

As espumas de poliuretano flexível (PUF) abrangem uma larga aplicação nos mais variados setores, produzindo tapetes, peças automotivas e nanocompósitos. O segmento flexível é derivado de polióis, tais como, poliésteres-polióis e poliéteres-polióis. A biodegradação dos PU depende da natureza química dos segmentos, principalmente do segmento flexível. Nos últimos anos, com o esgotamento dos recursos naturais tornou necessário encontrar fontes alternativas de substratos para a produção de materiais poliméricos. Algumas das possibilidades de aumentar o desempenho ambiental destes é a utilização de recursos renováveis, que tem se tornado um fator para aumentar o potencial ecológico da indústria química e a produção de materiais poliméricos como polipropileno, poliuretano, poli(cloreto de vinila) e muitos outros polímeros.

Sobre este assunto, muitos centros de pesquisa trabalham na possibilidade de uso de matérias-primas renováveis para a síntese de poliuretanos (GÓMEZ; et al 2014).

### Poliuretanos a base de óleos vegetais

Desde 1960, os óleos vegetais são utilizados na preparação de PU devido, principalmente, a cadeia carbônica ser insaturada (PETROVIC, 2008). Além disso, o interesse em desenvolver novos produtos ecologicamente corretos e de baixo custo. Os PUs à base de óleos vegetais são do tipo poliéster e exibem características biodegradáveis. O mecanismo de biodegradação segue a ação de hidrólise pela água e seguida pelo ataque enzimático (protease, urease, lipase e esterase) (DARBY, 1968). Já foi confirmado que os PUs são mais suscetíveis ao ataque microbiano, especialmente por fungos, devido à hidrólise da ligação éster. São reportados na literatura diversos tipos de óleos vegetais como uma fonte de grupamentos hidroxila para sintetizar as espumas de PU, por exemplo, óleo de soja, semente de girassol, linhaça, algodão, entre outras (Tabela 1) (MIELEWSKI et al. 2005; ZHANG et al., 2007; BABB, 2012; ROJEK, PAWLIK, PROCIK, 2012; PROCIK, 2012; MALEWSKA, BAŁ, PROCIK, 2015).

Tabela 1. Espumas de poliuretano a base de fonte renovável

| Fonte renovável |   |
|-----------------|---|
| Soja            | Zhang et al., 2007                          |
| Girassol        | Mielewski et al. 2005                       |
| Colza           | Rojek e Prociak 2012                        |
| Algodão         | Babb 2012                                   |
| Palma           | Pawlik e Prociak 2012; Malewska et al. 2015 |

A aparência das espumas de PU a base de polióis de fontes renováveis é semelhante as de fonte petroquímica, com a expansão e formação de células, sendo rígida ou flexível (Figura 3).

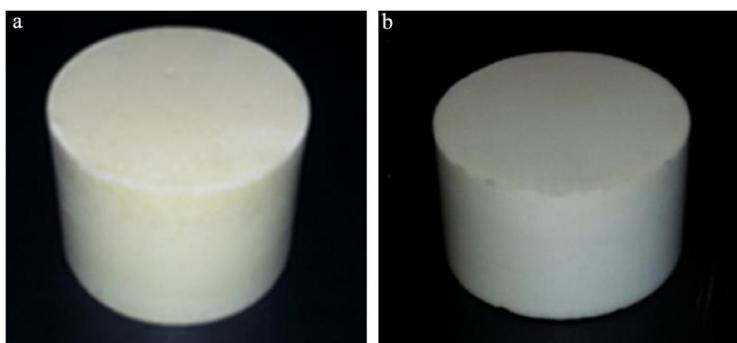


Figura 3. Fotos de espuma rígida (a) e flexível (b) a base de poliól de óleo de palma modificado (PRASANTH et al. 2016).

Muitos trabalhos relatam a síntese e a avaliação da biodegradação de PU à base de óleos vegetais. Spontón et al (2013) sintetizou espumas flexíveis de PU à base de óleo de rícino, modificado com anidrido maleico, e os estudos de biodegradação conduzidos com culturas de *Pseudomonas sp.* Depois da biodegradação verificou um aumento considerável na razão de degradação e mudança químicas e morfológicas devido à presença do óleo modificado (SPONTÓN et al, 2013). Gautam et al. (2007) avaliaram a capacidade do *Pseudomonas chlororaphis* ATCC 55729 biodegradar resíduos automotivos de PU do tipo poliéster. O ensaio foi monitorado por 12 dias e por imagens de microscopia eletrônica de varredura verificou-se evidências de biodegradação pelo aumento no número de buracos na amostra (Figura 4) (GAUTAM et al. 2007).

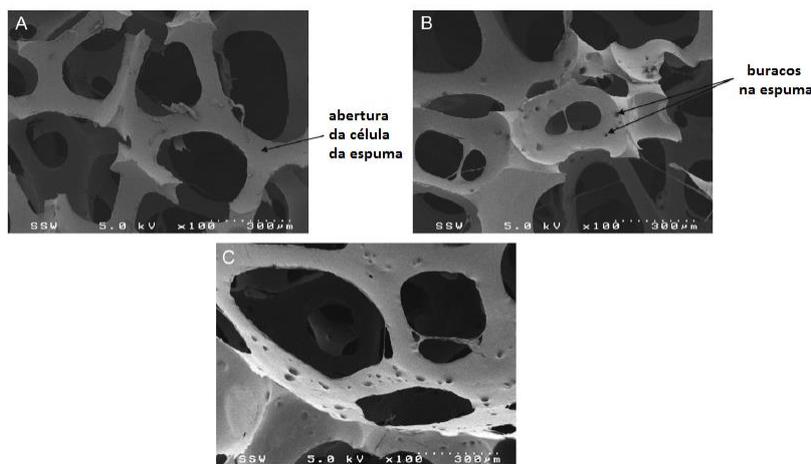


Figura 4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das espumas com aumento de 100X: (A) Espuma não degradada, (B) e (C) amostras das espumas submetidas por 6 e 12 dias de biodegradação, respectivamente (Gautam et al., 2007).

No entanto, a biodegradação de PU pode ser relacionada com a natureza do agente extensor de cadeia. O uso de um extensor de cadeia com função éster pode ser hidrolisado permitindo a degradação dos segmentos rígidos (TATAI et al, 2007). O uso de bactérias também foi utilizado para avaliar a biodegradação de espumas de PU. As cepas da bactéria DBFIQ-P36 foram inoculadas em placas de petri e as amostras condicionadas em meio aeróbico. Ao longo do processo de biodegradação, as amostras foram analisadas por termogravimetria, contagem do crescimento da bactéria e estrutura morfológica e estrutural. Pelos resultados dos ensaios mecânicos de tração após 60 dias em contato com a bactéria, houve o aumento na resistência à tração e uma diminuição no alongamento à ruptura, mudanças que podem estar associadas às modificações físicas e químicas, devido a ruptura da cadeia carbônica por oxidação ou hidrólise (Figura 5).

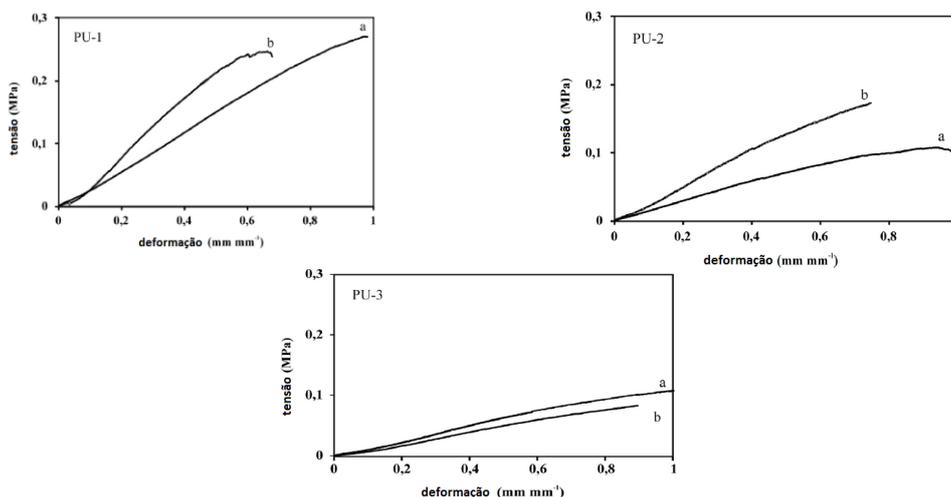


Figura 5. Propriedades mecânicas das espumas de PU antes (a) e depois de 60 dias de biodegradação (b) (Spontón et al., 2013)

### Espuma rígida de poliuretano

As espumas rígidas de poliuretano (PUR) são materiais termorrígidos (estrutura macromolecular altamente reticulada), de baixa densidade e células fechadas (o que torna o material impermeável à água). São produzidas com polióis de baixa massa molar e alta funcionalidade. Possuem alto

ponto de amolecimento, podendo ser usadas em temperaturas na faixa de  $-200^{\circ}\text{C}$  a  $+150^{\circ}\text{C}$ , e apresentam boa resistência aos produtos químicos.

Dentro do contexto das PURs, uma problemática que se discute é a disposição adequada destes materiais, considerando que não são reutilizáveis no seu processo de origem devido então à maioria das formulações serem termorrígidas, desta forma, apresentam uma estrutura complexa, com longas cadeias cruzadas e com baixa degradação (VILAR, 2002; BOLSONI, 2008; LOPES, BECKER, 2012). Diante deste fato, há estudos nesta área envolvendo não necessariamente a biodegradação destes materiais, mas a possibilidade de reciclagem e recuperação das espumas rígidas, incluindo tratamentos térmicos e mecânicos (LOPES, BECKER, 2012) e ainda, estudos dos processos de degradação. Além disso, muitas sínteses têm envolvido também, como no caso das espumas flexíveis, o uso de polióis de fontes renováveis e a preparação de compósitos, também pensando na questão ambiental no sentido de reduzir a utilização de matérias-primas de fontes não renováveis.

Hakim et al 2011, prepararam uma espuma rígida de poliuretano pela reação de bio-poliol obtido a partir de bagasso de cana-de-açúcar liquefeito com diisocianato de difenilmetano comercial (MDI) e polietilenoglicol, na presença de N,N-dimetilciclo-hexilamina como um catalisador, água como agente de expansão química e silício como um surfactante. Foi estudado o efeito da substituição parcial do poliol de polietilenoglicol (PEG) sobre a condutividade física, mecânica e a estabilidade térmica das espumas. A morfologia da espuma foi afetada pelo teor de bio-poliol, sendo o limite à adição até 30%, pois a partir deste valor a mistura resultou em uma superfície heterogênea e irregular. Em relação à análise térmica, a temperatura de decomposição da primeira fase, referente à ligação uretânica, foi deslocada para valores mais elevados e a temperatura de transição vítrea melhorou com o aumento do teor de bio-poliol e índice de isocianato, o que pode ser atribuído ao fato de que, aumentando a porcentagem de poliol lignocelulósico e aumentando índice de isocianato na espuma preparada, pode causar ramificações e aumentar as reticulações, fato que requer mais energia térmica para iniciar o processo de degradação (HAKIM et al. 2011).

No trabalho dos pesquisadores Zieleniewska et al (2016), foi desenvolvida uma espuma de poliuretano rígida usando resíduos de casca de ovo como material de enchimento renovável. Foi avaliada a correlação entre o teor de enchimento e as propriedades físico-mecânicas das espumas. As composições foram obtidas com êxito e com alto teor de enchimento natural. Os resultados mostraram que a carga utilizada teve um impacto significativo nas propriedades do material, ou seja, os testes de envelhecimento resultaram na redução deste parâmetro, aumentou a estabilidade térmica, confirmada pela análise termogravimétrica. e resultou em um aumento aparente da resistência à compressão na orientação paralela à direção de crescimento da espuma. Além disso, os materiais examinados foram apresentaram baixa absorção de água, alta estabilidade dimensional nos meios aquosos, não há toxicidade com as células da pele humana e resistência à adesão das bactérias. Com base na análise detalhada dos resultados obtidos, os compósitos sintetizados sugerem um potencial de aplicação substancial, por exemplo, em produtos da indústria cosmética (ZIELENIEWSKA et al, 2016).

As espumas rígidas de poliuretano, no trabalho de Zieleniewska, 2015, foram sintetizadas utilizando poliol à base de óleo de canola, empregando a análise termogravimétrica para determinar a degradação térmica dos produtos obtidos. As técnicas e análises de calorimetria diferencial de varredura, microscopia eletrônica de varredura, a estabilidade dimensional, densidade aparente, absorção de água, resistência à compressão e efeitos de envelhecimento também foram utilizadas na caracterização dos materiais. As conclusões do trabalho permitiram selecionar a amostra contendo 50% do poliol à base de óleo de canola, como sendo um produto interessante devido ao alto conteúdo de substrato renovável e para aplicação como pedra-pomes para a indústria cosmética, pois apresentou estrutura com poros homogênea, alta resistência à compressão, absorção de água, alta estabilidade dimensional, alta resistência ao envelhecimento e atóxico (ZIELENIEWSKA et al, 2015).

Cardoso et al, 2012 estudaram as espumas rígidas com óleo de rícino (*Ricinus communis*) para sistemas de isolamento térmico. O óleo tem a vantagem de ser biodegradável e renovável. Os produtos foram caracterizados por análise gravimétrica e testes de isolamento térmico. As

composições permitiram uma redução da troca de calor com o ambiente exterior, sendo uma alternativa para sistemas de telhado e um material ambientalmente amigável (CARDOSO et al, 2012).

Na pesquisa de Amaral (2012), duas espumas rígidas de poliuretano foram sintetizadas com base em polióis obtidos a partir da lignina. Além de permitir ganhos ambientais, os novos materiais incorporam componentes de origem natural na sua formulação, esperando-se que esses materiais apresentem biodegradação adicional, minimizando assim seu impacto ambiental. Neste trabalho foi estudado a capacidade de *Aspergillus niger* degradar amostras diferentes de espumas à base de lignina, quando comparadas com uma amostra de controle (espuma PU com base num polioli comercial, Lupranol™ 3323). As alterações morfológicas das espumas submetidas à degradação foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as modificações estruturais foram inspecionadas por espectroscopia na região do infravermelho. A biodegradação foi testada utilizando placas de ágar inoculadas com *Aspergillus niger* (ATCC 16404) num ágar nutritivo e incubadas durante 28 dias a 30 °C, além disso, também foi usado o método de respirometria em ensaios de meios líquidos, de acordo com a norma ISO 14852: 1999 com algumas modificações. Os resultados obtidos indicaram que a utilização dos polióis à base de lignina, conferindo um teor final de lignina de 10 e 12%, aumenta a biodegradação do poliuretano em questão. Assim, a incorporação de polióis como uma substituição dos comerciais pode ser uma estratégia de produção de um polímero susceptível a biodegradação microbiana (AMARAL et al, 2012).

Santos et al (1998), também estudaram a biodegradação de espumas, derivadas de óleo de mamona, em cultura de *Aspergillus niger*. Além disso, o teste foi realizado em um agente biológico degradador de gorduras e com microrganismos presentes em chorume. As amostras foram avaliadas por termogravimetria e os autores concluíram que, por ser de origem vegetal, o possível mecanismo de biodegradação da espuma estaria relacionado com o processo de degradação de gorduras (SANTOS et al. 1998, *apud* CANGEMI, 2006).

A empresa KEHL® produz a bioespuma® - espuma de poliuretano flexível ou rígida industrial à base de isocianato difenilmetano (MDI) e polioli de fonte renovável (informado como óleo de mamona). Testes realizados pelo Departamento de Química Ambiental da Universidade de São Paulo mostraram que a Bioespuma® é um material com alto conteúdo de compostos orgânicos. Os sólidos voláteis, os quais são associados à matéria orgânica, compõem 99,96% dos sólidos totais, que perfazem um total de 99,91%. Estes testes seguiram a norma DIN EN 13432. Foram seguidas também normas ASTM em pesquisas realizadas pela Unicamp onde a Bioespuma® mostrou total degradação em no máximo dois anos em locais favoráveis (KEHL, 2017).

E, em solo simulado conforme descrito na norma ASTM G160, comparou-se a bioespuma® rígida com poliestireno expandido (EPS), que é muito utilizado na proteção de equipamentos sensíveis. As amostras foram caracterizadas, antes e após a biodegradação, através de análise gravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e análise visual. Após os resultados obtidos, foi evidenciado que algumas bioespumas® testadas apresentaram uma perda de até 17% de massa, em apenas 30 dias, e podem ser promissoras na substituição do poliestireno expandido, para proteção de equipamentos sensíveis (FERREIRA et al 2015). Além de substituir o EPS, a espuma biodegradável pode ser usada em bandejas sementeiras e de hidroponia, em vasos, em tintas, impermeabilizantes e como absorvente de óleos na indústria ou na natureza, tendo atualmente 37 diferentes tipos de aplicações. Na sua fabricação ainda são usados derivados de petróleo, mas a maior parte de sua composição vem de fontes vegetais (KEHL, 2017).

Diante do exposto, as pesquisas relacionadas às espumas de poliuretano mostraram seu constante desenvolvimento, testes e os benefícios que vêm trazendo para o cenário ambiental.

## 5. CONCLUSÃO

Após os estudos apresentados nesta revisão, verificou-se que os processos de biodegradação, reciclagem e reutilização e, em determinados casos, a utilização de matérias-primas oriundas de fontes renováveis se tornam mais favoráveis e viabilizam rotas ambientalmente e socialmente adequadas para o destino das espumas de poliuretano. Embora já seja um assunto bastante

desenvolvido no meio científico e até industrial, cada pesquisa possui suas peculiaridades e as propriedades convergem para poliuretanos de qualidade e com características adequadas para aplicação que se deseja.

## REFERÊNCIAS

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

AGNELLI, J. A. M. Síntese e Propriedades de Poliuretanos obtidos a partir do Polibutadieno Líquido Hidroxilado e seus Derivados Hidrogenados. Rio de Janeiro. 1983. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

AMARAL et al.; Fungal degradation of lignin-based rigid polyurethane foams. *Polymer Degradation and Stability*. v. 97, p. 2069-2076, 2012.

BARRATT, S.R.; et al. Fungi are the predominant microorganisms responsible for degradation of solid-buried polyester polyurethane over a range of soil water holding capacities. *Journal of Applied Microbiology*, v.95, p. 78-85, 2003.

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

BABB, D.A. Polyurethanes from Renewable Resources Synthetic Biodegradable. *Polymers*. Springer, pp. 315–360, 2012.

BOGDANOV, B.; SCHACHT, E. Thermal properties and morphology of poly(ester-urethanes) prepared from polycaprolactone-diol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.56, p. 1115-1121, 1999.

BOGDANOV, B.; et al. Physical properties of poly(ester-urethanes) prepared from different molar mass polycaprolactone-diols. *Polymer*, v.40, p. 3171-3182, 1999.

BOLSONI, E. Estudo do reaproveitamento e reutilização das espumas rígidas de poliuretano pós-consumo. Curitiba, 118p., 2008. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná.

CARDOSO, T. G. Claro Neto, S.; Vecchia, F. Rigid foam polyurethane(PU) derived from castor oil (*Ricinus communis*) for thermal insulation in roof systems. *Frontiers of Architectural Research*. v. 1, P.348–356, 2012.

CELLA, R.F. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

CHRISAFIS, K.; PARASKEVOPOULOS; BIKIARIS, D.N. Thermal degradation kinetics of the biodegradable aliphatic polyester, poly(propylene succinate). *Polymer Degradation and Stability*, v.91, p.60-68, 2006.

DARBY, R.T; KAPLAN, A.M. Fungal susceptibility of polyurethanes. *Applied and Environmental Microbiology*. v.16, p. 900-905, 1968.

DEBORAH, F.; et al. *Industrial Biotechnology*. V. 1(1), p. 32-34, 2005.

DOMANSKA, A.; BOCZKOWSKA, A. Biodegradable polyurethanes from crystalline prepolymers. *Polymer Degradation and Stability*. v. 108, p.175-181,2014.

FERREIRA, F. et al. Materiais utilizados para proteção de equipamentos sensíveis: a importância da biodegradação em solo simulado. 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, Natal, 2015.

FRANCHETTI, S.M.M.; MARCONATO, J.C. Polímeros biodegradáveis – uma solução para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. Química Nova, v.29, n.4, p.811-816, 2006.

GAUTAM, R. et al. Biodegradation of automotive waste polyester polyurethane foam using *Pseudomonas chlororaphis* ATCC55729. International Biodeterioration & Biodegradation. v. 60, n.4, p. 245–249, 2007.

GÓMEZ, E.F. et al. Biodegradability of crude glycerol-based polyurethane foams during composting, anaerobic digestion and soil incubation. Polymer Degradation and Stability. v. 102 p. 195-203, 2014.

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

JAYAKUMAR, R.; et al. Metal-containing polyurethanes, poly(urethane-urea)s and poly(urethane-ether)s: A review. Reactive e Funcional Polymers, v.66, p.299-314, 2006.

KAY, M. J.; McCABE, R.W.; MORTON, L.H.G. Chemical and physical changes occurring in polyester polyurethane during biodegradation. International Biodeterioration & Biodegradation, v. 31, p. 209-225, 1993.

KEHL, 2017. [www.kehl.ind.br](http://www.kehl.ind.br). Acesso em 29 de abril 2017.

KIM, M.; et al. Biodegradability of poly(3-hydroxybutyrate), Sky-Green® and Mater-Bi® by fungi isolated from soils. European Polymer Journal, v.36, p. 1677-1685, 2000.

KIM, Y. D.; KIM, S. C. Effect of chemical structure on the biodegradation of polyurethanes under composting conditions. Polymer Degradation and Stability, v. 62, p. 343-352, 1998.

KUMAR, H.; et al. Physico-mechanical and free volume behaviour of guar gum filled polyurethane/polycrylonitrile biodegradable composites. European Polymer Journal, v.43, n.4, p. 1580-1587, 2007.

LOPES, E.; BECKER, D. Influência do uso do polioli reciclado obtido pela glicólise na preparação da espuma rígida de poliuretano. Polímeros, vol. 22, n. 2, p. 200-205, 2012.

MACEDO, V. de. Obtenção de espumas flexíveis de poliuretano com celulose de *Pinus elliottii*, Polímeros. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2212>.

MALEWSKA, E.; SZYMON B.; PROCIA, A. Effect of different concentration of rapeseed-oil-based polyol and water on structure and mechanical properties of flexible polyurethane foams, k. J. Appl. Polym. Sci. v. 132, p.42372, 2015.

MARCOS-FERNÁNDEZ, A.; ABRAHAM, G.A.; ROMÁN, J.S. Synthesis and characterization of biodegradable non-toxic poly(ester-urethane-ureas) based on poly( $\epsilon$ -caprolactone) and amino derivatives. Polymer, v. 47, p.785-798, 2006.

OPREA, S.; VLAD, S. Evaluation of physico-mechanical properties of precipitated polyurethane films in medium of free radical agents. European Polymer Journal, v. 38, p. 1465-1470, 2002.

PETROVIC, Z.S. Polyurethanes from vegetable oils Polym Rev, v. 48, n.1, p. 109-155, 2008.

PRASANTH K.S. et al. Pillai, Metathesized palm oil polyol for the preparation of improved bio-based rigid and flexible polyurethane foams. Industrial Crops and Products. v. 83, p. 568–57, 2016.

ROJEK, P.; A. PROCIAK, A. Effect of different rapeseed-oil-based polyols on mechanical properties of flexible polyurethane foams. Journal Applied Polymer Science. v.125, p. 2936–2945, 2012.

ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. P. Biodegradação: um ensaio com polímeros. Itatiba: Moara Editora e Bragança Paulista, 2003. 112 p.

ROSA, D.S.; et al. The biodegradation of poly- $\beta$ -(hydroxybutyrate), poly- $\beta$ -(hydroxybutyrate-co-valerate) and poly- $\epsilon$ -(caprolactone) in compost derived from municipal solid waste. European Polymer Journal, v.39, p. 233-237, 2003.

RUTKWSKA, M.; et al. Degradation of polyurethanes in sea water. Polymer Degradation and Stability, v.76, p. 233-239, 2002.

SÁNCHEZ-ADSUAR, M. S.; et al. Properties of elastomeric polyurethanes obtained with  $\epsilon$ -caprolactone macroglycol. Int. Journal Adhesion & Adhesives. v.17, p. 155-161, 1996.

SÁNCHEZ-ADSUAR, M. S. Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers. Internacional Journal Adhesion & Adhesives, v.20, p. 291-298, 2000.

SANTOS et al. 1998, *apud* CANGEMI, J.M. Biodegradação de poliuretano derivado de óleo de mamona. São Carlos, 163 p. 2006. Tese (doutorado) – Universidade de São Paulo.

SPONTÓNIA, S. et al. Biodegradation study by Pseudomonas sp. of flexible polyurethane foams derived from castor oil. International Biodeterioration & Biodegradation. v. 85, p. 85–94, 2013.

TATAI, L.; et al. Thermoplastic biodegradable polyurethanes: the effect of chain extender structure on properties and in-vitro degradation. Biomaterials. v. 28, p. 5407-5417, 2007.

VERONESE, V. B. Relação estrutura propriedade de espumas rígidas de poliuretano à base de óleos vegetais. Porto Alegre, 121 p., 2009. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

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

ZHANG, L.; et al. Substituting soybean oil-based polyol into polyurethane flexible foams. Polymer. v. 48, p. 6656–6667, 2007.

ZIELENIEWSKA, M. et al. Preparation and characterisation of rigid polyurethane foams using a rapeseed oil-based polyol. Industrial Crops and Products v. 74, p.887–897, 2015.

ZIELENIEWSKA, M.; et al. Development and applicational evaluation of the rigid polyurethane foam composites with egg shell waste. Polymer Degradation and Stability. v. 132, p.78-86, 2016.