**BRUNO CESAR SILVA MOTTA** 

## ESTUDO DO EFEITO DO USO DE POLIOL RECICLADO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA ESPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO

São Paulo 2011. **BRUNO CESAR SILVA MOTTA** 

### ESTUDO DO EFEITO DO USO DE POLIOL RECICLADO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA ESPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Giudici

São Paulo 2011 Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

> Catalogação da Publicação Serviço de Bibiliotecas da Escola Politécnica Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 02 de Agosto de 2011

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

Motta, Bruno Cesar Silva

Estudo do efeito do uso de poliol reciclado nas propriedades mecânicas da espuma rígida de poliuretano. / Bruno Cesar Silva Motta; Orientador Reinaldo Giudici. – São Paulo, 2011.

137p.

Dissertação (Mestrado)—Universidade de São Paulo, 2011.

1. Reciclagem de Resíduos Urbanos. 2. Plásticos. 3. Materiais isolantes. 4. Polímeros.

I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química. II.t.

# DEDICATÓRIA

Á minha família e minha namorada que me deram muita força e carinho durante os anos de árduo trabalho que envolveu a elaboração do presente estudo.

#### AGRADECIMENTOS

A Dow Química por ter suportado minha decisão de fazer o mestrado, permitindo me ausentar durantes alguns períodos na semana para a execução das disciplinas e do trabalho experimental.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Giudici por ter me orientado durante todo o trabalho.

Ao Henrique Oliveira, técnico da Dow Química, por ter me ajudado com as análises físico-químicas dos polióis e sistemas produzidos através deles, bem como na etapa de produção das espumas em laboratório e caracterização mecânica das mesmas.

Ao Dr. Dennis Chicoma, pós-doutorando do LSCP/CESQ-PQI-EPUSP, por ter me ajudado com os procedimentos experimentais de obtenção do poliol reciclado.

Ao Rodrigo Ramos, técnico do grupo de pesquisa do LSCP/CESQ-PQI-EPUSP, e a Maria Anita Mendes por ter me ajudado nas análises das amostras de poliol reciclado através da técnica de MALDI-TOF.

### **EPIGRAFE**

O verdadeiro valor das coisas você descobre quando luta por elas, sendo medido pelo esforço que você faz para alcançá-las.

**Carlos Alexandre Cardoso** 

## RESUMO

MOTTA, Bruno Cesar Silva. **Estudo do efeito do uso de poliol reciclado nas propriedades mecânicas da espuma rígida de poliuretano.** 2011. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

O poliuretano (PU) representa um dos grupos mais importantes de polímeros, com uma grande variedade de tipos e alta versatilidade de aplicações. É uma classe de polímeros na qual as unidades formadoras da cadeia polimérica são interligadas por ligações uretânicas, -O(CO)(NH)-. As macromoléculas são formadas pela reação de pré-polímeros contendo grupos terminais hidroxila com di-isocianatos. Quando excesso de diisocianato é empregado, a macromolécula resultante terá, em suas extremidades, grupos isocianato que podem então reagir com diferentes dióis poliméricos para extender adicionalmente as cadeias, ou com trióis para formar ligações cruzadas (Allcock et al., 2003). Devido a alta versatilidade do poliuretano e por ser o principal componente de produtos de alto consumo como colchões e geladeiras, o volume de resíduo de PU gerado é cada vez maior e por se tratar de um termo-fixo sua reciclagem não é um processo simples. O objetivo do presente trabalho é analisar os efeitos do uso de um poliol reciclado através de um processo de glicólise especifico nas propriedades mecânicas de uma espuma rígida de poliuretano. Diversos métodos de glicólise foram analisados da literatura e com base nas informações encontradas uma rota "ótima" foi proposta/escolhida. O produto gerado foi então caracterizado e utilizado em diferentes proporções em substituição ao poliol base em formulações padrão de espumas rígidas de poliuretano, de forma que os efeitos da adição do mesmo sobre as características finais relevantes da espuma pudessem ser observadas. O processo de reciclagem apresentado no presente estudo mostrou-se um processo efetivo no tratamento de resíduos industriais de espuma de poliuretano rígido, uma vez que o processo é rápido, de custo relativamente baixo e produz um produto final de qualidade comparavel ao dos produtos virgens existentes no mercado. A funcionalidade e número de OH superiores do poliol recuperado trazem inclusive melhorias na estrutura mecânica da espuma final obtida a partir do uso do mesmo. A presença de impurezas advindas de reações secundárias mostraram sua influência na alteração da reatividade da reação de formação da espuma de poliuretano, porém este fato pôde ser ajustado através de alterações no nível de catalisadores adicionados a formulação.

Palavras-chave: Reciclagem de Poliuretano, poliol reciclado, caracterização de polióis reciclados.

## ABSTRACT

MOTTA, Bruno Cesar Silva. Study of the effects of the use of a recycled polyol in the main mechanical properties of a rigid polyurethane foam. 2011. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

The polyurethane (PU) represents one of the most important groups of polymers, with very versatile types and applications. It is a class of polymers in which the polymeric chain components are linked by uretanic linkages, -O(CO)(NH)-. The macromolecules are formed by the reaction of pre-polymers containg hydroxyl end groups with diisocyanates. When excess of Isocyanate is used, the resulting macromolecule will have, in its edges, isocyanate groups that can react with different polymeric diols to extent addicionally the chains, or with triols to form cross-linked polymers. (Allcock et al., 2003) The unlimited nature of the components A and B plus the several applications makes the PU one of the most versatile plastics. Due to its high versatility and for being the main component in mass consumption products like refrigerators and mattresses, the volume of PU residues generated is each time higher and once it is a thermoset its recycling methods are not easy. The objective of the present work is analyzing the effects of the use of a recycled polyol obtained through a specific glycolysis process in the mechanical properties of rigid PU foam. Different glycolysis methods were analyzed from previous art and an "ideal" route was established. The recycled polyol was characterized and used in different proportions in substitution of the conventional polyol in standard formulations for rigid foam production, thus the effects of this substitution could be observed. The proposed recycling process showed to be very effective in the recovering of polyols from PU rigid foam residues, once the process is fast, relatively low cost and produces a final product with equivalent quality of a conventional polyol. The higher functionality and OH number of the recovered polyol brings to the final foam superior mechanical properties. The presence of secondary products like primary amines generated in the process could be noticed by the increase in the reactivity of the formulations using the recycled polyol, although this fact was proved to be manageable through adjustments in the aminic catalyst add to the formulations.

Key-words: Poliurethane recycling, recovered polyol, recovered polyol characterization

# SUMÁRIO

Capítulo 1- Introdução	19
1.1 – Objetivo	21
1.2 – Estrutura da dissertação	22
Capítulo 2 – Informações Gerais sobre Espumas de Poliuretano	23
2.1 – Química Básica do Poliuretano	23
2.2 – A reação de Produção de Gás	24
2.3 – Componentes de uma espuma	26
2.3.1 – Polióis	26
2.3.2 – Isocianatos	29
2.3.3 – Água	31
2.3.4 – Surfactantes	31
2.3.5 – Catalisadores	32
2.3.6 – Aditivos	36
2.4 – Formação e estrutura das espumas rígidas	38
2.4.1 – Iniciação das bolhas	38
2.4.2 – Crescimento das bolhas	42
2.4.3 – Morfologia das bolhas	45
2.5 – Equipamentos usados na produção de espumas rígidas	48
2.6 – Mecanismo de transferência de calor em espumas rígidas	50
2.7 – Propriedades mecânicas relevantes	52
2.7.1 – Força de compressão	52
2.7.2 – Tensão de ruptura	53
2.7.3 – Efeito da temperatura e tempo nas propriedades	53
2.7.4 – Estabilidade dimensional a alta e baixa temperatura	53
Capítulo 3– Reciclagem do Poliuretano	55
3.1-Reciclagem mecânica	55
3.2- Reciclagem de matérias-primas	56
3.3- Recuperação de energia	58
3.4 – Reciclagem química	58

3.4.1 – O processo de hidrólise59
3.4.2 – O processo de aminólise60
3.4.3 – O processo de alcoólise61
3.4.4 – O processo de Fracionamento61
3.4.5 – O processo de hidroglicólise62
3.4.6 – O processo de glicólise62
3.4.7 – Análise comparativa entre os processos64
3.4.8 – Parâmetros relevantes da reação de glicólise65
3.5 – Conclusões parciais85
Capítulo 4 - Experimental
4.1 – Materiais utilizados86
4.2 – Equipamento para as reações de glicólise87
4.3 – Análises e equipamentos analíticos utilizados88
4.4 – Metodologia dos ensaios92
Capítulo 5 – Resultados e discussão97
5.1 – Definição do tempo de reação97
5.1.1 – Definição da efetividade do processo e primeira aproximação do tempo de
reação a ser utilizado97
5.2.2 – Determinação do tempo de reação final e evolução das propriedades físico-
químicas com a evolução da reação107
5.2 – Definição e caracterização das formulações a serem testadas119
5.3 – Influência do poliol reciclado na reatividade122
5.4 – Influência do poliol reciclado nas propriedades mecânicas da espuma124
5.5 – Influência do uso do poliol reciclado no custo das formulações131
5.6 – Comentários finais132
Capítulo 6 – Conclusão e Recomendações133
7 – Referências Bibliográficas

# LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Principais estruturas de ressonância do grupo Isocianato	.23
Figura 2 .2 – Reação de formação do poliuretano	.24
Figura 2. 3 – Ilustração de um polímero de poliuretano (Dow Quimica, 2002)	.24
Figura 2. 4 – Reação de produção de gás	.25
Figura 2. 5 – Reação de formação de uréia	.25
Figura 2. 6 – Exemplo de reação de formação de poliol polieter (Diol)	.26
Figura 2. 7 - Exemplo de reação de formação de poliol polieter (Triol)	.27
Figura 2. 8– Reação de produção do poliol	.28
Figura 2. 9 – Reação de formação de Isocianato	.29
Figura 2. 10– Esquema geral de produção de MDI's (Dow Quimica, 2002)	.30
Figura 2. 11 – Geometrias moleculares de silicones utilizados na produção de espum	as
de poliuretano (Dow Quimica, 2002)	.32
Figura 2. 12– Catalisador amínico	.33
Figura 2. 13 – Esquema do mecanismo proposto por Baker e Holdsworth (1947)	.34
Figura 2. 14 –Esquema do mecanismo proposto por Farkas e Strohm (1965)	.34
Figura 2. 15 – Formação do complexo ativado de estanho	.35
Figura 2. 16 – Atuação do catalisador de estanho no processo de formação de	
poliuretano	.35
Figura 2. 17 – Mecanismo conceitual de funcionamento do catalisador de estanho	.35
Figura 2. 18 – Esquema reacional de sinergismo entre catalisadores amínicos e de	
estanho	.36
Figura 2. 19 – Modelo de dispersão (Dow Quimica, 2002)	.39
Figura 2. 20 – Modelo de condensação para a formação da espuma (Dow Quimica,	
2002)	.39
Figura 2. 21 – Bolha de gás de raio r em meio líquido (Dow Quimica, 2002)	.40
Figura 2. 23 – Difusão de gás entre bolhas (Dow Quimica, 2002)	.43
Figura 2. 24 – Variação do número e tamanho de bolhas em função do tempo durante	e a
formação do poliuretano (Dow Quimica, 2002)	.44

Figura 2. 25 – Coalescencia de bolhas (Dow Quimica, 2002)	44
Figura 2. 26 – Morfologia das células (Dow Quimica, 2002)	45
Figura 2. 27 – Bordas de Plateau (Dow Quimica, 2002)	46
Figura 2. 28 – Estrutura da parede celular (Dow Quimica, 2002)	47
Figura 2. 29 – Processo de afinamento do filme e formação das janelas celulares (	Dow
Quimica, 2002)	47
Figura 2. 30 – Cabeçote de mistura de baixa pressão (Dow Quimica, 2002)	48
Figura 2. 31 – Cabeçote de mistura de baixa pressão (Dow Quimica, 2002)	49
Figura 2. 32 – Esquema de funcionamento de cabeçote de mistura de alta pressão	)
(Dow Quimica, 2002)	50
Figura 3. 1 - Moldagem por compressão (a) e aglomeração por prensagem (b)	56
Figura 3. 2 - Recuperação de matérias-primas	57
Figura 3. 3 – Energia (em MJ) gerada pela queima de 1 kg de material	58
Figura 3. 4 – Reações envolvidas na hidrólise de PU resultando na formaçãodo po	liol
original e diaminas como o (difenil metilamina) (Zia et al., 2007)	60
Figura 3. 5 – Reações de Alcoólise de PU resulatando na formação de produtos	
uretânicos	61
Figura 3. 6 – Reações de glicólise do poliuretano	62
Figura 3. 7 - Esquema do processo de glicólise de PU [11]	63
Figura 3. 8 – Esquema de um processo de glicólise com separação de fases [11].	63
Figura 3. 9 – Reações de despolimerização (Molero et al, 2008)	66
Figura 3. 10 – Reação de dissociação (Molero et al, 2008)	66
Figura 3. 11 – Comparação de espectros de Infra-vermelho a diferentes temperatu	iras
(Molero et al, 2008)	67
Figura 3. 12 – Reações de PU com água[ (Nikje et al., 2008)	69
Figura 3. 13 – Perfil de viscosidade durante a glicólise com diferentes relações DP	G/PU
em solução de DPG com 0.4% em peso de KOH a 180 °C (Murai et al., 2003)	70
Figura 3. 14 – Relação entre o peso molecular médio e a relação entre DPG/PU e	m
solução de DPG com 0.4% em peso de KOH a 180 ℃ (Murai et al., 2003)	70

Figura 3. 15 – Evolução do conteúdo de oligômero na fase superior durante a glicólise de PU a diferentes relações de DEG em PU. A concentração do catalisador Octanoato de Potassio=2.2% e T=190 ℃ (Molero et al., 2008)......71 Figura 3. 16 - Evolução do conteúdo de poliol na fase superior durante a glicólise de PU a diferentes relações de DEG em PU. A concentração do catalisador Octanoato de Potassio=2.2% e T=190 °C (Molero et al., 2008)......72 Figura 3. 17 - GPC da fase inferior obtido a diferentes relações de DEG em relação a PU. A concentração do catalisador Octanoato de Potassio=2.2% e T=190 °C (Molero et Figura 3. 18 – Comparação na cinética de desaparecimento do oligômero de PU na fase superior ao se utilizar diferentes glicóis na presença de DEA como catalisador. T=198 °C; Glicol/PU =1.5; Glicol/DEA=6/1. ( $\blacksquare$ ) MEG (monoetileno glicol), ( $\blacklozenge$ ) DEG, ( $\Delta$ ) MPG (1,2-propilenoglicol) (Molero et al., 2006).....76 Figura 3. 19 – Catálise da reação de glicólise de PU através do uso de DBDE (Murai et Figura 3. 20 – Catálise da reação de glicólise de PU através do uso de KOH (Murai et al, 2003)......79 Figura 3. 21 – Evolução do conteúdo do oligomero na fase superior durante o processo de glicólise com diferentes catalisadores na presença de DEG. T=198°C; Razão glicol/PU = 1.5 (Molero et al., (2006)......80 Figura 3. 22 – GPCs de amostras da fase superior obtidas com DEG na presença de diferentes octanoatos em comparação com uma amostra de poliol industrial. Pico I, oligomero de PU; Pico II, poliol recuperado; Pico III e IV sub-produtos de reação; Pico V, DEG. (Molero et al, 2009) ......81 Figura 3. 23 – Tempos de creme de espumas rígidas produzidas com poliol recuperado de diferentes espumas flexíveis através do uso do DPG como glicol (Benes et al., Figura 3. 24 – Tempos de gel de espumas rígidas produzidas com poliol recuperado de

diferentes espumas flexíveis através do uso do DPG como glicol (Benes et al., 2007).83

Figura 3. 25 – Condutividade térmica de espumas rígidas produzidas com poliol recuperado de diferentes espumas flexíveis através do uso do DPG como glicol (Benes Figura 3. 26 - Condutividade térmica de espumas rígidas produzidas com poliol recuperado de diferentes espumas flexíveis através do uso do DEG como glicol (Benes Figura 3. 27 – Distribuição de diâmetro celular em espumas rígidas com diferentes quantidades de reciclado preparado com DPG e resíduo da espuma nº2. (Benes et al., Figura 3. 28 – Força de compressão em azul, medida no sentido do crescimento da espuma, e força estresse compressivo a 10% de deformação, medido perpendicularmente ao sentido do crescimento da espuma, de espumas rígidas de PU produzidas com diferentes quantidades de poliol reciclado preparado com o uso de DPG na glicólise. (Benes et al., 2007)......84 Figura 3. 29 – Força de compressão (linha contínua), medida no sentido do crescimento da espuma, e força de estresse compressivo (linha pontilhada) a 10% de deformação, medido perpendicularmente ao sentido de crescimento da espuma, de espumas rígidas de PU produzidas com diferentes quantidades de poliol reciclado preparado com o uso Figura 4. 2 – Princípio de funcionamento da análise MALDI-TOF: (a) Mistura de amostra e matriz imediatamente antes da irradiação a laser. (b) Mistura de amostra e matriz Figura 4.3 – Esquema de funcionamento do equipamento de MALDI-TOF......90 Figura 5. 1– Espectro de massas da matriz......97 Figura 5. 2– Espectro de massas para a amostra após 60 min de reação ......98 Figura 5. 3– Comparação entre os espectros de massa da matriz e do polímero formado com 60 min de reação.....100 Figura 5. 4- Comparação entre os espectros de massa do polímero a 60 min e a 90 min de reação ......101

Figura 5. 5- Comparação entre os espectros de massa do polímero a 90 min e a 120
min de reação102
Figura 5. 6 – Comparativo de espectros de infravermelho das amostras para mesma
linha de base104
Figura 5. 7 - Comparativo de espectros de infravermelho das amostras para diferentes
linhas de base
Figura 5. 8 – Espectro de Massas para 360 minutos de reação107
Figura 5.9 - Comparação entre os espectros de massa da matriz e do polímero a 15
min de reação108
Figura 5. 10 - Comparação entre os espectros de massa do polímero a 15 min e a 30
min de reação108
Figura 5. 11 - Comparação entre os espectros de massa do polímero a 30 min e a 45
min de reação109
Figura 5. 12 - Comparação entre os espectros de massa do polímero a 45 min e a 60
min de reação109
Figura 5. 13 - Comparação entre os espectros de massa do polímero a 60 min e a 75
min de reação110
Figura 5. 14 - Comparação entre os espectros de massa do polímero a 75 min e a 90
min de reação110
Figura 5. 15 – Relação entre o peso molecular e o tempo de reação111
Figura 5. 16 – Comparação dos espectros de infravermelho das amostras em diferentes
tempos de reação. (mesma linha de base)112
Figura 5. 17 – Comparação dos espectros de infra-vermelho das amostras em
diferentes tempos de reação. (diferentes linhas de base)113
Figura 5. 18 – Gráficos do número de OH x Tempo de reação115
Figura 5. 19 – Gráfico da funcionalidade média x Tempo de reação115
Figura 5. 20 – Gráficos da viscosidade x Tempo de reação115
Figura 5. 21 – Peso molecular médio em função do tempo de reação para as 4 reações
feitas117
Figura 5. 22 – Espectros de Infra-vermelho dos diferentes lotes produzidos a 30 minutos
de tempo de reação. (Mesma linha de base)118

# LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Óxidos de alquileno utilizados na produção de poliol27
Tabela 3.1 – Métodos de reciclagem química de poliuretano64
Tabela 3.2 – Influência da temperatura de glicólise na dissolução do PU (Murai et al.,
2003)
Tabela 3.3 – Propriedade da fase superior ao final da reação (Molero et al., 2008)67
Tabela 3.4 – Tempos de dissolução de cubos de espuma de poliuretano de diferentes
diâmetros (Murai et al., 2003)68
Tabela 3.5 – Propriedades do poliol (fase superior) e rendimento de cada fase a
diferentes relações de DEG com PU. A concentração do catalisador Octanoato de
Potassio=2.2% e T=190 °C (Molero et al., 2008)73
Tabela 3.6 – Tempo de dissolução do PU em várias soluções de glicol. Concentração
de KOH 0.2% em massa e temperatura de reação de 180 °C (Murai et al., 2003)74
Tabela 3.7 – Tempo de dissolução de PU em diferentes concentrações de diol.
Concentração de KOH 0.2% em massa e temperatura de reação de 180 °C (Murai et al.,
2003)74
Tabela 3.8 - Tempo de dissolução de PU em diferentes tipos de poliol. Concentração de
KOH 0.2% em massa e temperatura de reação de 180 ℃ (Murai et al., 2003)74
Tabela 3.9 – Propriedades dos produtos obtidos por Molero et al. (2006)76
Tabela 3.10 - Tempo de dissolução em solução de DPG com diferentes catalisadores a
uma concentração de 0.2% em massa a 180°C. (Murai et al., 2003)
Tabela 3.11 – Propriedades dos polióis recuperados (Molero et al., 2006)80
Tabela 3.12 – Propriedades dos polióis recuperados usando diferentes octanoatos
como catalisador (Molero et al, 2009)81
Tabela 4.1 – Formulação padrão das espumas de PU testadas no presente trabalho96
Tabela 5.1 – Propriedades das moléculas encontradas no meio
Tabela 5.2 – Relação entre grupo funcional e número de onda no espectro de
infravermelho103

Tabela 5.4 – Evolução dos pesos moleculares médios com o tempo de reação	111
Tabela 5.5 – Propriedades físico quimicas das amostras	113
Tabela 5.6 – Comparação entre os números de OH do poliol recuperado com um pol	iol
comercial	117
Tabela 5.7 – Propriedades físico-quimicas dos lotes de poliol reciclado produzido por	
glicólise	118
Tabela 5.8 – Formulações com diferentes níveis de poliol reciclado.	120
Tabela 5.9 – Viscosidade das formulações	121
Tabela 5.10 – Densidade moldada das formulações	124
Tabela 5.11 – Temperatura de transição vítrea das formulações.	128
Tabela 5.12 – Formulação modificada, com 60% de poliol reciclado	130
Tabela 5.13 – Propriedades mecânicas da formulação corrigida com 60% de poliol	
reciclado	130
Tabela 5.14 – Custos da matérias primas usadas na formulação da espuma com poli	ol
reciclado	131
Tabela 5.15 – Análise do custo por kg de poliol reciclado tendo em base o processo	
utilizado	132
Tabela 5.16 – Análise do custo por kg de espuma para diferentes níveis de poliol	
reciclado	132

# NOTAÇÃO/NOMENCLATURA

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	Sociedade Americana para testes em materiais
BO	Óxido de Butileno
CFC	Cloro-flúor-carbono
DBDE	Dibutil-dilaurato de estanho
DEA	Dietanolamina
DEG	Dietileno glicol
DPG	Dipropileno glicol
EO	Óxido de Etileno
GPC	Cromatografia Gasosa
HCFC	Hidro-cloro-flúor-carbono
HFC	Hidro-flúor-carbono
ISO	Oraganização Internacional para Padronização
IR	Infra-vermelho
MDI	Difenilmetano Diisocianato
PEG	Polietileno Glicol
PO	Óxido de Propileno
PPG	Polipropileno Glicol
PU	Poliuretano
PUF	Espuma de Poliuretano Flexível
TDA	Tolueno diamina
THF	Tetrahidrofurano
TPC	Taxa de Polimerização Controlada
UV	Ultravioleta

#### Capítulo 1- Introdução

O presente trabalho tem por foco o estudo de um processo de reciclagem química de espumas rígidas de poliuretano.

O poliuretano (PU) representa um dos grupos mais importantes de polímeros, com uma grande variedade de tipos e alta versatilidade de aplicações. É uma classe de polímeros na qual as unidades formadoras da cadeia polimérica são interligadas por ligações uretânicas, -O(CO)(NH)- . As macromoléculas são formadas pela reação de pré-polímeros contendo grupos terminais hidroxila com di-isocianatos. Quando excesso de diisocianato é empregado, a macromolécula resultante terá, em suas extremidades, grupos isocianato que podem então reagir com diferentes dióis poliméricos para extender adicionalmente as cadeias, ou com trióis para formar ligações cruzadas (Allcock et al., 2003).

Dentre as principais aplicações de poliuretanos estão:

- Espumas flexíveis (colchões)
- Espumas rígidas (isolamento acústico e térmico)
- Cobrimentos
- Adesivos
- Elastômeros
- Selantes

Devido a alta versatilidade do poliuretano e por ser o principal componente de produtos de alto consumo como colchões e geladeiras, o volume de resíduo de PU gerado é cada vez maior, demandando processos eficientes de reciclagem. No caso de poliuretanos usados em espumas rígidas e flexíveis, a estrutura da cadeia polimérica contém ligações cruzadas, atribuindo um caráter termo-fixo (ou termo-rígido), o que torna sua reciclagem um processo ainda mais complexo.

Em muitos países da União Européia já existem leis de reciclagem de bens de consumo que obrigam os produtores de bens como geladeiras e "freezers" a reciclarem o produto depois de descartado.

De acordo com a Essencis Soluções Ambientais, empresa do grupo Odebretch, o Brasil possui cerca de 50 milhões de refrigeradores, dos quais ainda 11 milhões (Essencis) contém gases agressivos a camada de ozônio conhecidos como CFCs (CloroFluorCarbonos ou CloriFluorCarbonetos). Esses gases têm duas principais funções, a de ser o fluido térmico responsável pela transferência de calor no sistema e a de ser um agente de isolamento térmico presente dentro da estrutura celular da espuma de poliuretano que está presente nas paredes do refrigerador e é responsável pelo isolamento térmico do mesmo. Os novos refrigeradores já não podem mais conter CFCs. Os gases utilizados em substituição aos CFCs como fluido térmico são os HFCs (hidrofluorcarbonos ou hidrofluorcarbonetos) que não agridem a camada de ozônio, enquanto que os substituintes para a função de isolante térmico na espuma de poliuretano presente nas paredes do refrigerador são os HCFCs e os hidrocarbonetos cíclicos.

O governo brasileiro iniciou uma grande campanha em 2009 para incentivar a troca dos refrigeradores antigos por modelos mais modernos que consomem menos energia e não agridem a camada de ozônio. Os refrigeradores antigos recolhidos nessa campanha serão enviados para uma empresa concessionária do governo (Essencis), que tratará de desmontar os refrigeradores, triturar e separar seus componentes. Os gases que agridem a camada de ozônio serão recolhidos e incinerados, os metais e os termoplásticos serão reciclados e o poliuretano será aterrado em aterros sanitários, por ainda não possuir uma forma de reciclagem viável economicamente. O projeto irá gerar 8.800 toneladas de poliuretano por ano (Essencis, 2010) que equivale a 880.000 m<sup>3</sup> de espuma moída. Essa espuma será integralmente destinada a aterros sanitários. Vale notar que as espumas de poliuretano, por terem uma densidade muito baixa causam muitos problemas nos aterros sanitários, primeiramente pelo grande volume que ocupam e em segundo lugar que pela sua baixa densidade tendem a subir e emergir do solo encharcado por chuvas.

Outro bem de consumo que está causando preocupação nas autoridades ao redor do mundo são os colchões. No Brasil, cerca de 75.000 toneladas de espumas são produzidas por ano para a indústria moveleira, sendo que a maioria desse volume vai para a produção de colchões. Atualmente não há no país uma coleta organizada que separe os colchões e os destine corretamente, uma vez que a reciclagem de colchões implica aspectos tecnológicos específicos. Reciclar colchões é, geralmente, um processo de trabalho intensivo que implica a desmontagem do colchão e a separação dos respectivos componentes (Warmer Bulletin, 2007). Sendo assim muitos deles depois de descartados vão parar em lixões ou nos rios, causando um grande problema ambiental.

Apesar de ainda não existir uma maneira economicamente viável e bem estabelecida industrialmente para reciclar o PU, há diversas formas de reciclagem conhecidas. Como exemplos de processos de reciclagem estão a reciclagem mecânica (H. Stone et. al., 1997; Krauss-Maffei Gmbh, 1993), a recuperação de matérias primas por pirólise (Isopa, 2001a), recuperação de energia (Isopa, 2001b), reciclagem química (Zia et. al., 2007).

A presente dissertação insere-se neste contexto, no sentido de buscar e avaliar alternativas para esta reciclagem. O presente trabalho visa estudar e testar a viabilidade de uma possível técnica de reciclagem química de espumas de PU, envolvendo a glicólise e o reaproveitamento dos oligômeros na produção de espuma rígida. Particularmente, objetiva-se avaliar o impacto do reuso dos oligômeros (polióis) no processo de produção pode ou não afetar negativamente as propriedades especificadas para este produto.

#### 1.1 – Objetivo

O objetivo do presente trabalho é analisar os efeitos do uso de poliol reciclado, obtido através de um processo de glicólise específico, sobre as propriedades mecânicas de uma espuma rígida de poliuretano. O processo de glicólise foi realizado experimentalmente usando espuma de PU, seu produto, o poliol reciclado, foi caracterizado e misturado em diferentes proporções na produção de espuma de PU, avaliando-se o impacto sobre suas propriedades.

#### 1.2 – Estrutura da dissertação

No capítulo 2 apresenta-se uma resenha com as informações gerais de literatura sobre o poliuretano e sobre as espumas de PU.

Diversos métodos de glicólise descritos na literatura foram analisados no capítulo 3 e, com base nas informações encontradas, uma rota "ótima" foi proposta.

Os critérios para a escolha da rota foram:

- pureza do produto final
- velocidade de reação

Essa rota foi então testada para determinar o tempo de reação ideal e a efetividade da mesma. O produto gerado foi caracterizado e utilizado em diferentes proporções em substituição ao poliol base em formulações padrão de espumas rígidas de poliuretano, de forma que os efeitos da adição do mesmo sobre as características finais relevantes da espuma pudessem ser avaliados.

Assim, no Capítulo 4 são descritos os materiais e métodos usados no desenvolvimento do trabalho experimental, e no Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Finalmente, no Capítulo 6, são resumidas as conclusões do trabalho e sugestões para possíveis desenvolvimentos e aperfeiçoamentos a serem realizados em continuação, em trabalhos futuros.

#### Capítulo 2 – Informações Gerais sobre Espumas de Poliuretano

Neste capítulo são apresentadas informações gerais sobre o poliuretano e sobre o processo de produção de espumas de PU. O intuito é introduzir os conceitos básicos sobre estes assuntos, que permitam ao leitor um grau de entendimento adequado para uma apreciação dos capítulos seguintes.

O conteúdo dos itens 2.1 a 2.6 foi retirado em sua maioria do livro "Polyurethanes Blue Book" (2002) desenvolvido pela Dow Química e do livro "Polyurethanes Handbook" (Oertel, 1895).

#### 2.1 – Química Básica do Poliuretano

A química do poliuretano esta baseada nas reações dos isocianatos com compostos contendo hidrogênio ativo. Isocianatos são compostos contendo um ou mais grupos isocianato (-N=C=O) que são altamente reativos. Esse grupo reage com hidrogênio ativo (H ligado a átomos mais eletronegativos que o carbono).

A reatividade do grupo isocianato pode ser explicada através das possibilidades de ressonância apresentadas na figura 2.1.

Figura 2.1 - Principais estruturas de ressonância do grupo Isocianato

A reação que normalmente acontece é a de adição nas ligações duplas entre carbono e nitrogênio. Grupos receptores de elétrons ligados a molécula de isocianato aumentam a reatividade do grupo NCO perante grupos nucleofílicos. Este é o motivo pelo qual isocianatos aromáticos são mais reativos que os alifáticos.

A reação de formação do poliuretano geralmente ocorre entre um isocianato e um álcool de acordo com a figura 2.2. Esta reação de adição é exotérmica e a entalpia (ΔH) da reação é da ordem de 24 kcal/mol de uretano.



Figura 2.2 - Reação de formação do poliuretano

Se os monômeros de partida forem um diisocianato e um diol (diálcool), o polímero formado será linear. Com o uso de monômeros tri- ou tetra-funcionais, é possível formar cadeias poliméricas ramificadas e formação de ligações cruzadas. Por exemplo, a Figura 2.3 ilustra o polímero que pode ser formado pela reação entre um diisocianto e um triol.



Figura 2. 3 – Ilustração de um polímero de poliuretano (Dow Quimica, 2002)

#### 2.2 – A reação de Produção de Gás

Para produzir a espuma, o polímero de poliuretano precisa ser expandido ou soprado através da introdução de bolhas de gás. O gás usado na expansão geralmente é o CO<sub>2</sub>, que pode ser formado in-situ pela adição de água, que reage com grupos

isocianato, conforme ilustrado na Figura 2.4. O produto intermediário da reação é um ácido carbâmico instável que se decompõe em uma amina e dióxido de carbono. A difusão do dióxido de carbono forma as bolhas no meio polimérico, gerando a espuma. Esta é a razão pela qual frequentemente se adiciona água deliberadamente ao processo de produção de espumas flexíveis.



Figura 2. 4 - Reação de produção de gás

A amina gerada pode reagir com grupos isocianto, formando ligações uréia, conforme figura 2.5.



Figura 2.5 - Reação de formação de uréia

O crescimento das bolhas também pode ser efetuado através do uso de substâncias de baixo ponto de ebulição no meio, chamados de agentes de expansão física. Eles agem absorvendo o calor da reação exotérmica, vaporizando-se e providenciando gás adicional para a expansão da espuma. Uma vez que essas substâncias não reagem, elas não contribuem para a formação do polímero, mas são fundamentais para o isolamento térmico da espuma, uma vez que os mesmos ficam

presos dentro das células e por possuírem uma condutividade térmica muitas vezes menor que a do CO<sub>2</sub>, eles ajudam a diminuir a condutividade térmica da espuma. Historicamente os agentes mais usados são os clorofluorcarbonos (CFCs), hidrofluorcarbonos (HCFCs), cloreto de metileno e tricloroetano.

#### 2.3 – Componentes de uma espuma

Formulações de espumas de poliuretano geralmente contém uma série de ingredientes selecionados para que a espuma atinja as propriedades que se deseja. O papel geral de cada componente é discutido a seguir.

#### 2.3.1 – Polióis

O poliol é uma fonte de hidroxilas ou outros grupos que reagem com o isocianato. O processamento e as propriedades da espuma resultante são fortemente influenciados pela escolha do poliol.

Um poliol poliéter é o produto da reação de um óxido orgânico e um iniciador que é composto de dois os mais átomos de hidrogênio ativo. Na presença de um catalisador básico, o hidrogênio ativo inicia a abertura do anel e a adição do óxido, que é continuada até que o peso molecular desejado seja atingido. As figuras 2.6 e 2.7 ilustram exemplos de diferentes polióis produzidos através desse método.



Figura 2. 6 - Exemplo de reação de formação de poliol polieter (Diol)



Figura 2.7 - Exemplo de reação de formação de poliol polieter (Triol)

Os iniciadores são responsáveis pela funcionalidade do poliol final, sendo de suma importância na quantidade de ligações cruzadas que existirão na espuma.

As propriedades do poliol terminado dependerão também largamente no óxido utilizado. Na tabela 2.1 há uma lista dos principais óxidos utilizados na fabricação de polióis.





Comercialmente os óxidos de propileno (PO) e de etileno (EO) são os mais utilizados. Quando a polimerização é conduzida usando PO o poliol gerado tem hidroxila secundária, se a polimerização for conduzida integralmente com EO ou se for capeada com EO, o poliol terá hidroxila primária.



Figura 2. 8- Reação de produção do poliol

Hidroxilas primárias tem três vezes maior reatividade do que as secundárias. Sendo assim, a reatividade do poliol final é em grande parte controlada pelos óxidos orgânicos usados em sua produção.

Com tantas composições potenciais é fundamental estabelecer-se critérios para a caracterização de um poliol. Abaixo seguem os principais:

- Funcionalidade => determinada pelo iniciador ou mistura de iniciadores utilizados. É definida como número médio de grupos reativos por molécula.
- Número de Hidroxila => medida da quantidade de grupos reativos para a reação. O valor é determinado por um método analítico úmido (titulação) e é reportado como o número de miligramas de hidróxido de potássio equivalente a quantidade de hidroxilas presente em um grama de amostra.
- Peso Equivalente => É o peso molecular dividido pela funcionalidade. Como a funcionalidade de um poliol é complexa pela presença de monóis e dióis gerados em reações secundárias. Na prática esse número é calculado através da equação (2.1).

$$Peso \quad Equivalente = \frac{56,1 \times 1000}{N \acute{u}mero \quad de \quad OH}$$
(2.1)

 Conteúdo de Hidroxila Primária => Ressonância magnética nuclear é atualmente o método analítico mais utilizado. Esse método permite distinguir as hidroxilas primárias das secundárias.

- "Cloud point"=> É definido como a temperatura em °C onde uma solução de poliol em água se torna turva. Esse ponto diminui com o aumento do peso molecular e aumenta com a adição de EO ao poliol. Esta análise indica solubilidade em água, propriedades surfactantes e reatividade do poliol.
- TPC => Taxa de polimerização controlada, define quantitativamente os materiais básicos presentes no poliol. Esses materiais são determinados como o total de sais ácidos fracos das bases fortes. Esses sais agem como catalisadores da reação entre poliol e isocianato. O número reportado é dez vezes o número de mililitros de uma solução 0,01 N de HCI necessária para neutralizar 30 g de amostra de poliol.
- Reatividade=> É a medida da taxa na qual o poliol reage para formar o polímero de poliuretano. A medida da taxa de reação é dada medindo-se o crescimento de viscosidade do meio reacional em função do tempo.

#### 2.3.2 – Isocianatos

O isocianato é a fonte de grupos NCO que irão reagir com os grupos OH do poliol, dos aditivos ou da água que estiverem presentes na formulação. Para a formação de polímeros, os isocianatos precisam ter pelo menos dois grupos NCO por molécula. Os métodos convencionais de produção do isocianato envolvem a fosgenação de uma amina conforme ilustrado na Figura 2.9.



Figura 2. 9 – Reação de formação de Isocianato

A reação é realizada em um meio com solvente clorado escolhido para remover o excesso de fosgênio nas etapas de purificação. Em espumas rígidas, várias formas de difenilmetano diisocianato (MDI) podem ser utilizadas. O MDI é produzido a partir da anilina, formaldeído e fosgênio de acordo com o seguinte esquema reacional mostrado na Figura 2.10.



Figura 2. 10- Esquema geral de produção de MDI's (Dow Quimica, 2002)

Os MDI's poliméricos são diferenciados por viscosidade, funcionalidade e reatividade. MDI's poliméricos são largamente utilizados na produção de espumas rígidas.

A quantidade de isocianato necessário para reagir com o poliol e outros componentes do meio é calculada em termos de equivalentes estequiométricos. A quantidade estequiométrica deve então ser ajustada dependendo das características que se deseja na espuma final. A quantidade de isocianato utilizado em relação ao valor teórico é conhecida como o índice de isocianato, definido como

$$indice \ de \ Isocianato = \frac{Quantidade \ real \ de \ isocianato}{Quatidade \ teórica \ de \ isocianato} x100$$
(2.2)

A variação do índice tem forte efeito na dureza do polímero final, fato este correlacionado ao aumento de ligações covalentes cruzadas geradas pelo mais completo consumo dos grupos NCO presentes em excesso no meio.

As espumas de poliuretano rígidas utilizadas em refrigeradores tem como uma de suas funções a de dar estrutura mecânica ao refrigerador, sendo assim as formulações de espuma rígida para tal aplicação possuem um alto índice de isocianato que pode variar de 110 a 150.

#### 2.3.3 – Água

A água é uma fonte de hidrôgenios ativos. Apenas água desmineralizada deveria ser utilizada na produção de espumas. O isocianato reage com a água para gerar dióxido de carbono e moléculas de poliuréia. O gás gerado difunde para as bolhas previamente nucleadas ajudando na expansão da espuma.

#### 2.3.4 – Surfactantes

Quase todas as espumas flexíveis de poliuretano são feitas com a ajuda de surfactantes baseados em silicones não-iônicos. As principais funções dos surfactantes são:

- Diminuir a tensão superficial
- Emulsionar ingredientes não compatíveis na formulação
- Promover nucleação das bolhas durante a agitação
- Estabilizar o crescimento da espuma reduzindo a concentração de estresse e afinamento da parece celular
- Compensar o efeito anti-espumante de qualquer sólido adicionado ou formado

Dentre as funções citadas acima a mais importante é a estabilização das paredes celulares, prevenindo a coalescência das células em rápido crescimento até que as mesmas atinjam suficiente estrutura dada pela reação de polimerização. Sem esse efeito as células coalesceriam de tal forma que a espuma colapsaria. Os

surfactantes também ajudam no controle da abertura das células e no tamanho das mesmas. Mais informações sobre o papel do surfactante na formação das células serão dadas na sequência desse trabalho.

A porção de polímero polialqueno, porção lipofílica (vide figura 2.11), presente no silicone ajuda na solubilização do surfactante no poliol e participa no efeito de emulsificação. Na figura 2.11 são mostrados alguns exemplos de moléculas de silicone.



Figura 2. 11 – Geometrias moleculares de silicones utilizados na produção de espumas de poliuretano (Dow Quimica, 2002)

#### 2.3.5 – Catalisadores

A vasta maioria das espumas de poliuretano comerciais é produzida com a ajuda de catalisadores. Das várias classes existentes, as aminas e os organometálicos são as mais úteis.

Várias combinações de catalisadores são utilizadas para balancear as reações de isocianato com hidroxila e de isocianato com água. Deste modo o gás fica apropriadamente aprisionado dentro do polímero e as paredes celulares ganham força suficiente para manter sua estrutura sem colapsarem.

Os catalisadores amínicos terciários são os mais utilizados em espumas flexíveis. Eles são geralmente utilizados para promover a reação de água com isocianato, chamada de reação de sopro. A atividade catalítica das aminas se deve a

presença de um par de elétrons livre no átomo de nitrogênio, tal como indicado na figura 2.12.



Figura 2. 12- Catalisador amínico

Impedimento estérico no átomo de nitrogênio e os efeitos eletrônicos dos grupos substituintes são os fatores que mais influenciam a atividade catalítica dos diferentes catalisadores amínicos.

O tipo e a concentração dos catalisadores amínicos devem ser selecionados para satisfazer requerimentos de processo tais como tempos de creme, perfis de crescimento, tempo de gel e o tempo de cura da superfície da espuma.

No processo de formação das espumas assim que a reação se inicia a viscosidade da mistura é baixa, permitindo o crescimento das bolhas. Conforme as bolhas crescem e atingem 74% do volume do polímero (vide item 2.4.3) as células poliédricas se formam e a drenagem das janelas se inicia. Essa drenagem é ajudada pela ainda baixa viscosidade do meio. Uma vez que a fração ocupada pelas bolhas atinge uma fração de 95-98% em relação ao volume total do polímero a viscosidade do meio deve subir rapidamente para parar o processo de drenagem antes do rompimento das janelas das células. Isso é muito importante para manter as propriedades mecânicas e de isolamento acústico da espuma (vide item 2.6)

Algumas aminas deixam um odor residual na espuma, que pode limitar seu uso em aplicações tais como colchões e mobílias. O uso de aminas mais voláteis reduz o odor no produto final, mas também reduz a cura da espuma e dificulta o manuseio uma vez que possuem pontos de ignição mais baixos e pressões de vapor mais altas.

Em geral, boa atividade catalítica inclui:

- Alta nucleofilicidade capaz de atacar o carbono do grupo isocianato;
- Capacidade de formar prontamente um complexo ativo entre hidrogênio e amina;

 Deve ser solúvel em água e formar ligações hidrogênicas estáveis com a água;

A formação do complexo isocianato-amina ocorre por um mecanismo proposto por Baker e Holdsworth (1947). O mecanismo propõe um ataque nucleofílico reversível no átomo de carbono para formar o complexo ativado, conforme ilustrado na Figura 2.13:



Figura 2. 13 - Esquema do mecanismo proposto por Baker e Holdsworth (1947).

A formação do complexo hidrogênio-amina ocorre segundo o mecanismo proposto por Farkas e Strohm (1965), mostrado na Figura 2.14.



Figura 2. 14 – Esquema do mecanismo proposto por Farkas e Strohm (1965).

A reação de formação do polímero pode ser promovida também pelos catalisadores organometálicos. Dos diversos tipos de catalisadores organometálicos existentes, os compostos de estanho são os mais utilizados. Esses componentes atuam como ácidos de Lewis e interagem com regiões básicas do isocianato e dos polióis.

A formação do complexo ativo é descrita por três mecanismos complementários. No primeiro, indicado na Figura 2.15, o poliol é ativado pela formação do complexo com o catalisador de estanho.



Figura 2. 15 - Formação do complexo ativado de estanho

Na figura 2.16, L simboliza um substituinte ligante na molécula de estanho. A partir do complexo de estanho com o álcool, o alcóxido de estanho pode reagir com o isocianato para gerar um carbamato, que posteriormente reagirá com mais poliol para propagar o polímero e regenerar os catalisadores (fig. 2.16).



Figura 2. 16 - Atuação do catalisador de estanho no processo de formação de poliuretano

O segundo mecanismo conceitual envolve a ativação das moléculas de isocianato.



Figura 2. 17 - Mecanismo conceitual de funcionamento do catalisador de estanho

O poliol ataca esse complexo no átomo de carbono do isocianato para novamente propagar a reação e regenerar o catalisador.

O último mecanismo tenta acomodar os sinergismos vistos entre os compostos organometálicos e os catalisadores aminicos.

Aminas terciárias são bases de Lewis mais fortes que isocianatos e alcoóis e sua complexação com componentes metálicos é esperada. Esse complexo estanho-amina interage com a molécula de poliol para posteriormente gerar o complexo ativado e promover a formação do alcóxido de estanho. O grupo carboxílico de partida recebe o próton e abre espaço para a inserção do grupo isocianato. Reações seguintes do complexo com polióis do meio propagam o polímero e regeneram as espécies catalíticas. Veja esquema reacional apresentado na figura 2.18:



Figura 2. 18 – Esquema reacional de sinergismo entre catalisadores amínicos e de estanho

#### 2.3.6 – Aditivos

Muitos aditivos podem ser adicionados no sistema para proporcionar propriedades específicas na espuma. Entre os mais utilizados estão:

 Corantes => São adicionados diretamente ao meio reacional, sendo os mais comuns os de dióxido de titânio, óxidos de ferro e de cromo.
- Estabilizantes de UV => Todos os poliuretanos produzidos com isocianatos aromáticos se tornarão amarelos se expostos a luz. O amarelamento é um efeito de superfície e geralmente não afeta as propriedades do polímero. Agentes de proteção à luz tais como hidroxibenzotriazóis, dibutil tiocarbamato de zinco, aminas bloqueadas e fosfitos, dentre outros, são utilizados para melhorar a estabilidade a luz.
- Retardantes a chama => São adicionados para reduzir a flamabilidade do polímero. Essa tendência à queima geralmente é medida em testes de pequena escala, conduzidos em condições laboratoriais controladas. Os aspectos de flamabilidade influenciados pelos aditivos geralmente são a ignição inicial, taxa de queima e produção de fumaça. Os produtos mais usados para essa finalidade são os fosfatos ésteres clorados, parafinas cloradas e pós de melanina.
- Compatibilizantes => São moléculas especiais adicionadas para homogeneizar misturas imiscíveis. Algumas classes de compatibilizantes incluem as amidas, aminas, hidrocarbonetos, ftalatos, glicóis de polibutileno e uréias.
- Agentes de expansão auxiliares => São usados para ajudar a alcançar densidades, maciez ou condutividade térmica não conseguida apenas com água como agente expansor. Os mais utilizados em espumas flexíveis são os fluorcarbonos e o cloreto de metileno. Esses agentes promovem a absorção de calor das reações exotérmicas e por não participarem da reação deixam o polímero final mais macio do que se tivesse sido feito somente com água como agente expansor. Os mais utilizados em espuma rígidas são os HFCs e HCFCs e hidrocarbonetos cíclicos tais como o ciclopentano. Nesse caso, além da expansão esses agentes são adicionados para diminuir a condutividade térmica da espuma final.

## 2.4 – Formação e estrutura das espumas rígidas

### 2.4.1 – Iniciação das bolhas

Espumas são aglomerações tridimensionais de bolhas de gás, separadas por uma camada delgada do meio hospedeiro. Essa estrutura fina que separa as bolhas é o polímero formado pelas várias reações que formam o poliuretano, essas estruturas são chamadas de janelas e hastes. As espumas também podem ser caracterizadas por terem grande área superficial e estrutura celular amplamente variada.

O desenvolvimento de bolhas dentro do líquido é chamado de nucleação. O gás que gera essas bolhas tem diversas fontes potenciais:

- Gás dissolvido em reagentes líquidos
- Líquidos de baixo ponto de ebulição adicionados no sistema como agentes de expansão
- CO<sub>2</sub> produzido pela reação de água com isocianato
- Gases gerados pela decomposição térmica de aditivos da formulação

Adicionalmente, ar ou outros gases podem ser propositalmente adicionados ao sistema através de agitadores mecânicos. O número e tamanho das bolhas tem um papel importante no desempenho da espuma.

Conceitualmente, espumas podem ser descritas através de modelos de dispersão ou condensação. No caso do modelo da dispersão, o gás estaria presente em uma fase separada equivalente ao espaço superior do recipiente ilustrado na figura 2.19. Com suficiente trabalho, porções (bolhas) do gás podem ser arrastadas e dispersadas uniformemente através da fase líquida contínua.



Figura 2. 19 – Modelo de dispersão (Dow Quimica, 2002)

No modelo de condensação, o gás previamente dissolvido no líquido é forçado a se separar e se agregar para nuclear uma bolha. A figura 2.20 mostra o modelo da condensação.



Fase líquida contínua



O fenômeno da nucleação, como todos os eventos físicos, requer energia. Uma bolha de gás carbônico em um líquido se diferenciará das outras moléculas de gás

dissolvidas no líquido por possuir energia superficial suficiente para manter-se na nova fase. As espumas podem assim ser caracterizadas como termodinamicamente instáveis até que a gelificação do polímero providencie a estabilização permanente.

A figura 2.21 mostra uma bolha de raio r em um líquido com tensão superficial  $\gamma$ . Para produzir a bolha, trabalho, W, equivalente a  $4\pi r^2 \gamma$  contra a tensão superficial deve ser realizado. Para auto nucleação, este trabalho precisa ser suprido pelo meio ambiente onde a bolha se formará.

$$W = 4\pi r^2 \gamma \qquad [dyne cm]$$
(2.3)

Figura 2. 21 – Bolha de gás de raio r em meio líquido (Dow Quimica, 2002)

O peso total, w, do gás com densidade p em uma bolha é dado por:

$$w = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \qquad [g] \tag{2.4}$$

A elevação total de energia livre quando o gás é transferido de uma solução supersaturada para uma bolha pode ser expressa por ΔF. Para a formação de um grama de bolhas é necessária uma energia E dada por:

$$E = \frac{4}{3}\pi r^{3}\rho\Delta F \qquad [dyne cm]$$
(2.5)

Para uma bolha ser formada espontaneamente, a energia associada com esse evento precisa exceder o trabalho necessário para se formar a bolha ou seja:

Energia requerida (E) > Trabalho necessário (W)

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho \Delta F > 4\pi r^2 \gamma \tag{2.6}$$

Simplificando chega-se:

$$rp\Delta F > 3\gamma \tag{2.7}$$

A manipulação dessas equações mostra que o aumento necessário da energia livre terá a seguinte relação com a tensão superficial ( $\gamma$ ), o raio da bolha (r) e a densidade do gás ( $\rho$ ):

$$\Delta F > \frac{3\gamma}{r\rho} \qquad \left[\frac{\text{dyne cm}}{g}\right] \tag{2.8}$$

Para uma condição bem definida, pode-se admitir que  $3\gamma\!/\rho$  = constante (k) e assim

$$\Delta F > \frac{k}{r} \tag{2.9}$$

Nesse caso k é uma propriedade física constante. Note que à medida em que r se aproxima a zero, ΔF se aproxima ao infinito. Se assumir-se que uma bolha recém formada é extremamente pequena, então a formação espontânea de bolhas é muito improvável, a menos que a energia venha de alguma fonte externa.

De acordo com as teorias de Young e Laplace (Yulii D. Shikhmurzaev, 2008), para que uma bolha seja estável dentro de um meio líquido, é necessário existir uma diferença de pressão dada por:

$$P_b - P_l = \Delta P = \frac{2\gamma}{r_c} \qquad \left[\frac{dyne}{cm^2}\right]$$
(2.10)

Onde  $P_b$  é a pressão na bolha de gás,  $P_l$  é a pressão na fase líquida,  $\gamma$  é a tensão superficial e  $r_c$  é o raio crítico da bolha que é único para cada formulação. Resolvendose a equação acima para a tensão superficial chega-se a:

$$\gamma = \begin{bmatrix} \underline{\Delta P \ r_c} \\ 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{dyne} \\ cm \end{bmatrix}$$
(2.11)

Assim sendo, diminuindo-se a tensão superficial de um sistema (pela adição de um surfactante por exemplo) também se reduzirá o trabalho necessário para dispersar um gás no sistema e também favorecerá a formação de bolhas menores.

Através da equação 2.10 também se pode deduzir que para uma bolha crescer precisa existir uma diferença de pressão ΔP de magnitude maior que 2 vezes a tensão superficial dividido pelo raio da bolha.

$$\Delta P > \frac{2\gamma}{r} \qquad \left[\frac{dyne}{cm^2}\right] \tag{2.12}$$

Em espumas de poliuretano, o ΔP vem da produção de gás (reação exotérmica) que ocorre na fase líquida contínua.

Alguns autores afirmam que os gases envolvidos na nucleação vêm somente da adição de gases prévia aos componentes da formulação. Esses gases podem vir de:

- Gases dissolvidos no poliol e no isocianato durante a armazenagem
- Bolhas adicionadas durante o processo de agitação

Gases dissolvidos são definidos como moléculas de gás presentes como soluto no poliol, isocianato ou qualquer outro líquido presente na formulação.

### 2.4.2 – Crescimento das bolhas

A produção de bolhas esféricas em um líquido polimérico é apenas o primeiro passo para se chegar a uma espuma comercialmente viável.

Uma importante consequência da existência de energia superficial livre nas bolhas de gás é a presença de uma diferença de pressão através da interface gáslíquido. Essa diferença de pressão dentro de um menisco curvo leva a um efeito de elevação por capilaridade. O excesso de pressão do gás na bolha é dado pela equação de LaPlace.

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r_c} \qquad \left[\frac{dyne}{cm^2}\right] \tag{2.13}$$

Através da equação 2.13, é evidente que a pressão dentro da bolha é inversamente proporcional ao raio da bolha. Em espumas reais há sempre uma distribuição nos tamanhos das bolhas, uma vez que a pressão em diferentes bolhas não é uniforme. Esse fato faz com que ocorra a difusão de gases das bolhas de alta pressão (pequenas) para as de baixa pressão (grandes). A taxa na qual a difusão ocorre será proporcional à diferença de pressão, à permeabilidade e à espessura do filme líquido que separa as bolhas de diferentes tamanhos. Inicialmente cada bolha grande é cercada de varias bolhas pequenas que irão difundir seus gases para a bolha grande, conforme ilustrado na figura 2.23:



Figura 2. 23 – Difusão de gás entre bolhas (Dow Quimica, 2002)

A diferença de pressão entre um gás em uma bolha pequena e o gás em uma bolha grande é dada por:

$$\Delta P = P_b - P_a = 2\gamma \left[\frac{1}{r_b} - \frac{1}{r_a}\right] \left[\frac{dynes}{cm^2}\right]$$
(2.14)

onde  $r_b$  é o raio de uma bolha pequena e  $r_a$  o raio da bolha grande. Novamente o  $\gamma$  é a tensão superficial do líquido. Partindo-se da hipótese de que o raio da bolha grande

será muitas vezes maior do que o da bolha pequena ( $r_b$ ), para uma primeira aproximação o termo  $1/r_a$  pode ser ignorado.

A observação em um sistema fechado (isto é, sem adição nem saída de gás) é que, com o tempo, o tamanho médio de uma bolha em um sistema polidisperso crescerá (fig. 2.24).



Figura 2. 24 – Variação do número e tamanho de bolhas em função do tempo durante a formação do poliuretano (Dow Quimica, 2002)

Da equação 2.14 pode-se notar que para baixos valores de  $\gamma$  (tensão superficial do líquido) favorece pequenas diferenças de pressão entre as bolhas de tamanhos diferentes, sendo assim, diminuindo-se a tensão superficial pode se esperar que o tamanho de bolha médio seja menor.

Se a coalescência fosse o único mecanismo de crescimento, espumas com células pequenas não existiriam. A aproximação mútua entre duas bolhas necessita arrastar a fase líquida como ilustrado na figura 2.25:



Figura 2. 25 – Coalescencia de bolhas (Dow Quimica, 2002)

A viscosidade do meio líquido deve afetar a taxa na qual a camada líquida entre as duas bolhas afina. Se a viscosidade do líquido for grande o suficiente para impedir a movimentação das bolhas, a coalescência entre as bolhas pode não ocorrer.

## 2.4.3 – Morfologia das bolhas

Com a continuação da reação, as bolhas em uma espuma de poliuretano crescerão. Uma vez que o volume ocupado pelas bolhas ultrapasse um certo volume do polímero, as bolhas perdem seu formato esférico e começam a se distorcer em poliedros de múltiplos lados, conforme ilustrado na figura 2.26.



Figura 2.26 – Morfologia das células (Dow Quimica, 2002)

A estabilidade da bolha durante o crescimento é uma complexa função do efeito do surfactante, taxa de produção do gás, viscosidade do meio, pressões e a presença de agentes perturbadores a formação de células. Como as células formadas são amontoadas em formação poliédrica, a fase líquida é inicialmente redistribuída entre os interstícios e as superfícies das bolhas. Com o crescimento do volume das bolhas, as paredes das células afinam e o polímero é drenado das lamelas para as estruturas únicas conhecidas como bordas de Plateau (vide figuras 2.27 e 2.28).



Figura 2. 27 – Bordas de Plateau (Dow Quimica, 2002)

Uma característica peculiar da estrutura poliédrica da espuma é a forte curvatura da superfície da lamela nos cantos onde as bolhas se encontram (vide Figura 2.26). De acordo com a equação fundamental de Young e LaPlace, a pressão no líquido dentro dos cantos deve ser menor do que aquela aplicada no líquido presente nas paredes da célula. Este efeito provocará a sucção do líquido que se encontra nas paredes para as bordas e cantos da célula. Sendo assim, o afinamento das paredes celulares se deve a três fatores, gravidade, capilaridade e expansão do volume.



Figura 2. 28 – Estrutura da parede celular (Dow Quimica, 2002)

Os modos pelos quais as espumas se estabilizam é assunto muito debatido. A falta de entendimento vem em parte da dificuldade de se elucidar, experimentalmente e numericamente, em detalhes mais profundos os eventos moleculares que ocorrem nas espumas.

As teorias são similares e complementares. Implícito em cada teoria está considerado que a ruptura da parede celular é precedida de um pronunciado afinamento da parede celular em algum ponto do filme.

O afinamento localizado em um filme resultará na expansão da superfície naquela região. Com isso, o surfactante presente nessa região será diluído. O filme expandido possuirá uma tensão superficial não equilibrada. Na figura 2.29 está representado este efeito.



Figura 2. 29 – Processo de afinamento do filme e formação das janelas celulares (Dow Quimica, 2002)

A existência de um gradiente de tensão superficial traz à tona uma série de mecanismos de reparação do filme. Um mecanismo conhecido como a "Elasticidade de Gibbs" é análogo ao comportamento de uma borracha sendo estirada; ou seja, a tensão superficial age para manter o filme unido, isso faz com que o filme tenha espessura uniforme e adie uma possível ruptura.

## 2.5 – Equipamentos usados na produção de espumas rígidas

Walmsley (1965) descreve como fontes de gás são importantes para a nucleação. Nos estágios iniciais da reação de uma espuma de poliuretano, os ingredientes são misturados através de diversos equipamentos. Tratando-se de espumas rígidas, dois tipos de equipamentos são os mais utilizados, as máquinas de alta e baixa pressão.

Nas máquinas de baixa pressão, conforme mostrado na figura 2.30, o trabalho fornecido pelo agitador rotativo é mais que suficiente para adicionar bolhas de ar na mistura. Pode-se também adicionar-se o ar diretamente no cabeçote de mistura.



Figura 2. 30 – Cabeçote de mistura de baixa pressão (Dow Quimica, 2002)

A nucleação de bolhas por gases dissolvidos nos reagentes ocorrerá nas bordas das lâminas de mistura, conforme ilustrado na figura 2.31, a velocidade de agitação

deve ser grande o suficiente para permitir a formação dos vórtices. Essa velocidade variará de acordo com a viscosidade do meio e geometria das lâminas. Esses eventos ocorrerão antes que qualquer concentração de gás carbônico dissolvido seja produzida pela reação química.



Figura 2. 31 – Cabeçote de mistura de baixa pressão (Dow Quimica, 2002)

Para o caso de máquinas de alta pressão, a mistura é feita por choque; conforme ilustrado na figura 2.32, não há agitador mecânico e assim não há possibilidade de mecanicamente adicionar-se o gás. Os reagentes são adicionados a uma pequena câmera de mistura através de dois ou mais orifícios opostos. Os orifícios são dimensionados de modo que ocorra uma brusca queda de pressão que acelera os líquidos a uma velocidade de centenas de metros por segundo. Já foi demonstrado que o número de Reynolds de cada corrente é o maior critério de variação na qualidade da mistura. Neste caso a única fonte de nucleação de bolhas é o gás dissolvido nos reagentes inicialmente. Como esses gases passam por um orifício de estrangulamento, a energia de conversão da passagem de uma corrente de alta pressão para uma corrente de baixa pressão vai para o trabalho necessário para formar bolhas de gás no líquido.



Figura 2. 32 – Esquema de funcionamento de cabeçote de mistura de alta pressão (Dow Quimica, 2002)

## 2.6 – Mecanismo de transferência de calor em espumas rígidas

As informações contidas nesse item foram extraidas em sua maioria do trabalho realizado por Biedermann et al. (2001).

A transferência de calor em espumas rígidas ocorre via três mecanismos de transporte:

- Via matriz polimérica
- Via gás dentro das células
- Via radiação térmica

Em uma boa aproximação a condutividade térmica total da espuma ( $\lambda_F$ ) é dada pela soma:

$$\lambda_{\rm F} = \lambda_{\rm m} + \lambda_{\rm q} + \lambda_{\rm r} \tag{2.15}$$

onde  $\lambda_m$  é a condutividade térmica da matriz da espuma,  $\lambda_g$  é a condutividade térmica do gás dentro das células e  $\lambda_r$  é a condutividade térmica por radiação. A equação anterior somente é válida para espumas espessas com habilidade para bloquear a radiação térmica.

A condutividade térmica  $\lambda_m$  da matriz da espuma depende da condutividade do polímero não poroso  $\lambda_S$  e da fração da haste f<sub>S</sub>. Levando em conta a extensão de elongação dentro da célula, a condutividade térmica da matriz polimérica é:

$$\lambda_{m} = \lambda_{s} \cdot \left(\frac{1-\Pi}{3}\right) \cdot \left[f_{s} \cdot \left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{1}{2}} + 2 \cdot \left(1-f_{s}\right) \cdot \left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{1}{4}}\right]$$
(2.16)

onde a e b são os diâmetros celulares perpendiculares e paralelos ao gradiente de temperatura e  $\pi$  é a porosidade. Para a condutividade térmica dependente da temperatura do polímero sólido não poroso, uma equação empírica foi encontrada:

$$\lambda_s(T) = 197.(1 + 0.0017T).10^{-3} \text{ W.(mK)}^{-1}$$
 (2.17)

Esta relação foi encontrada por medidas com o método do prato quente guardado em um molde não poroso de resina e através de medidas por filamento quente em espumas moídas e comprimidas. Diferentes moldes de resinas não porosas investigadas incluem pequenas quantidades de agentes expansores solúveis como o R141B e ciclopentano. Uma influência destes aditivos ou diferentes composições químicas no  $\lambda_s$ , porém não foi encontrada.

A fração de hastes f<sub>S</sub> foi calculada usando a fórmula de Glicksman:

$$f_s = 1 - \left[\frac{t.3,46.\rho_s}{d.\rho_f}\right] \tag{2.18}$$

onde t é a espessura da parede celular, d é o diâmetro celular,  $\rho_S=1250$ kg.m<sup>-3</sup> é a densidade do polímero e  $\rho_f$  é a densidade da espuma.

O gás da célula é uma mistura de agentes expansores físicos como o ciclopentano e agentes expansores químicos (CO<sub>2</sub>), adicionalmente pequenas quantidades de água também são observadas.

O CO<sub>2</sub> é substituído por ar através da difusão. A condutividade térmica de misturas de gases, CP/CO<sub>2</sub>, CP/ar, HCFC-141B/CO<sub>2</sub>, pode ser calculado via uma equação dada por Wassiljewa (M. P. Saksena et. al., 2005).

Para espumas opticamente espessas, a contribuição radioativa  $\lambda_r$  é dada pela equação de difusão de Rosseland:

$$\lambda_r = \frac{16.\sigma . n^2 . T^3}{3.e^* . \rho_f}$$
(2.19)

onde  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzmann, n é o índice de refração, e<sup>\*</sup> é o coeficiente efetivo de extinção específico e T é a temperatura.

## 2.7 – Propriedades mecânicas relevantes

As propriedades mecânicas são dependentes da densidade, da estrutura celular e do processo de fabricação. As amostras podem ser preparadas através de um processo simples de espumação com crescimento livre ou moldada.

### 2.7.1 – Força de compressão

O estresse gerado na espuma através de forças externas deforma a estrutura celular e pode levar ao colapso das células. O teste é feito através do levantamento de uma curva de deformação x stress aplicado. O valor da tensão de compressão ( $\sigma_{dB}$ ) é o valor obtido para se deformar a espuma em 10% da sua espessura original. Há uma importante correlação entre tensão de compressão e a estabilidade dimensional das

espumas não porosas. Conforme as temperaturas mudam, a pressão interna muda devido à expansão e compressão dos gases contidos no interior das células. Esse fenômeno gera diferenças entre a pressão interna e a atmosférica (Oertel, 1985).

### 2.7.2 – Tensão de ruptura

Enquanto a tensão de compressão estressa a espuma até o ponto de quebra, uma separação de forças coesivas ocorre no teste de tensão de ruptura. Os valores encontrados geralmente são muito dispersos. A tensão de ruptura pode ser até duas vezes maior que a força de compressão (Oertel, 1985).

### 2.7.3 – Efeito da temperatura e tempo nas propriedades

O efeito da temperatura e tempo deve ser levado em consideração quando a espuma for utilizada para isolamento. Conforme a temperatura aumenta, as propriedades mecânicas geralmente diminuem. Se pressão for aplicada à espuma por um tempo estendido (Creep test), será notado que o material suportará apenas uma fração da força que um teste de força de compressão mostraria (Oertel, 1985).

### 2.7.4 – Estabilidade dimensional a alta e baixa temperatura

O teste de estabilidade dimensional é o mais amplamente usado depois do teste da densidade. O teste consiste em colocar-se uma pressão nas três dimensões da espuma durante certo período de tempo. Conforme a temperatura muda, a pressão no interior das células varia, devido a efeitos de compressão e expansão dos gases. Se a estrutura da espuma não for grande o suficiente, a mesma deformará. Alterações dimensionais também podem ocorrer em virtude da geometria celular, ou seja, células alongadas tem maior resistência na direção do eixo principal do que perpendicular a este(Oertel, 1985).

Os efeitos de pressão intracelular gerados pelos gases no interior das células, não é apenas devido a mudanças de temperatura, uma vez que o CO<sub>2</sub> gerado durante a reação escapa rapidamente do interior das células, por difusão no polímero, uma vez que o mesmo é muito solúvel na estrutura do PU. Essa saída rápida de gás do interior

das células gera uma queda na pressão de até 0.5 bar. Com o passar dos dias, ar é difundido para o interior das células podendo equiparar essa diferença de pressão (Oertel, 1985).

Por essas razões que apenas uma medida de deformação não é suficiente. A estabilidade dimensional deve ser observada por longos períodos de tempo. Predominantemente, espumas com células fechadas, mostram um aumento de volume de 0.5 a 5% depois de serem submetidas durante 28 dias a uma temperatura de 100  $^{\circ}$ C e ar seco ou a 70  $^{\circ}$ C e 90% de umidade relativa.

O teste da estabilidade dimensional seguindo a norma DIN 18164 e DIN 18159 é um teste de compressão em função do tempo. As amostras são pressionadas a 0.02N/mm<sup>2</sup> e então envelhecidas por dois dias sob condições normais e então dois dias a temperatura de 70 °C ou 80 °C (DIN 18164) ou 100 °C (DIN 18159). A mudança de espessura é medida e não deve ser superior a 5%.

# Capítulo 3– Reciclagem do Poliuretano

Neste Capítulo são apresentadas as informações obtidas na literatura sobre os processos de reciclagem de poliuretano. O objetivo é propiciar ao leitor uma visão sobre as diferentes alternativas existentes, descritas na literatura, discutir as vantagens e desvantagens de cada rota ou processo, bem como, dessa maneira, justificar a escolha do processo de reciclagem utilizado nesta dissertação.

De um modo geral, os processos de reciclagem de polímeros se dividem em processos de reciclagem mecânica e de reciclagem química. Na primeira categoria, o polímero usado é processado mecanicamente apenas, enquanto na reciclagem química são utilizadas reações químicas para uma decomposição do polímero em substâncias mais simples (oligômeros, ou quando possível, os monômeros) que possam ser reutilizadas no processo de fabricação do polímero, em substituição à matéria prima virgem. Além disso, existem processos que visam converter o polímero usado em insumos materiais para outros processos (mas não mais para fabricação de polímero) ou em energia (aproveitamento do polímero usado como combustível).

## 3.1-Reciclagem mecânica

A reciclagem mecânica é a maneira mais simples de se reutilizar o PU. Há diferentes maneiras de se reciclar o PU mecanicamente. Dentre as principais estão:

- Aglomeração por prensagem => técnica principalmente utilizada na reutilização de rebarbas de espumas flexíveis geradas no processo de laminação de espumas para produção de móveis e colchões.
- Moldagem por compressão => fabricação de peças como pára-choques e artigos que imitam madeira. Geralmente usada no reuso de espuma rígida moída.
- Micronização => a espuma micronizada geralmente é utilizada como enchimento em plásticos, inclusive em espumas de PU (Alimena, 2009;

Bolsoni, 2008), além de absorvedor de líquidos e isolantes em argamassas.

A figura 3.1. ilustra os dois primeiros casos. As técnicas de reciclagem mecânica têm como principal desvantagem o fato de não eliminarem o resíduo de PU completamente, mas sim de dar mais um ciclo de vida para o mesmo, uma vez que os produtos produzidos com os resíduos de poliuretano ao chegarem ao final de suas vidas terão de ser descartados ou novamente reciclados, sendo que não há estudos sobre a quantidade de vezes que esse polímero possa ser reciclado sem que perca suas características. Além disso, os artigos construídos através dessas técnicas são de baixo valor agregado e seu volume não é suficiente para destinar todo o resíduo de PU gerado pelas indústrias.



Figura 3.1 - Moldagem por compressão (a) e aglomeração por prensagem (b)

## 3.2– Reciclagem de matérias-primas

A reciclagem de matérias primas é um processo onde o resíduo (polímero usado) é degradado e transformado em outras substâncias que podem ser reutilizadas em outros processos e aplicações. Trata-se de uma alternativa para resíduos de PU onde o PU não é o único componente (mistura de plásticos). Na figura 3.2 apresenta-se um exemplo de um processo típico de recuperação de matérias-primas a partir da espuma.

No processo de pirólise (Isopa, 2001) a mistura de plásticos é aquecida em uma atmosfera inerte e as moléculas são quebradas e transformadas em hidrocarbonetos líquidos e gasosos. Os produtos são posteriormente processados através de processos petroquímicos para a obtenção de uma variedade de diferentes produtos (figura 3.2).

O processo de gaseificação (Isopa, 2001) é um dos mais adequados para o tratamento do resíduo de poliuretano. O mesmo é constituído de duas etapas sendo uma a de aquecimento da mistura e uma posterior de reação de ar ou oxigênio com a mistura pré-aquecida. Sob condições adequadas, pode-se obter gás de síntese (CO + H<sub>2</sub>), produto este que é utilizado em uma grande variedade de processos químicos como na produção de metanol, amônia entre outros.

A hidrogenação (Isopa, 2001) consiste em se tratar a mistura de plásticos com hidrogênio a alta temperatura e pressão, essas condições causam a quebra das cadeias em hidrocarbonetos líquidos e gasosos.



Fonte: ISOPA - Fact Sheet "Feedstock Recycling" - June 2001

Figura 3.2 - Recuperação de matérias-primas

O processo tem como principal desvantagem o alto custo de instalação e de operação, e precisa estar integrado à fábrica que irá consumir os produtos gerados no processo, uma vez que os mesmos são de difícil armazenagem.

## 3.3– Recuperação de energia

Os resíduos de poliuretano tem considerável valor energético, conforme pode ser visto na figura 3.3. Alguns países como Suécia, Alemanha e Dinamarca utilizam PU em incineradores que geram energia elétrica. Os resíduos também podem ser utilizados em fornos de cimento e em caldeiras industriais.



Fonte: ISOPA - Fact Sheet "Energy Recovery" - June 2001

Figura 3.3 - Energia (em MJ) gerada pela queima de 1 kg de material

Apesar da recuperação de energia ser uma forma de destinação de baixo custo, ela traz alguns inconvenientes ambientais, pois a queima do PU libera gases tóxicos, tais como propeno, benzeno e 1,2–dicloroetano (Valencia et al., 2009; Mumford et al., 1977/78) que não devem ser lançados ao meio ambiente, necessitando ser capturados em filtros e instalações especiais; esse fato limita o número de locais capazes de queimar o resíduo de PU.

## 3.4 – Reciclagem química

Nos processos de reciclagem química, o resíduo de poliuretano é transformado através de reações de quebra da cadeia em polióis, isocianatos ou aminas, dependendo da rota e das condições utilizadas. Existem diversos métodos e rotas para se realizar esse processo, entre os principais podemos citar:

- Hidrólise
- Aminólise
- Alcoólise
- Fracionamento
- Hidroglicólise
- Glicólise

No processo de reciclagem química as ligações uretânicas são quebradas através da utilização de agentes e condições apropriadas, liberando assim novamente poliois que podem ser utilizados em diferentes aplicações.

Uma boa revisão dos métodos de reciclagem química pode ser encontrada no trabalho realizado por Zia et. al. (2007).

#### 3.4.1 – O processo de hidrólise

No processo de hidrólise, o poliuretano (resíduos advindos da produção ou polímero pós-consumo) reage com água, e pode produzir polióis e aminas como produtos finais.

O método necessita de um ambiente livre de oxigênio e a alta temperatura para quebrar poliuretano em gases, óleos e sólidos. As reações do processo estão descritas na figura 3.4. Neste caso, vapor de água aquecido a 288 °C é utilizado; esse processo já foi empregado na recuperação de espumas provenientes de assentos automotivos nos Estados Unidos. De acordo com Zia et al. (2007), o poliol produzido conseguiu ser misturado ao virgem na proporção de 5% para gerar espumas de boa qualidade final.

A hidrólise, apesar de ser um processo efetivo do ponto de vista da recuperação do produto final, é um método economicamente desfavorável e com limitação de aplicações do produto final, devido à alta concentração de aminas presentes no mesmo (Zia et al., 2007).



Figura 3.4 – Reações envolvidas na hidrólise de PU resultando na formaçãodo poliol original e diaminas como o (difenil metilamina) (Zia et al., 2007)

#### 3.4.2 – O processo de aminólise

O processo de aminólise consiste em reagir espuma de poliuretano com aminas sob alta pressão e temperatura. As aminas utilizadas no processo incluem dibutilamina e etanolamina, entre outras (Zia et al., 2007).

O resíduo de PU é dissolvido em uma solução de KOH/alcanolamina a 120 °C. Os três principais produtos dessa primeira etapa são poliois, aminas aromáticas e carbamatos. Em uma segunda etapa, os poliois são separados e óxido de eteno e óxido de propeno são utilizados para converter as aminas em poliois.

O produto final é de excelente qualidade e pode ser utilizado em altas proporções em misturas com poliol virgem para a fabricação de espumas de PU. O processo porém ainda está em desenvolvimento e, por possuir muitas etapas de refino e purificação, é economicamente desfavorável.

#### 3.4.3 – O processo de alcoólise

Alcoólise é um processo no qual espuma de PU é reagida com álcool em um ambiente livre de oxigênio, sob pressão a uma temperatura elevada para gerar polióis e produtos uretânicos, conforme ilustrado na Figura 3.5. Os componentes são então separados para permitir seu reuso. O processo de alcoólise é muito semelhante ao processo de glicólise com a desvantagem de necessitar de alta pressão para ser executado, o que implica em maior custo de processo.



Figura 3.5 - Reações de Alcoólise de PU resulatando na formação de produtos uretânicos

### 3.4.4 – O processo de Fracionamento

O método consiste em combinar a espuma de PU com um solvente, formando-se uma solução. Em seguida, um não-solvente é adicionado ao meio para formar uma suspensão de PU. Finalmente o solvente é removido e forma-se uma suspensão de PU em não-solvente. O solvente utilizado é geralmente aprótico e polar (Zia et al., 2007).

Embora o processo seja rápido e realizado a pressão e temperatura ambiente, os produtos gerados não possuem aplicações bem definidas.

#### 3.4.5 – O processo de hidroglicólise

A hidroglicólise basicamente consiste em adicionar água a um processo convencional de glicólise a 200 ℃ e utilizar LiOH como catalisador. A Ford Motors desenvolveu esse processo para produzir um produto final mais simples e de melhor qualidade (Zia et al., 2007).

O produto final obtido é mais caro que o de um processo de glicólise convencional, uma vez que o processo de purificação é complicado, porém possui a vantagem de conseguir processar resíduos de PU contaminados com sujeira. O poliol recuperado pode ser utilizado em substituição de até 50% do poliol virgem na produção de espumas flexíveis de PU. O solvente utilizado na extração do poliol puro da mistura final geralmente é um hexadecano ou hidrocarbonetos de ponto de ebulição similar (Zia et al., 2007).

### 3.4.6 – O processo de glicólise

Glicólise é o método mais estudado para reciclagem química de poliuretanos. O processo consiste em misturar-se o resíduo de PU em uma solução de glicol e catalisador a alta temperatura em ambiente livre de oxigênio. As reações químicas do processo de reciclagem são mostradas na Figura 3.6.



#### Figura 3.6 – Reações de glicólise do poliuretano.

Dependendo do glicol utilizado, o produto final gerado pode ser monofásico ou bifásico. Nas Figuras 3.7 e 3.8 apresentam-se esquemas do processo de reciclagem de PU por glicólise.



Figura 3.7 - Esquema do processo de glicólise de PU [11]



Figura 3.8 – Esquema de um processo de glicólise com separação de fases [11]

Além dos produtos envolvidos, o processo de fabricação também é de extrema importância para a qualidade do produto final.

O processo de glicólise tem a vantagem de ser um processo simples, de baixo custo, porém os produtos finais não possuem pureza alta, uma vez que não há etapas de purificação no processo. Este fato limita o número de aplicações e a quantidade ou proporção de substituição do poliol virgem pelo produto final obtido no processo de glicólise.

## 3.4.7 – Análise comparativa entre os processos

Na Tabela 3.1 segue uma análise comparativa entre os processos de reciclagem química de PU, destacando-se as vantagens e desvantagens de cada alternativa.

			1
MÉTODO	EM QUE CONSISTE	PONTOS FORTES	PONTOS FRACOS
Hidrólise	Vapor de água a alta temperatura é utilizado para a quebra das ligações	Poliol final de alta qualidade após purificação	Alto custo em se gerar vapor a pelo menos 288°C e baixo rendimento do processo
Alcoólise	Álcool a alta temperatura e pressão é utilizado para quebrar as ligações	Poliol final de alta qualidade	Alta pressão é necessária, o que encarece o processo
Fracionamento	O polímero é dissolvido em um solvente e posteriormente removido com a ajuda de um não solvente.	Processo relativamente simples	Produto final obtido não tem aplicação industrial desenvolvida.
Aminólise	Amina a alta pressão e temperatura são utilizadas na quebra das ligações para se obter um produto final em duas fases, onde cada fase possui características distintas.	Produto gerado em uma das fases não necessita muitas etapas de purificação	Alta pressão necessária encarece o processo. Segunda fase gerada necessita ser reagida com óxido de etileno/propileno para ter alguma aplicação industrial
Hidroglicólise	Água e glicol a alta temperatura são utilizados na quebra das ligações	Poliuretano contaminado com sujeira e outras contaminações pode ser processado por esse método	Processo tem um custo elevado uma vez que conta com muitas etapas de purificação.
Glicólise	Glicóis a altas temperaturas são utilizados na quebra das ligações	Produto final pode ser gerado em uma ou duas fases. Processo de baixo custo e alta taxa de conversão	Processo possui muitas variáveis que influenciam fortemente no produto final.

labela 3.1 – Métodos	de reciclagem	química	de poliuretano
----------------------	---------------	---------	----------------

Com base na análise das informações da literatura, sumarizadas na Tabela 3.1., o processo de reciclagem química escolhido para ser aplicado no presente trabalho foi o processo de glicólise, por se tratar de um processo mais simples, de menor custo, que produz um produto final de qualidade razoável e por ser o processo mais estudado de reciclagem química até o presente momento.

## 3.4.8 – Parâmetros relevantes da reação de glicólise

Conforme comentado anteriormente, o processo de glicólise de PU envolve os seguintes insumos:

- Espuma de poliuretano (polímero a ser reciclado)
- Agente de glicólise
- Catalisador

Há uma série de trabalhos na literatura que exploram os diferentes parâmetros de uma reação de glicólise e como os mesmos afetam a qualidade do produto final.

No trabalho realizado por Murai et al. (2003), apresenta-se uma excelente revisão sobre o efeito da temperatura de reação, do tamanho de partícula de PU e da razão PU/glicol sobre a velocidade de reação e sobre a qualidade do produto final. Foi determinado o tempo de dissolução de um cubo de poliuretano de 3 cm de aresta em um meio formado por dipropileno glicol (DPG) e KOH a uma concentração de 0.2% em massa. Os resultados mostraram que o tempo de dissolução do cubo cai pela metade a cada aumento de 10 ℃ na temperatura do meio reacional, na faixa de 170 - 200 ℃.

Tabela 3.2 – Influência da	a temperatura (	de glicólise na	dissolução d	o PU (Murai	et al., 2003)
----------------------------	-----------------	-----------------	--------------	-------------	---------------

Temperatura de Glicólise (Celcius)	Tempo de dissolução (mi	
170	44.5	
180	19	
190	10	
200	4.75	

É importante notar que a temperatura do meio é limitada não somente pela temperatura de ebulição dos glicóis utilizados, mas também pela ocorrência de reações secundárias favorecidas pela alta temperatura. O trabalho realizado por Molero et al. (2008) apresenta uma análise sobre a influência da alta temperatura na ocorrência de reações secundárias. São reportadas duas formas de degradação do poliuretano em função de temperatura excessiva, sendo elas a despolimerização e a dissociação, conforme ilustrado nas Figuras 3.9 e 3.10, respectivamente.







Figura 3.10 – Reação de dissociação (Molero et al, 2008)

As duas formas de degradação térmica mencionadas geram produtos indesejáveis como poliois insaturados, isocianatos e aminas. As reações de degradação térmica se iniciam a uma temperatura de 230 °C. Sendo assim, Molero et al. (2008) analisaram os efeitos da temperatura no intervalo de 175 – 195 °C, e utilizaram uma solução de dietileno glicol (DEG) e KOH a 2,2% em massa nos experimentos. A relação entre glicol e PU foi de 1,5. O uso de DEG como glicol promove a formação de duas fases como produto final, sendo a superior rica em poliol e a inferior rica em DEG e subprodutos. Os resultados obtidos por Molero et al. (2008) estão reproduzidos na Tabela 3.3, onde se verifica que o aumento de temperatura favorece reações

secundárias que levam à formação de aminas e o aumento do número de OH do produto final pela quebra excessiva das moléculas. Essa quebra excessiva produz poliois de peso molecular menor, que trazem piores propriedades à espuma final.

Tabela 3.3 – Propriedade da fase superior ao final da reação (Molero et al., 2008).

Temperatura de reação	175 °C	184 °C	190 °C	195 °C
Viscosidade 25 C	-	-	591	694
Acidez (mg KOH/g)	0.012	0.039	0.018	0.015
Número de OH (mg KOH/g)	158	166	171	172
Amina total (mg KOH/g)	3.78	4.52	9.59	9.80
Conteúdo de K (ppm)	7	-	11	4

Para comprovar esse fato, os espectros de infra vermelho da fase superior foram medidos para diferentes valores de temperatura do meio reacional. A banda correspondente ao número de onda de 1625 cm<sup>-1</sup> indica a presença de aminas, principalmente a toluenodiamina (TDA), extremamente prejudicial para a qualidade do produto final. A banda do grupo OH representada pelo número de onda a 3460 cm<sup>-1</sup> também tem é aumentada quando se aumenta a temperatura. Os autores sugerem uma temperatura ótima de trabalho na faixa de 180 – 185 °C.



Figura 3.11 - Comparação de espectros de Infra-vermelho a diferentes temperaturas (Molero et al, 2008)

Referente ao tema do tamanho de partícula do PU a ser adicionado ao glicol para iniciar-se o processo de glicólise, Murai et al. (2003) fez experimentos utilizando uma solução de DPG com KOH a 0,2% em massa e a uma temperatura de 180 ℃ com diferentes tamanhos de partícula (diferentes valores de área superficial do PU) e encontraram, como mostra a tabela 3.4, que quanto menor o tamanho da partícula de PU utilizada, mais rápido será o processo de glicólise.

Tabela 3.4 – Tempos de dissolução de cubos de espuma de poliuretano de diferentes diâmetros (Murai et al., 2003)

Comprimento da aresta do cubo de PU (cm)	Número de cubos	Tempo de dissolução (min)	
3	1	19	
1.5	8	17	
1	27	13	

Outro fator importante das condições de processo na qualidade do produto final é a presença de água no meio, seja através da umidade no PU ou nos reagentes. Alavi Nikje et al. (2007) descrevem as reações secundárias que a reação da água com o PU gera, conforme mostrado na figura 3.12. Nesse caso a análise é feita sobre uma espuma feita com MDI. Caso a espuma fosse feita com TDI, o produto final gerado seria o TDA. Assim, é muito importante evitar a presença de água no meio reacional.



Figura 3.12 – Reações de PU com água[ (Nikje et al., 2008).

Outro importante parâmetro de reação de glicólise de PU é a relação entre a massa de glicol e a massa de PU colocada no reator. Os trabalhos de Murai et al. (2003) e de Molero et al. (2008) mostram como esse fator impacta na qualidade do produto final.

O trabalho de Murai et al. (2003) mostra e influência da relação entre DPG e PU na viscosidade e peso molecular do produto final. Os resultados estão reproduzidos nas Figuras 3.13 e 3.14. Nota-se que o tempo que a mistura leva para atingir uma viscosidade e peso molecular estável é maior ao se utilizar uma relação DPG/PU menor, o que levou os autores a concluir que a relação ideal de DPG/PU deve ser da ordem de 200/100.



Figura 3.13 – Perfil de viscosidade durante a glicólise com diferentes relações DPG/PU em solução de DPG com 0.4% em peso de KOH a 180°C (Murai et al., 2003).



Figura 3.14 – Relação entre o peso molecular médio e a relação entre DPG/PU em solução de DPG com 0.4% em peso de KOH a 180°C (Murai et al., 2003).

O estudo de Molero et al. (2008) aprofundou-se mais na avaliação da qualidade do produto final ao variar a relação entre DEG/PU. As relações utilizadas naquele trabalho variaram de 1:1 a 2:1. Segundo os autores, relações inferiores prejudicariam a mistura mecânica entre os produtos, uma vez que o volume do PU é muito maior que o volume de DEG, levando a agitação mecânica a ficar muito difícil em relações inferiores a 1:1. Relações maiores que 2:1 também não foram estudadas devido a necessidade de equipamentos muito maiores para comportar todo o volume do meio reacional, fato que impediria a viabilidade técnica do projeto.

Os dados encontrados por Molero et al. (2008), ilustrados nas Figuras 3.15 e 3.16, estão em concordância com o que Murai et al. (2003) encontraram em termos de velocidade de reação. Apesar da reação proceder de maneira mais rápida quando se aumenta a relação entre DEG e PU, a quantidade de poliol na fase final não se altera uma vez que se utilize uma relação maior que 1,3 de DEG para 1 de PU. Isso se deve ao fato de que na relação 1:1 as moléculas de glicol tem dificuldade em se difundir pelo polímero no início da reação.



Figura 3.15 – Evolução do conteúdo de oligômero na fase superior durante a glicólise de PU a diferentes relações de DEG em PU. A concentração do catalisador Octanoato de Potassio=2.2% e T=190°C (Molero et al., 2008).



Figura 3.16 – Evolução do conteúdo de poliol na fase superior durante a glicólise de PU a diferentes relações de DEG em PU. A concentração do catalisador Octanoato de Potassio=2.2% e T=190°C (Molero et al., 2008).

Outro resultado apresentado por Molero et al. (2008) refere-se à qualidade do produto final, pela análise por GPC (cromatgrafia de permeação em gel) da fase inferior (Figura 3.17) e as propriedades finais do produto da fase superior (Tabela 3.5). Na Figura 3.17 observa-se que quanto maior a razão DEG/PU, melhor é a separação de fases, demonstrado pela menor intensidade do pico do poliol. Os picos I, II e III representam impurezas e também são maiores ao se utilizar razões menores entre DEG/PU.



Figura 3.17 – GPC da fase inferior obtido a diferentes relações de DEG em relação a PU. A concentração do catalisador Octanoato de Potassio=2.2% e T=190°C(Molero et al., 2008).
Relação de massa, DEG em PU	1	1.3	1.5	2
Viscosidade 25C (cP)	681	543	591	569
Água (%)	0.12	0.13	0.10	0.10
Acidez (mg KOH/g)	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10
Número de OH (mg KOH/g)	188	188	171	192
Amina Total (mg KOH/g)	15.47	10.68	9.59	7.27
Rendimento das fases (%)				
Poliol (superior)	36.7	43.7	33.8	28.0
Glicol (inferior)	54.7	50.0	57.4	68.0
Interfase	0.0	4.9	4.5	0.7
Sólidos	8.6	1.4	4.3	3.3

Tabela 3.5 – Propriedades do poliol (fase superior) e rendimento de cada fase a diferentes relações de DEG com PU. A concentração do catalisador Octanoato de Potassio=2.2% e T=190°C (Molero et al., 2008).

Na tabela 3.5 observa-se que relações maiores de DEG/PU devem ser utilizadas para se obter produtos finais de melhor qualidade, ou seja, menor nível de amina e menor número de OH. Porém o uso excessivo de DEG leva a um baixo rendimento do processo, notado pela baixa fração volumétrica da fase poliol, o que prejudica a economia do processo. Sendo assim, Molero et al. (2008) recomendam que a melhor razão de DEG/PU deve ser de 1,5.

Nota-se assim, que apesar de os dois trabalhos discutidos (Molero et al, 2008 e Murai et al., 2003) terem utilizado técnicas diferentes de glicólise e glicóis diferentes, ambos chegaram a mesma conclusão no tocante a relação ideal entre o glicol e o PU a ser utilizada no processo. Ambos os trabalhos trazem excelentes revisões sobre o assunto. Conforme pode ser observado nos experimentos destes trabalhos anteriores, a escolha do tipo do glicol a ser utilizado é de fundamental importância nas condições do processo e na qualidade do produto final.

No trabalho de Murai et al. (2003) foram utilizados diferentes PEGs e diferentes PPGs (polipropileno glicóis) a uma mesma temperatura e nível de catalisador para determinar qual é o mais efetivo em termos de tempo de dissolução de um cubo de 3 cm de aresta de PU. A tabela 3.6 ilustra os resultados. Conforme esperado, os PEGs que possuem grupos OH primários são mais reativos que os PPGs, uma vez que os últimos possuem OH secundário. Porém, os PPGs são mais lipofílicos, o que os leva a ter tempos de dissolução menores para tamanhos moleculares próximos. A influência do tamanho molecular também é algo que é notável em ambos os casos DPG ou PPG.

Outros experimentos foram conduzidos para evidenciar esses fatos, e os resultados são apresentados nas tabelas 3.7 e 3.8.

Tabela 3.6 – Tempo de dissolução do PU em várias soluções de glicol. Concentração de KOH 0.2% em massa e temperatura de reação de 180°C (Murai et al., 2003).

GLICOL	Peso Molecular	Tempo de Dissolucão (min)
PEG		
Etileno glicol	62	65
Dietileno glicol	106	45
Trietileno glicol	150	40
Tetraetileno glicol	194	29
Polietileno glicol	300	52
Polietileno glicol	400	134
PPG		
1,2- propileno glicol	76	45
Dipropileno glicol	134	19
Tripropileno glicol	192	41
Polipropileno glicol	400	136

Tabela 3.7 – Tempo de dissolução de PU em diferentes soluções de diol. Concentração de KOH 0.2% em massa e temperatura de reação de 180°C (Murai et al., 2003).

Tempo de Diol dissolução (	
Diol linear	
Etileno glicol	65
1,3 - propanodiol	38
1,4 - butanodiol	25
1,6 - hexanodiol	24
1,2 - diol	
Propileno glicol	45
1,2 - butanodiol	36

Tabela 3.8 - Tempo de dissolução de PU em diferentes tipos de poliol. Concentração de KOH 0.2% em massa e temperatura de reação de 180°C (Murai et al., 2003).

Poliol	Funcionalidade	Tempo de dissolução (min)
G400	3	75
VORANOL 446	4.5	133
VORANOL RN482	6	253
VORANOL 391	4	122
VORANOL RA640	4	104
Trietanolamina	3	102
Dipropileno glicol	2	19

Os resultados mostram que o processo de glicólise envolve não apenas a transesterificação, mas também a solvatação do PU. A tabela 3.7 mostra que dióis de maiores pesos moleculares dissolvem o PU em menos tempo, mostrando a influência da solvatação gerada pela maior lipofilicidade da molécula na velocidade de reação. A tabela também mostra que impedimentos estéricos podem influenciar na velocidade de reação, conforme pode se notar pela diferença de tempo encontrado ao se utilizar 1,2-butanodiol e 1,4-butanodiol.

Os testes com polióis (os mesmos polióis utilizados na fabricação de espumas rígidas) na tabela 3.8 mostram que menores funcionalidades reduzem o tempo de dissolução, embora o tempo de dissolução encontrado em todos os casos seja em geral bem maior do que aquele encontrado ao se utilizar dióis.

Em outro trabalho, Molero et al. (2006) estudaram a caracterização do produto final ao se utilizar diferentes glicóis de baixo peso molecular. A influência do peso molecular na velocidade de desaparecimento do oligômero (PU) é mostrada na figura 3.18, corroborando os resultados apresentados por Murai et al. (2003), onde a lipofilicidade do glicol tem maior influência na velocidade de reação do que a maior reatividade do OH primário.



Figura 3.18 – Comparação na cinética de desaparecimento do oligômero de PU na fase superior ao se utilizar diferentes glicóis na presença de DEA como catalisador. T=198°C; Glicol/PU =1.5; Glicol/DEA=6/1. (**n**) MEG (monoetileno glicol), (•) DEG, (Δ) MPG (1,2-propilenoglicol) (Molero et al., 2006).

A tabela 3.9 reproduz resultados de Molero et al. (2006) sobre o efeito dos glicóis na qualidade do produto final. Nota-se nesse caso que, ao se utilizarem dióis que produzem produtos finais com duas fases, a fase superior apresenta um nível de acidez menor, porém viscosidade maior. Um ponto importante do ponto de vista técnico é o aumento do número de OH encontrado nos produtos finais da glicólise em comparação com o produto original. No trabalho de Molero et al. (2006), o poliol utilizado para a fabricação do produto inicial tinha número de OH igual a 48 mg KOH/g, sendo que o melhor produto final, segundo os autores, é o encontrado ao se utilizar DEG o que gera um produto final com número de OH igual a 131 mg KOH/g.

Glicol	Viscosida (cp)	de Acidez (mgKOH/g)	Conteúdo de água (%massa	Número de ) OH (mgKOH/g)	Viscosidade da fase inferior (cp)
MEG	830	0.016	0.55	157	35
MPG	632	0.014	0.23	179	80
DEG	584	0.010	0.42	131	68
DPG <sup>a</sup>	346	0.073	0.51	_	_

Tabela 3.9 - Propriedades dos produtos obtidos por Molero et al. (2006).

<sup>a</sup> produto homogêneo

Um estudo feito por Nikje e Nikrat (2007) utilizou glicerina como glicol, NaOH (1% em massa) como catalisador e a temperatura foi variada de 170 a 190°C. O processo de glicólise gerou um produto final em duas fases. A análise do produto final mostrou que o mesmo possuía um número de OH igual a 73 mg KOH/g após 3h de reação, sendo que o poliol utilizado na espuma inicial possuía um número de OH igual a 59 mg KOH/g. Isso mostra que a glicerina pode ser também utilizada para gerar um poliol final com alta qualidade. Porém, no estudo faltaram informações referentes ao teor de aminas no produto final, rendimento da reação, acidez do produto final e peso molecular do produto final.

Outro fator de extrema importância para a qualidade do produto final e velocidade de degradação do PU é a escolha do catalisador. Murai et al. (2003), em seu estudo sobre condições de reação para a glicólise de PU, testaram diversos tipos de catalisadores, principalmente hidróxidos, acetatos e octanoatos, para a velocidade de diluição de um corpo de PU de tamanho padrão (cubo de 3 cm de aresta), enquanto que Molero et al. (2008) fizeram um estudo comparativo principalmente entre catalisadores amínicos e octanoatos em relação ao tempo de desaparecimento de oligômeros e à qualidade do produto final.

Murai et al. (2003) observou, como mostra a tabela 3.10, que os hidróxidos são catalisadores muito mais efetivos na reação de degradação do PU do que os octanoatos e acetatos. Essa diferença de resultados pode ser explicada pelo fato de catalisadores metálicos como o DBDE catalisarem a reação de isocianato com a hidroxila através da formação de complexo coordenado metálico. A formação desse complexo depende da concentração de DBDE, da ligação uretânica e da concentração de DPG, conforme ilustrado na figura 3.19. Por outro lado, ao se utilizar hidróxidos, como é o caso do KOH, o mecanismo de catálise é devido ao ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo uretano (figura 3.20). A formação de grupos alcóxido depende somente da concentração de KOH em excesso de DPG.

Tabela 3.10 - Tempo de dissolução em solução de DPG com diferentes catalisadores a uma concentração de0.2% em massa a 180°C. (Murai et al., 2003)

Catalisador	Tempo de Dissolução (min)
Hidróxido de sódio	17
Hidróxido de potássio	19
Acetato de sódio	83
Acetato de potássio	98
Dibutil dilaurato de estanho (DBDE)	52
Octanoato de estanho	165
Tetrabutoxido de titânio (IV)	104
Sem catalisador	339



Figura 3.19 – Catálise da reação de glicólise de PU através do uso de DBDE (Murai et al, 2003).



Figura 3.20 - Catálise da reação de glicólise de PU através do uso de KOH (Murai et al, 2003).

O trabalho de Molero et al. (2006) estudou a qualidade do produto final e abordou o uso de dois catalisadores pouco estudados, o octanoato de cálcio Ca(Oct)<sub>2</sub> e o octanoato de potássio K(Oct)<sub>2</sub> em comparação a outros catalisadores mais conhecidos, como a dietanolamina (DEA) e o butóxido de titânio. Os resultados estão mostrados na figura 3.21 e na tabela 3.11, e os autores conluíram que os octanoatos, principalmente o de potássio, gera um produto final de maior qualidade se comparado ao uso de DEA. Esse fato se deve a maior seletividade dos octanoatos em relação as reações de hidrólise, o que gera um produto final com menor quantidade de aminas primárias. Em relação ao custo do processo o K(Oct)<sub>2</sub> representa um opção econômica em relação a DEA uma vez que é necessário usar-se apenas 15% do peso que se usaria ao se utilizar DEA como catalisador.



Figura 3.21 – Evolução do conteúdo do oligomero na fase superior durante o processo de glicólise com diferentes catalisadores na presença de DEG. T=198°C; Razão glicol/PU = 1.5 (Molero et al., (2006).

Catalisador	Viscosidade (cp)	Acidez (mg KOH/g)	Conteúdo de água (%peso)	Número de OH (mg KOH/g)	Amina total (mg KOH/g)	Amina primária (mg KOH/g)
Nada	838	0.013	0.46	_	_	_
DEA	584	0.010	0.42	131	11.62	10.49
Butóxido de Tit	ânio (IV) 600	0.006	0.91	144	4.32	4.32
K oct.	525	0.018	0.21	171	3.83	3.83
Ca oct.	589	0.013	0.10	165	6.88	6.52
Poliol base	$560 \pm 30$	0.100	0.10	48	_	_

Tabela 3.11 - Propriedades dos polióis recuperados (Molero et al., 2006).

Em outro trabalho, Molero et al. (2009) testaram diferentes octanoatos disponíveis comercialmente, para definir qual o melhor catalisador para ser utilizado na glicólise de PU. Foram testados os octanoatos de estanho, cálcio e potássio. A relação glicol/PU utilizada foi de 1,5 e a temperatura foi de 189 °C. Os resultados encontrados seguem na figura 3.22. Observaram que o Sn(Oct)<sub>2</sub> não somente é o melhor catalisador em termos de pureza do produto final, mas também por não necessitar ser retirado do produto final ao se terminar o processo de glicólise, uma vez que o catalisador perde seu efeito ao entrar em contato com água e portanto já estaria totalmente sem ação guando da utilização do poliol recuperado.



Figura 3.22 – GPCs de amostras da fase superior obtidas com DEG na presença de diferentes octanoatos em comparação com uma amostra de poliol industrial. Pico I, oligomero de PU; Pico II, poliol recuperado; Pico III e IV sub-produtos de reação; Pico V, DEG. (Molero et al, 2009)

Tabela 3.12 – Propriedades dos polióis recuperados usando diferentes octanoatos como catalisador (Molero et al, 2009)

Cation	μ (cp)	Conteúdo de poliol em peso (%	Número de ) OH	Conteúdo básico (mg KOH/g)
к	591	79.0	171	9.59
Ca	576	79.3	171	8.78
Sn	550	82.3	198	5.23

Além de se analisar as propriedades dos polióis gerados na reação de glicólise de PU, é de fundamental importância analisar os impactos do uso desses poilóis na fabricação de espumas.

No trabalho realizado por Benes et al. (2007) é feito um estudo sobre o impacto do uso de polióis reciclados de espumas flexíveis via glicólise com DPG e DEG na produção de espumas rígidas. A temperatura utilizada na glicólise foi de 220°C, a razão

glicol/PU foi de 1, o tempo de reação de 2.5 horas e o catalisador utilizado foi DEA a 0.5% em massa no glicol.

Os resultados obtidos mostram que ao se utilizar DPG como glicol, o produto final tem uma única fase e consequentemente o número de OH do produto final é maior que o número de OH encontrado na fase superior do produto final gerado pela glicólise utilizando DEG. A reatividade do poliol recuperado pelo uso do DPG é maior do que aquela das fases inferior e superior dos poliois gerados pelo processo com DEG.

Duas espumas flexíveis de PU de diferentes formulações foram submetidas a ambos os processo de glicólise, com DPG e com DEG. Os polióis gerados com esses processos foram testados. Nas figuras 3.23 a 3.29 apresentam-se os resultados encontrados. O autor conclui que o uso de poliol reciclado de espuma flexível não prejudica as principais características da espuma de poliuretano rígida. A glicólise de diferentes espumas geraram diferenças apenas na transferência térmica da espuma a certas faixas de concentração de poliol reciclado. O tamanho celular também foi influenciado pela quantidade de poliol reciclado utilizado, sendo que a quantidade de 36% gerou menor tamanho celular médio do que o poliol virgem, porém à quantidade de 20% de reciclado, o tamanho celular médio foi superior aquele do poliol virgem. O que mostra que a dependência do tamanho celular não é linear com o aumento da concentração de poliol reciclado na espuma nesse caso.



Figura 3.23 – Tempos de creme de espumas rígidas produzidas com poliol recuperado de diferentes espumas flexíveis através do uso do DPG como glicol (Benes et al., 2007).



Figura 3.24 – Tempos de gel de espumas rígidas produzidas com poliol recuperado de diferentes espumas flexíveis através do uso do DPG como glicol (Benes et al., 2007).



Figura 3.25 – Condutividade térmica de espumas rígidas produzidas com poliol recuperado de diferentes espumas flexíveis através do uso do DPG como glicol (Benes et al., 2007).



Figura 3.26 - Condutividade térmica de espumas rígidas produzidas com poliol recuperado de diferentes espumas flexíveis através do uso do DEG como glicol (Benes et al., 2007).



Figura 3.27 – Distribuição de diâmetro celular em espumas rígidas com diferentes quantidades de reciclado preparado com DPG e resíduo da espuma n°2. (Benes et al., 2007).



Figura 3.28 – Força de compressão em azul, medida no sentido do crescimento da espuma, e força estresse compressivo a 10% de deformação, medido perpendicularmente ao sentido do crescimento da espuma, de espumas rígidas de PU produzidas com diferentes quantidades de poliol reciclado preparado com o uso de DPG na glicólise. (Benes et al., 2007).



Figura 3.29 – Força de compressão (linha contínua), medida no sentido do crescimento da espuma, e força de estresse compressivo (linha pontilhada) a 10% de deformação, medido perpendicularmente ao sentido de crescimento da espuma, de espumas rígidas de PU produzidas com diferentes quantidades de poliol reciclado preparado com o uso das fases inferior e superior de DEG na glicólise. (Benes et al., 2007).

A proximidade das propriedades encontradas ao se utilizar DPG e DEG demonstram que o uso de DPG é mais apropriado, umas vez que o produto final é gerado em uma única fase.

# 3.5 – Conclusões parciais

Pelas informações sobre a reciclagem de PU apresentadas neste Capítulo, conclui-se que a rota que esta mais em linha com os objetivos do experimento seria a utilização de:

- Relação PU/glicol (em massa): 1:1
- Temperatura: 180 190 ℃
- Catalisador: Octanoato de estanho
- Glicol: 1,4 Butanodiol

Essa rota permitiria a obtenção de um poliol recuperado com baixo nível de contaminantes e com um custo de produção razoável.

# Capítulo 4 - Experimental

Neste Capítulo apresentam-se os materiais, experimentos, equipamentos e técnicas analíticas utilizadas no desenvolvimento da parte experimental do presente trabalho. O trabalho experimental consistiu na realização de reações de glicólise de espuma de PU comercial em reator de escala de laboratório/bancada para a obtenção de polióis reciclados e a caracterização do produto obtido na glicólise. Posteriormente procedeu-se a avaliação do impacto do teor de poliol reciclado sobre as propriedades da espuma de PU fabricada usando o poliol reciclado em substituição parcial aos reagentes virgens.

## 4.1 – Materiais utilizados

Para as reações de glicólise, os seguintes materiais foram utilizados:

- (1) Espuma rígida de poliuretano, comercial, fabricada pela Dow Química, utilizada como polímero a ser reciclado. A composição detalhada desta espuma, que é um produto comercial, não foi revelada pelo fabricante, mas sabe-se que o poliol base usado na sua fabricação é o Voranol 466. Além desse poliol, outras substâncias como outros polióis poliéteres e poliésteres, silicones, aminas, poliuréia e MDI polimérico também compõem a espuma rígida utilizada como ponto de partida a este estudo de reciclagem.
- (2) 1,4-butanodiol, fabricado pela Lyondell, foi o diol usado no processo de glicólise.
- (3) Octanoato de estanho, fabricado pela Momentive, foi usado nos ensaios de glicólise como catalisador.
- (4) Gás nitrogênio, fornecido pela Air Liquide, usado como gás inerte no reator de glicólise para evitar o contato dos reagentes com o oxigênio do ar.

Para a formulação de espumas de PU com utilização do poliol gerado na glicólise, foram usados os seguintes reagentes/materiais:

- (1) Voranol 466, fornecido pela Dow Química, é um poliol de peso molecular 470 g/mol, e número de OH 410 mgKOH/g, que é utilizado como poliol base nas formulações testadas.
- (2) Voranol 2100, fornecido pela Dow Química, é um poliol de peso molecular 1000 g/mol, número de OH 110 mgKOH/g, que é um diol utilizado para aumentar a fluidez em formulações de PU rígido nas formulações testadas.
- (5) Policat 8 (dimetilciclohexilamina), fornecido pela Air Products, é um catalisador amínico para a reação de poliol com isocianato.
- (6) Niax L-6900, fornecido pela Momentive, é usado como surfactante.
- (7) HCFC 141b, fornecido pela Solvay, é um gás de expansão física usado na fabricação de espumas de PU.
- (8) Papi 27, fornecido pela Dow Quimica, é um MDI (4,4'-difenil metano diisocianato) polimérico (polimetileno-polifenilisocianato que contém MDI) foi utilizado para reagir com o poliol e gerar as ligações uretânicas do polímero de PU.

# 4.2 – Equipamento para as reações de glicólise

As reações de glicólise de espuma de PU foram realizados em um reator de vidro constituído de um balão esférico de volume 1 litro (balão de três bocas, Mogiglass). Em uma das bocas estava conectado um condensador de vidro (Mogiglass) em cuja camisa circulava água a temperatura ambiente e cuja finalidade era recuperar o glicol evaporado no reator, fazendo-o retornar ao reator. Outra boca era usada para inserção de um termômetro (Incoterm) usado para acompanhar a temperatura do meio reacional. Também uma mangueira da linha de gás nitrogênio era inserida para alimentar gás inerte ao reator. Na terceira boca, passava o eixo de um agitador Fisatom modelo 722-1, 115 V, operado na faixa de 130 - 2000 rpm. O reator estava inserido em uma manta de aquecimento elétrica (Cienlab Equipamentos Cientificos LTDA. 500 mL/190 Watts) que era usada para regular e manter a temperatura do conteúdo do reator constante e igual ao valor ajustado.

Um esquema do reator está apresentada na figura 4.1.



Figura 4.1 – Reator utilizado para a glicólise do poliuretano

#### 4.3 – Análises e equipamentos analíticos utilizados

As seguintes técnicas analíticas e instrumentos foram usados:

(a) Análise MALDI-TOF "Matrix Assisted por (sigla de Laser Desorption/Ionization – Time of Flight" ou Ionização/Dessorção de Matriz Assistida por Laser – Tempo de Voo). Utilizada para análise da distribuição de massas molares do poliol obtido durante o processo de glicólise. Utilizou-se o equipamento Shimadzu, modelo "The Axima Confidence<sup>™</sup>, com laser N2 de 50Hz operando a 337 nm e voltagem de aceleração de 0 - 25000V. Este equipamento foi usado para obter a distribuição de massa molar do poliol reciclado. Para a realização da técnica MALDI-TOF. amostras dissolvidas de as foram em Tetrahidrofurano (THF) na razão de 1mg/mL e adicionadas na razão de 1:2 a uma solução de Ditranol em THF (20mg/mL).

O mecanismo de funcionamento da análise MALDI-TOF, ilustrada nas figuras 4.2 e 4.3 consiste em se utilizar uma matriz ionizável que ao ser atingida pelo feixe de laser se ioniza e se suspende por ser atraída por um campo gravitacional levando consigo a amostra a ser analisada. Esse mecanismo faz com que a técnica seja muito dependente do tipo de matriz utilizada, sendo que, no presente caso, a matriz utilizada é muito eficiente para se identificar moléculas de poliol com peso molecular até 1000g/mol, mas não consegue ionizar as moléculas de poliol de alto peso molecular, nem os oligômeros de poliuretano.



Figura 4. 2 – Princípio de funcionamento da análise MALDI-TOF: (a) Mistura de amostra e matriz imediatamente antes da irradiação a laser. (b) Mistura de amostra e matriz imediatamente após a irradiação a laser (Site da Shimadzu do Brasil, 2007)



Figura 4.3 – Esquema de funcionamento do equipamento de MALDI-TOF.

- (b) Análise por espectrometria de infravermelho. Esta análise teve como principal objetivo a determinação da evolução dos grupos OH, uretânicos e amínicos durante a reação de glicólise. O equipamento usado foi um espectrometro de infra-vermelho Shimadzu modelo AIM-8800, capaz de analisar comprimentos de onda de 650cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup>.
- (c) Calorimetria exploratória diferencial (DSC). Equipamento Shimadzu. DSC-60. Faixa de trabalho (-140 a 600 °C) e ± 40 mW. Utilizado para a avaliação da temperatura de transição vítrea (Tg) das espumas de PU formuladas com poliol reciclado. Amostras de 1 mg da espuma foram analisadas em uma faixa de temperatura de 25 a 200 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min.
- (d) Medidor universal de forças Instron 5900 Series. Equipamento utilizado para analisar a força que se deve colocar sobre uma amostra padrão de espuma de PU rígida para que ela se deforme em 10% da sua espessura original.

- (e) Determinação do número de OH do poliol gerado na glicólise, de acordo com a norma ASTM D4274, onde anidrido acético é reagido com o poliol a ser analisado, os produtos dessa reação deixam o meio ácido. A solução resultante é então titulada com KOH.
- (f) Determinação do teor de água no poliol gerado na glicólise, de acordo com a norma ASTM E203. O método é baseado na titulação volumétrica Karl Fisher para determinação de água livre e água de hidratação na maioria dos compostos líquidos orgânicos e inorgânicos.
- (g) Determinação da viscosidade a 25 °C do poliol gerado na glicólise, de acordo com a norma ASTM D 445, medindo-se o tempo que um volume de líquido dispende para fluir, sob gravidade, através de um viscosímetro capilar de vidro, calibrado. A viscosidade dinâmica, η, pode ser obtida multiplicando-se a viscosidade cinemática medida, pela densidade, ρ, do líquido.
- (h) Determinação da reatividade das formulações preparadas com poliol recuperado. A reatividade de uma formulação é determinada pelo tempo, a partir da mistura de poliol com isocianato em proporções pré-definidas, em que ocorre um aumento significativo na viscosidade da mistura de poliol, aditivos e isocianato. Essa mudança na viscosidade é notada visualmente por uma mudança de coloração no produto. Este tempo é chamado de tempo de creme. O tempo de gel é o tempo entre o início da reação e o instante em que o polímero ja desenvolveu dureza suficiente para ter estabilidade dimensional.
- (i) Determinação da resistência a compressão a 10% de deformação, das espumas produzidas com poliol reciclado, de acordo com a norma ISO 3386. O teste consiste em analisar a força que se deve colocar sobre uma

amostra padrão de espuma de PU rígida para que ela se deforme em 10% da sua espessura original.

- (j) Determinação da condutividade térmica (fator k) das espumas produzidas com poliol reciclado, de acordo com a norma NBR MB-3431. O método consiste em medir-se o fluxo de calor em regime permanente de temperaturas, através de corpos-de-prova com formato de placas planas e paralelas.
- (k) Determinação da densidade do centro do bloco de espuma produzida com poliol reciclado, de acordo com a norma ASTM D-1622. O método consiste em medir-se a densidade da porção central do bloco de espuma rígida produzida em molde padrão.
- Análise qualitativa do tamanho celular. Amostras de espuma foram analisadas em um microscópio ótico, modelo BX-51 da Olympus.

### 4.4 – Metodologia dos ensaios

A amostra de PU foi moída em tamanhos de grão que variam de 0.1 a 1 cm, uma vez que esse tamanho de partícula pode ser obtido moendo-se a espuma rígida de PU em equipamentos de baixo custo e sem a necessidade de filtros. Conforme comentado no capítulo 3, das informações da literatura sabe-se que o tamanho de partícula influencia o tempo de dissolução da espuma porém, quanto menor o tamanho da partícula, mais caro é o processo de moagem; sendo assim um tamanho de partícula intermediário deve ser utilizado para um processo economicamente viável.

A espuma moída foi adicionada ao reator gradativamente, na medida em que a quantidade previamente adicionada ia se dissolvendo na mistura reacional contendo glicol e catalisador.

As seguintes condições foram usadas no processo de glicólise:

• Relação PU/glicol (em massa): 1:1

- Temperatura: 180 190 ℃
- Catalisador: Octanoato de estanho (2.5% da massa de glicol)
- Glicol: 1,4 Butanodiol

A relação PU/glicol foi escolhida com o intuito de se produzir um produto final com alto conteúdo de resíduo, reduzindo-se assim o custo do produto final. A escolha da quantidade de resíduo foi limitada à proporção de 1:1, visto que uma quantidade maior tornaria o processo de agitação muito dificultado, uma vez que o resíduo tem uma densidade muito menor que o glicol.

De acordo com as informações da literatura para um processo bifásico (Molero et al., 2008) o uso da razão 1:1 aumenta o conteúdo de aminas (produto secundário) no produto final e aumenta a viscosidade do mesmo, enquanto que para um processo monofásico (Murai et al., 2003) a viscosidade e o peso molecular do produto final seriam bem semelhantes ao se utilizar as razões de 1:1 e 1:1,5. Como o processo utilizado no presente trabalho visou a obtenção de um produto monofásico, a razão 1:1 foi escolhida.

A temperatura da reação foi ajustada para o intervalo de 180 a 190  $^{\circ}$ C, intervalo esse escolhido por ser a temperatura mais baixa possível que estivesse próxima a temperatura de ebulição das aminas primárias (185  $^{\circ}$ C), que são o principal contaminante do produto final. A temperatura deveria ser mantida em um nível mínimo que buscasse evitar a ebulição do glicol e reações secundárias, porém que não comprometesse a velocidade da reação e a pureza do produto final.

Para o catalisador, foi escolhido o octanoato de estanho, visando buscar a pureza do produto final e a velocidade da reação. Dentre os catalisadores estudados da literatura, o octanoato de estanho é o único que não ficaria ativo no produto ao final da reação (pois este é desativado pela presença da água e nas formulações de espuma rígida de PU há sempre a presença de água); sendo assim esse catalisador não necessitaria ser removido do meio após o final da reação. Outro motivo que levou à escolha desse catalisador foram os estudos feito por Molero et al (2006, 2009) que mostraram que, dentre os catalisadores mais utilizados, o de estanho é aquele que é mais seletivo em relação a reação principal, gerando assim menos reações

secundárias. A quantidade de 2,5% em massa foi escolhida arbitrariamente tomando-se por base a quantidade utilizada nos estudos de Molero et al (2006, 2009).

A velocidade de agitação do meio foi de 1000 rpm, esse valor foi escolhido de modo a manter um regime turbulento no meio.

Inicialmente, foi realizado um conjunto inicial de experimentos para verificar se o poliuretano seria dissolvido nas condições adotadas e para determinar qual seria o tempo de reação aproximado para se chegar a tamanhos moleculares próximos aos de polióis industriais. Primeiramente a mistura de glicol e catalisador foi adicionada ao reator e aquecida sob agitação até a temperatura desejada. Neste momento o poliuretano moído começou a ser adicionado. Após o final do processo de adição que levou cerca de 30 minutos, iniciou-se a contagem do tempo de reação. A coleta de amostras iniciou-se com uma hora de reação, uma vez que diversos estudos da literatura adotam um tempo de reação padrão superior a uma hora. A partir de uma hora de reação coletou-se amostras do meio reacional a cada 30 minutos. As amostras coletadas foram resfriadas e analisadas quimicamente através das técnica de MALDI-TOF e infra-vermelho. As duas técnicas foram utilizadas em conjunto, uma vez que o MALDI-TOF daria os pesos moleculares dos produtos gerados, enquanto que o infravermelho daria qual a composição química dessas moléculas. Essas análises se fazem necessárias para a determinação da evolução da composição do produto com o passar do tempo e o tempo de reação ideal. A primeira etapa do processo visou a obtenção de uma faixa de tempo ótimo para a reação da ordem de t +/- 30 min, uma vez que as amostras foram coletadas a cada 30 minutos, a partir da primeira hora de experimento e durante as 5 horas restantes de experimento.

Após a confirmação da efetividade do processo proposto e da primeira aproximação do tempo de reação, uma nova quantidade (maior) da amostra de PU foi reagida sob as mesmas condições iniciais e durante o tempo determinado pelo estudo prévio da reação. Nesse novo processo amostras foram coletadas a cada 15 min de reação e os seguintes parâmetros foram analisados:

- Peso molecular médio (MALDI TOF)
- Composição química (Infra-vermelho)
- Número de OH

- Viscosidade
- Funcionalidade
- Teor de água

O segundo estudo permitiu confirmar a reprodutibilidade do processo, além de determinar o tempo de reação da ordem de t +/- 15min, uma vez que amostras foram coletadas a cada 15 minutos de reação desde o instante zero até o instante 90 minutos determinado no primeiro experimento.

Uma terceira reação foi conduzida sob as mesmas condições iniciais, porém com um tempo de reação determinado pelo segundo experimento. O poliol obtido pela reação foi caracterizado e então testado como substituinte parcial do poliol virgem em uma formulação padrão de espuma rígida utilizada na produção de refrigeradores. Os parâmetros do processo de produção das espumas foram:

- Densidade moldada central: 30kg/m<sup>3</sup>
- Molde: de alumínio não aquecido (20cm x 20 cm x 20 cm)
- Temperatura dos componentes: 22 ℃
- Tempo de agitação da mistura Poliol + aditivos + Isocianato: 5 s
- Velocidade de agitação da mistura: 5000 rpm

A formulação padrão de poliuretano utilizada está apresentada na tabela 4.1, as unidades utilizadas estão em partes mássicas relativas a 100 partes de poliol. O índice esta expresso como a razão molar, multiplicada por 100, de grupos N=C=O dividida por grupos OH presentes na formulação.

Produtos	Formulação Padrão
Voranol 466	90
Voranol 2110	10
Policat 8	1
Niax L-6900	1
Água	2,1
HCFC 141b	15
Papi 27	135
Índice	110

Tabela 4.1 – Formulação padrão das espumas de PU testadas no presente trabalho.

Formulações com diferentes níveis de poliol reciclado foram preparadas. Como o número de OH do poliol reciclado é diferente do número de OH do Voranol 466, diferentes quantidades de isocianato foram necessárias para se manter o mesmo índice de isocianato. Ao se utilizar maiores quantidades de isocianato foi necessário aumentar também a quantidade de agente de expansão (HCFC-141b) de forma a manter a mesma quantidade de gás gerada por kg de polímero.

Cada formulação teve sua viscosidade medida com agente de expansão. Foram também feitas análises de estabilidade (separação de fase com o tempo) de cada formulação, uma vez que esses produtos são vendidos comercialmente misturados, o que é conhecido como um sistema, e o consumidor final apenas adiciona o isocianato à mistura para que se forme a espuma.

Os seguintes parâmetros foram analisados nas espumas produzidas com cada formulação:

- Reatividade (tempo de creme e gel)
- Tamanho de célula
- Temperatura de transição vítrea (Tg)
- Resistência a compressão
- Condutividade térmica (fator k)

# Capítulo 5 – Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no trabalho.

## 5.1 – Definição do tempo de reação

# 5.1.1 – Definição da efetividade do processo e primeira aproximação do tempo de reação a ser utilizado

Os resultados obtidos pela análise através do equipamento de MALDI-TOF mostraram ser de grande utilidade para a determinação do tempo de reação ideal. A técnica de análise por MALDI-TOF é uma técnica relativamente recente e nunca antes foi utilizada para a determinação de distribuição de pesos moleculares de polióis reciclados.

As figuras 5.1 e 5.2 mostram, respectivamente, as distribuições dos pesos moleculares da matriz e do produto final a 60 minutos de reação.



Figura 5.1- Espectro de massas da matriz.



Figura 5.2- Espectro de massas para a amostra após 60 min de reação

A análise dos gráficos nos permite verificar que, de fato, novas moléculas foram formadas, correspondendo aos picos da figura 5.2 que não constam da figura 5.1. De acordo com o peso molecular correspondente a cada pico, pode-se identificar qual molécula o pico representa.

A tabela 5.1 mostra o peso molecular e a respectiva identificação das moléculas encontradas.

Polióis utilizados na fabricação de espumas rígidas apresentam pesos moleculares que variam de 400 a 1000 g/mol. Isso explica os picos encontrados no gráfico de 60 min de reação. Tratam-se de polióis formados durante a glicólise a partir da quebra das cadeias de PU da espuma reciclada, correspondendo aos polióis originalmente empregados na formulação destas espumas.

Ainda no gráfico de 60 min (figura 5.2) nota-se a presença de alguns novos picos de baixo peso molecular, representando a formação de subprodutos de baixo peso molecular (principalmente aminas aromáticas primárias e secundárias).

Na figura 5.3, essencialmente comparam-se os resultados da figura 5.1 (matriz) com os da figura 5.2.

Molécula	Nomenclatura	Peso Molecular	Ponto de Ebulição
ŇH <sub>2</sub>	Amina primária (Fenil amina)	93	185°C
CH <sub>2</sub> -ŇH-CH <sub>3</sub>			
$\bigcirc$	Amina secundária (Metilfenil-amina)	121	196°C
	Poliol	400 -1000	>200°C
	Octanoato de estanho	405	Decompoe a 202°C
	Sucrose	340	Decompoe acima de 190°C

Tabela 5.1 – Propriedades das moléculas encontradas no meio.





A figura 5.4 apresenta a evolução dos pesos moleculares para a amostra tomada no instante 90 min em comparação à amostra do instante 60 min, tomadas durante a reação de glicólise. Nota-se o desaparecimento dos picos em torno de 1000 g/mol e a intensificação dos picos de peso molecular entre 500 e 600 g/mol, representando a continuação da quebra das moléculas. Outro ponto muito importante de ser notado é a diminuição da intensidade dos picos de baixo peso molecular o que representa uma diminuição na concentração de compostos de baixo peso molecular, principalmente o composto que representa a amina aromática secundária (~120 g/mol).

Essa diminuição se deve muito provavelmente a taxa de evaporação dessas aminas ser superior a taxa de formação das mesmas, uma vez que as aminas são pouco solúveis no meio e tem ponto de ebulição em torno de 180 a 196°C.



Figura 5.4- Comparação entre os espectros de massa do polímero a 60 min e a 90 min de reação

Na figura 5.5, analisa-se a evolução da distribuição de pesos moleculares para o tempo de reação de 120 min com a medida no instante 90 min. Nota-se um aumento da intensidade do pico em 350 g/mol e uma diminuição na intensidade dos picos entre 500 e 600 g/mol o que mostra que as reações de quebra molecular continuam.

Nesse momento da reação há um aumento na intensidade dos picos que representam subprodutos de baixo peso molecular mostrando que nesse ponto a velocidade de formação dos subprodutos é maior do que a taxa de evaporação dos mesmos.

Os pesos moleculares médios de polióis utilizados na produção de espumas rígidas de poliuretano varia de 400 a 1000 g/mol. Sendo assim, conclui-se que o tempo ideal de reação de glicólise seria 90 min, por ser o ponto com menor intensidade de

produtos secundários de baixo peso molecular e com pesos moleculares médios dentro dos esperados para um poliol destinado a produção de espumas rígidas.



Figura 5. 5- Comparação entre os espectros de massa do polímero a 90 min e a 120 min de reação

O método de análise empregado no equipamento de MALDI-TOF nas condições nas quais se realizaram os testes não permite a análise de pesos moleculares maiores de 1000 g/mol, sendo assim difícil identificar a evolução da concentração de pesos moleculares dos oligômeros de PU. Por esse motivo, a técnica da análise por infravermelho foi empregada para a verificação da evolução do pico correspondente a ligação uretânica e a evolução da presença de grupos OH.

As análises de infravermelho foram realizadas para as amostras a partir do tempo de reação 180 minutos e tiveram o intuito de acompanhar a evolução qualitativa dos grupos desejados com o tempo de reação. Esta evolução nos espectros está apresentada nas figuras 5.6 e 5.7.

A tabela 5.2 se baseia no trabalho de Molero et al. (2006) e mostra a relação do número de onda no pico ou banda representativa, no espectro de infravermelho, de cada tipo de grupo funcional de interesse.

Grupo	Número de onda
Éter alifático	1109 cm <sup>-1</sup>
CH em carbono alifático	2970 – 2869 cm <sup>-1</sup>
Uretano	1736/1521 – 1732/1537 cm <sup>-1</sup>
OH final	3460 cm <sup>-1</sup>
Aminas primárias (NH)	1625 cm <sup>-1</sup>

Tabela 5.2 – Relação entre grupo funcional e número de onda no espectro de infravermelho.

A análise comparativa entre os espectros de infravermelho mostra que ocorreu um aumento significativo da intensidade dos grupos OH (~ 3350 cm<sup>-1</sup>) do instante 180 min para o instante 240 min, sendo que após esse instante a intensidade se mantém quase que constante durante as próximas duas horas. Isto indica que os tamanhos moleculares dos segmentos poliméricos resultantes da glicólise já estariam pequenos demais após o instante 180 min e, portanto, sua quebra adicional seria bastante diminuída nos instantes posteriores.



Figura 5.6 - Comparativo de espectros de infravermelho das amostras para mesma linha de base



Figura 5.7 - Comparativo de espectros de infravermelho das amostras para diferentes linhas de base

Outro ponto de interesse é o da intensidade do pico representando a ligação uretânica (~1700 cm<sup>-1</sup> associada ao número de onda ~1510 cm<sup>-1</sup>), esse pico estranhamente aumentou do tempo 180 min para o tempo 240 min, mantendo-se estável após esse instante. O crescimento desse pico do instante 180 min para o instante 240 min somente pode ser explicado pela queda, posterior ao tempo 180 min, de alguma pequena quantidade de material particulado (poliuretano moído) que estivesse preso à parede do reator dentro do meio reacional. Essa suspeita é reforçada pela posterior queda da intensidade dos picos representando o oligômero de poliuretano nos instantes seguintes (300 e 360 min).

A análise dos produtos pela técnica de infravermelho mostrou ser de alto valor para a confirmação da resposta da técnica MALDI-TOF, na qual se mostra que os tamanhos moleculares tendem a diminuir com o tempo até atingir um nível estável, elevando-se assim o teor de OH terminal do meio até um ponto de estabilidade.

No tocante à ligação uretânica notamos que há uma elevação na intensidade do pico do instante 180 min ao 240 min seguido por uma posterior queda suave desse valor.

Realizou-se também a caracterização física da amostra final obtida, ou seja com tempo de reação igual a 360 min. Os resultados são apresentados na tabela 5.3:

Tabela 5.5 – Tropredades fisico-químicas do ponor gerado a 500 minutos de reação					
ANÁLISE	<b>UNIDA DE</b>	POLIOL RECICLADO	POLIOIS COMERCIAIS	MÉTODO	
N°OH	mg KOH/g	703	350 - 500	ASTMD4274	
Água	%	0,869	<0,1	ASTME203	
Basicidade	mg/g	0,02	<0,05	ASTM D4662	
Viscosidade 25ºC	CST	1000,5	800 - 2000	ASTMD445	

Tabela 5.3 – Propriedades fisico-quimicas do poliol gerado a 360 minutos de reação

Os resultados encontrados são bastante satisfatórios, uma vez que a viscosidade esta dentro da faixa de valores encontrados nos polióis comercialmente disponíveis e a basicidade está dentro da faixa de especificação de vendas de polióis para espumas rígidas, que é de 0,05 mg/g.

O percentual de água está acima do encontrado em polióis vendidos no mercado, porém esse nível de água não impede o uso desse poliol em formulações de espuma rígida, uma vez que essas vem com conteúdo de água superior a 1%.

O único ponto fora do padrão para um poliol comercial é o número de OH que se apresentou bem maior (703) do que a faixa típica encontrado em polióis para produção de espumas rígidas (350 a 500). Este valor elevado era esperado uma vez que os testes realizados pelo método MALDI-TOF identificaram que o tempo de reação deveria ser de 90 min para atingir-se o tamanho molecular desejado e o avanço do tempo de reação geraria moléculas menores e consequentemente um número de OH maior conforme explicado no item 2.4.1 do presente trabalho. As análises de infra-vermelho também confirmam esse resultado, uma vez que notamos que a intensidade do pico da ligação OH no tempo 360 min é bem superior ao valor encontrado em um produto comercial típico (Voranol 466).

A funcionalidade média do produto final pode ser calculada através da combinação entre a equação 2.1 do item 2.4.1 onde ao substituir-se o número de OH por 703 chegamos a um valor de peso equivalente de 79,8. O peso equivalente é, por definição, a razão entre o peso molecular e a funcionalidade do poliol.

O peso molecular médio pode ser calculado aproximadamente ao se analisar o espectro de massas (figura 5.8) para o tempo de reação de 360 minutos. Se se considera que a quantidade de cada componente é proporcional a intensidade normalizada do pico correspondente, pode-se determinar o peso molecular médio do produto final através do seguinte cálculo:

$$P\overline{m} = \frac{\sum_{i}^{n} P_{i} \cdot I_{i}}{\sum_{i}^{n} I_{i}}$$
(5.1)

onde

P<sub>i</sub>= peso molecular do componente i (pico i do espectro de massas)

n= número de picos considerados

I<sub>i</sub>= Intensidade do pico i

Ao substituir os valores chega-se ao peso molecular médio de 435,5 g/mol. Uma vez conhecido o peso molecular e o peso equivalente calcula-se a funcionalidade média, que é dada pela razão entre o peso molecular e o peso equivalente. A funcionalidade média nesse caso é de 5,45. Essa funcionalidade encontrada está de acordo com o valor esperado, uma vez que a funcionalidade do poliol base utilizado na espuma reciclada é de 4,62.



Figura 5.8 - Espectro de Massas para 360 minutos de reação

# 5.2.2 – Determinação do tempo de reação final e evolução das propriedades físico-químicas com a evolução da reação

O processo de glicólise foi então repetido e amostras foram coletadas no intervalo de tempo de 15 minutos e se determinou o número de OH, distribuição de pesos moleculares, espectro de infravermelho, viscosidade e conteúdo de água.

Nas figuras 5.9 a 5.14 nota-se a evolução da distribuição dos pesos moleculares durante o decorrer do tempo de reação. Durante os primeiros 15 minutos de reação nota-se o aparecimento de moléculas com pesos moleculares na faixa de 420 a 680 g/mol, que representam os polióis desejados. Além desses compostos, nota-se também o surgimento de picos correspondentes a pesos moleculares menores (de 75 a 120 g/mol) que representam impurezas do processo, principalmente aminas primárias e secundárias.



Figura 5.9 - Comparação entre os espectros de massa da matriz e do polímero a 15 min de reação



Figura 5.10 - Comparação entre os espectros de massa do polímero a 15 min e a 30 min de reação


Figura 5.11 - Comparação entre os espectros de massa do polímero a 30 min e a 45 min de reação



Figura 5.12 - Comparação entre os espectros de massa do polímero a 45 min e a 60 min de reação



Figura 5.13 - Comparação entre os espectros de massa do polímero a 60 min e a 75 min de reação



Figura 5.14 - Comparação entre os espectros de massa do polímero a 75 min e a 90 min de reação

Nas figuras 5.10 a 5.11 nota-se que ocorre uma diminuição dos picos de peso molecular mais alto e a intensificação e surgimento de picos em peso molecular mais baixo. Utilizando a equação 5.1 para os picos de peso molecular entre 300 e 700 g/mol, pode-se obter a evolução temporal do peso molecular médio, conforme mostrado na tabela 5.4.

Tempo de reação (min)	15	30	45	60	75	90
Peso Molecular médio (g/mol)	471.5	492	408.93	425.7	361.5	452.5

Tabela 5.4 – Evolução dos pesos moleculares médios com o tempo de reação.

A análise dos pesos moleculares médios comprova a tendência esperada de diminuição dos pesos moleculares com o passar do tempo de reação. Essa queda no valor dos pesos moleculares no entanto se estabiliza com o passar do tempo, fato este que pode ser notado ao analisar-se o peso molecular encontrado no instante 360 minutos da primeira reação que foi de 435,5 g/mol. A elevação do peso molecular médio no instante 90 minutos se deve provavelmente ao desprendimento de pequenas quantidades de pó de PU que ficam presas as paredes do reator e caem no meio reacional, causando pequenas flutuações nos pesos moleculares médios.

A análise dos números obtidos excluindo-se o tempo 90 min nos mostra essa clara tendência de queda (figura 5.15).



Peso molecular (g/mol)= 517.816-1.908\* Tempo (min)

Figura 5.15 - Relação entre o peso molecular e o tempo de reação

Outro ponto importante na definição do tempo de reação é a evolução das reações secundárias que geram resíduos maléficos às propriedades finais da espuma. A análise da evolução dos resíduos foi feita através da técnica de IR.

Os resultados (figura 5.16) mostram que o nível de amina primária se manteve constantemente baixo durante todo o processo, enquanto que o nivel de ligações uretânicas residuais foi diminuindo com o tempo. No mesmo gráfico foi acrescentado também um espectro do primeiro experimento depois de 360 minutos de reação como referência.



Figura 5.16 – Comparação dos espectros de infravermelho das amostras em diferentes tempos de reação. (mesma linha de base)



Figura 5.17 – Comparação dos espectros de infra-vermelho das amostras em diferentes tempos de reação. (diferentes linhas de base)

Os próximos parâmetros analisados foram a viscosidade, o conteudo de água, o número de OH e a funcionalidade média, mostrados na tabela 5.5.

	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min
Água (% massa)	0,87	0,08	0,09	0,76	0,09	0,60
Número de OH (mgKOH/g)	718,08	724,32	722,89	724,46	728,94	725,49
Funcionalidade média	6,03	6,35	5,26	5,49	4,69	5,85
Viscosidade (cP a 25 ℃)	3148	3048	2835	2810	2970	2400

Tabela 5.5 – Propriedades físico quimicas das amostras

Os resultados mostram que o número de OH se mantém aproximadamente estável, com tendência a aumentar com o tempo de reação (Figura 5.18). O valor de P indicado nas figuras significa o nível de confiança da falta de correlação da aproximação feita pela curva, ou seja, quanto menor esse número, mais significativa a aproximação da curva (Montgomery, 2001). Uma curva de aproximação pode ser estatisticamente significativa (ao nível de confiança de 95%) se o valor de P for menor que 0.05. O valor P=0.099961 indica que a correlação entre o tempo e o número de OH é considerada como hipótese válida para um nivel de confiança de 93,8%. O valor de R<sup>2</sup> representado pela sigla RSq demonstra que a curva gerada explica apenas 62% da variabilidade do processo (Montgomery, 2001).

Seguindo-se com a mesma análise para os outros gráficos, nota-se que os experimentos realizados no presente trabalho não conseguiram estabelecer uma correlação entre o tempo de reação e a funcionalidade média do produto final.

A viscosidade, no entanto, desmonstrou ter uma relação estatisticamente significativa com o tempo (ao nível de confiança de 95%), o que se pode notar pelo valor de P<0.05. Nota-se, porém, que a equação gerada explica apenas 66% dos pontos gerados, para alcançar valores de R<sup>2</sup> maiores seriam necessários mais pontos de medidas, o que não se aplica para o presente estudo, uma vez que esse não é o foco do trabalho.

A quantidade de água encontrada no produto final varia de maneira aleatória, com alguns pontos de baixíssima concentração. O experimento foi feito com a mesma amostra de PU moído, as reações envolvidas no processo não envolvem a produção de água e a temperatura do processo foi mantida consideravelmente acima da temperatura de ebulição da água, sendo assim a única explicação para os pontos de maior concentração de água é a absorção da umidade do ar pelo poliol, que é hidrofílico, essa absorção acontece durante o armazenamento e testes com o produto



N° de OH= 718.782 + 0.099961\* Tempo (min)





Figura 5.19 - Gráfico da funcionalidade média x Tempo de reação



Figura 5.20 - Gráficos da viscosidade x Tempo de reação

A conclusão das análises da evolução do produto final em relação ao tempo de reação somado ao objetivo do trabalho permite concluir que o tempo aceitavel de reação para o processo aqui estudado seria de 30 minutos, uma vez que nesse tempo o produto possui a maior funcionalidade dentre os tempos estudados no experimento e os outros parâmetros como número de OH, teor de aminas primárias e secundárias, bem como outras impurezas se mostraram estáveis com o passar do tempo de reação. O fato da viscosidade do produto a 30 minutos de reação ser relativamente alta não impacta na qualidade da espuma final, ao contrário, maiores viscosidades do meio levam à formação de estruturas celulares mais finas e consequentemente melhor isolamento térmico (fator k) conforme explicado nos itens 2.4.2 e pela análise das equações 2.16 e 2.18. Sendo assim, ao considerar adicionalmente o fator econômico aos parâmetros do processo, conclui-se que um tempo de reação de 30 minutos é suficiente para a geração de um produto final de qualidade comparável aos polióis virgens existentes no mercado. Vale a pena ressaltar que a definição de um tempo ideal envolveria um estudo mais aprofundado nos parâmetros da reação, bem como otimizações nos equipamentos utilizados, tais como agitadores mais eficientes, reatores maiores, controladores de temperatura mais estáveis, etc.. Como a definição de um tempo ideal não é o foco do presente trabalho, o tempo de 30 minutos foi adotado como tempo aceitavel para o experimento.

Uma vez definido o tempo de reação repetiu-se o procedimento experimental por mais duas vezes com o tempo de reação de 30 minutos. Os mesmos parâmetros foram analisados através das mesmas técnicas empregadas anteriormente.

Os resultados encontrados do número de OH para o tempo de reação de 30 minutos apresentados nas tabelas 5.5 e 5.7 mostraram que o processo utilizado é reprodutivel e as variações encontradas estão de acordo com as encontradas em processos industriais de produção de polióis. Essa conclusão pode ser feita ao se comparar a especificação de vendas de um poliol comercial chamado Voranol 466 (Dow Química) utilizado na produção de espuma rígida de PU com o poliol recuperado produzido no presente estudo (tabela 5.6). A comparação mostra que o delta entre o valor máximo e o valor mínimo encontrado no poliol recuperado foi menor do que o delta utilizado na comercialização de um poliol comercial.

Valores	Poliol recuperado em 30	Especificação	Verenel 466
encontrados	minutos de reação	de vendas	voranoi 466
Experiência	700 //5	Minímo	200
número 1	722.45	WiiTiITIO	390
Experiência	704 20	Nominal	407 5
número 2	124.32	Nominai	407.5
Experiência	725 /	Máximo	405
número 3	7 35.4	Ινιαχίπιο	420
Delta OH	12.95		17.5

Tabela 5.6 - Comparação entre os números de OH do poliol recuperado com um poliol comercial

A análise da evolução dos pesos moleculares de todas as reações indicada na figura 5.21 mostra que os pesos moleculares médios encontrados foram consistentes e indicam que no ínicio da reação ocorre um decaimento no peso molecular médio, sendo que esse processo logo se estabiliza e segue estavel por muito tempo.



Figura 5.21 - Peso molecular médio em função do tempo de reação para as 4 reações feitas

Ao final do processo, os lotes 1 e 2 produzidos foram misturados na razão 50:50 de forma a gerar-se um lote final maior e único para os testes. O produto utilizado para a fabricação das espumas foi o composto pelos lotes 1 e 2, cuja caracterização físicoquímica encontra-se na tabela 5.7. Os espectros de infra-vermelho mostrados na figura 5.22 mostram que os 3 lotes produzidos possuem caracterísicas muito semelhantes em termos de estrutura e de quantidade de subprodutos, no caso as aminas primárias.

	Lote 1	Lote 2	Lote 1+2
Água (% massa)	0.85	0.62	0.75
Número OH (mgKOH/g)	735.43	722.45	725.29
Peso molecular médio (g/mol)	446.4	501.65	449.75
Funcionalidade média	5.85	6.46	5.81
Viscosidade (cP a 25 ℃)	2797	4851	3622

Tabela 5.7 – Propriedades físico-quimicas dos lotes de poliol reciclado produzido por glicólise.



Figura 5.22 – Espectros de Infra-vermelho dos diferentes lotes produzidos a 30 minutos de tempo de reação. (Mesma linha de base)

# 5.2 – Definição e caracterização das formulações a serem testadas

Em posse do número de OH do produto final, a tabela de formulações com diferentes níveis de poliol reciclado foi gerada mantendo-se o mesmo índice e a mesma quantidade de gás da formulação padrão.

A quantidade de gás gerada foi calculada assumindo-se que ambos os gases gerados,  $CO_2$  e HCFC-141b (1, 1 – Dicloro – 1 – Fluoretano) se comportam como gases ideiais.

Os cálculos foram feitos utilizando-se a equação de estado do gás ideal:

$$P.V = N.R.T \tag{5.2}$$

onde,

P= pressão em que se encontra o gás

V= volume que o gás ocupa

N= número de mols do gás

R= constante universal dos gases (= 0,082 atm.L (mol.K))

T= temperatura do gás (K)

No caso dos poliuretanos os gases gerados estarão a mesma pressão e temperatura, sendo assim a relação entre os volumes dos mesmos será dada pela expressão:

$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2}$$
(5.3)

Para determinar a relação entre o volume de gás gerado por um grama de água em relação ao volume gerado por um grama de HCFC-141b adicionado à formulação, é necessário levar em conta que, segundo demonstra a figura 2.4, cada mol de água gera um mol de CO<sub>2</sub>. Isso significa que a cada 18g de água adicionada é gerado 1 mol de gás no meio. No caso do HCFC-141b seriam necessarios 116,95 g para gerar-se 1 mol de gás. Sendo assim conclui-se que a relação entre água e HCFC 141b no sistema para a geração de quantidades de gás equivalentes deve ser de no mínimo de 6.5.

Apesar de 6.5 ser a relação estequiométrica entre água e HCFC-141b, a mesma não leva em conta que durante o processo de agitação do sistema e de manipulação do mesmo ocorrem perdas significativas de HCFC-141b, que tem baixo ponto de ebulição e pode evaporar sob temperaturas elevadas. Testes de laboratório demonstraram que a relação de HCFC-141b em relação a água para que a mistura final tenha a mesma densidade deve ser de 9 g de HCFC-141b para cada grama de água.

Na tabela 5.8, nota-se que quanto maior a quantidade de poliol reciclado adicionado a formulação maior é a quantidade de Isocianato (Papi 27) utilizado, uma vez que o índice deve ser mantido em 110 e maior a quantidade de HCFC-141b de modo a manter-se sempre o mesmo volume de gás gerado no polímero resultante da mistura dos componentes da formulação.

Produtos	Padrão	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3
Poliol Reciclado	0	20	40	60
Voranol 466	90	70	50	30
Voranol 2110	10	10	10	10
Policat 8	1	1	1	1
Niax L-6900	1	1	1	1
Água	2.1	2.1	2.1	2.1
HCFC 141b	15	18.77	22.74	26.62
Papi 27	135	150	165.85	181.3
Índice	110	110	110	110

Tabela 5.8 – Formulações com diferentes níveis de poliol reciclado.

As formulações foram preparadas sem a adição de Isocianato e homogeneizadas através de agitação mecânica. As amostras tiveram então sua viscosidade medida. A tabela 5.9 mostra que, conforme esperado, o aumento da quantidade de poliol reciclado provoca um aumento na viscosidade do sistema final, uma vez que estamos substituindo um produto de menor viscosidade (Voranol 466) por um de maior (Poliol reciclado). No entanto nota-se que essa relação não é conclusivamente linear (figura 5.23), o que pode ser observado pelo alto valor de P encontrado para a equação de ajuste, mostrando que o modelo linear proposto tem apenas 83.48% de probabilidade de ser significativo. Essa não linearidade encontrada pode ser explicada pelo fato de que na formulação com 60% de poliol reciclado ocorreu

a formação de mais de uma fase o que seguramente mudou as caracteristicas reológicas do meio.

Formulação	Viscosidade (cP a 25 °C)
Padrão	446.7
20% reciclado	450.6
40% reciclado	460.2
60% reciclado	560.0

Tabela 5.9 – Viscosidade das formulações



Figura 5.23 - Relação entre a viscosidade e o percentual de poliol reciclado da formulação

As amostras de poliol reciclado foram colocadas em repouso e sua estabilidade de fases foi medida. A análise das figuras 5.24 a 5.26 mostra que quanto maior a quantidade de poliol reciclado, mais rapidamente ocorre a separação de fases. Nota-se também que para as quantidades de 20% e 40% o tempo de estabilidade, apesar de menor (~4dias) que o padrão, está razoavel comparado com o tempo necessário para o uso industrial do produto, uma vez que no processo industrial o sistema fica dentro do tanque de operação e se mantém agitado durante todo o tempo. Sendo assim a estabilidade dimensional deve ser tal que o produto se mantenha estável apenas por poucos dias, que seria o tempo de embalagem do produto (em tambores), o tempo de transporte, etc.



Figura 5.24 – Estabilidade dos sistemas Padrão, 20%, 40% e 60% respectivamente com 1 dia de envelhecimento



Figura 5.25 – Estabilidade dos sistemas Padrão, 20%, 40% e 60% respectivamente com 4 dias de envelhecimento



Figura 5.26 – Estabilidade dos sistemas Padrão, 20%, 40% e 60% respectivamente com 7 dias de envelhecimento

Após o encerramento do prazo de envelhecimento do produto, prazo este necessario não somente para a verificação da estabilidade dimensional, mas também para a desativação do catalisador, as amostras foram novamente homogeneizadas e os testes de desempenho do poliol reciclado na espuma foram realizados.

#### 5.3 – Influência do poliol reciclado na reatividade

Os primeiros testes realizados foram os testes de reatividade (creme e gel) representados pelas figuras 5.27 e 5.28. Pode se observar que no caso do tempo de creme, a substituição do poliol padrão pelo poliol reciclado não causa interferência. Ou

seja o tempo de creme é independente da quantidade de poliol reciclado utilizado. Esse fato é muito importante do ponto de vista comercial, pois formulações com tempo de creme muito altos geralmente são mais propensas a formação de bolhas de ar que são incorporadas no momento da aplicação do produto sobre o molde e ficam aprisionadas ao meio devido ao rápido aumento de viscosidade nos primeiros segundos de reação.



Figura 5.27 – Relação entre o tempo de creme e o percentual de poliol reciclado da formulação

O segundo parâmetro analisado é o tempo de gel. Neste caso nota-se uma clara relação entre o a diminuição do tempo de gel e a adição de poliol reciclado. A análise estatística dos dados mostra que o modelo linear proposto é aceitável com uma probabilidade de 99,4%. Essa correlação entre o tempo de gel e a quantidade de poliol reciclado adicionada ao sistema pode ser explicado pelo fato do poliol reciclado ter funcionalidade e número de OH mais alto que o poliol padrão, gerando assim uma maior densidade de ligações cruzadas (Lime t al., 2008). Além disso, a quantidade de aminas primária e secundárias residuais que se formam durante a decomposição do PU aceleram a velocidade da reação, diminuindo assim o tempo de gel significativamente. Essa diminuição no tempo de gel, no entanto, pode ser controlada pela menor adição de aminas, Policat 8 no caso do presente trabalho, na formulação final.



Figura 5.28 - relação entre o tempo de gel e o percentual de poliol reciclado da formulação

# 5.4 – Influência do poliol reciclado nas propriedades mecânicas da espuma

Após as análises de reatividade, as espumas foram produzidas em moldes cúbicos de 20 cm de aresta. A densidade moldada foi calculada para 30 kg/m<sup>3</sup>. Os resultados da densidade central da espuma confirmam que todas possuíam densidade próxima à pré-definida, com exceção da espuma com 60% de reciclado que, nesse caso, teve densidade muito maior que o calculado; porém este fato deveu-se a má formação da mesma, com a apresentação de semi-colapso e estrutura celular muito irregular. Acredita-se que esse mal desempenho da espuma com 60% de poliol reciclado se deveu a má miscibilidade do poliol reciclado com os outros polióis, conforme pode ser observado na figura 5.26. Na sequência, a formulação com 60% de poliol reciclado foi otimizada para que se possa observar que espumas com 60% de poliol reciclado podem ser produzidas.

Formulação	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
Padrão	30,4
20% reciclado	30,6
40% reciclado	31,1
60% reciclado	42,1

Uma das propriedades mais importantes das espumas rígidas é o fator k, ou condutividade térmica efetiva da espuma. A figura 5.29 mostra a relação entre o fator k e a quantidade de poliol reciclado utilizado na formulação. A análise estatística dos dados permite concluir que existe uma relação linear entre os dois parâmetros e que o modelo proposto tem um grau de significância de 99.93%. O modelo mostra que quanto maior a quantidade de poliol reciclado menor a condutividade térmica da espuma final.



Fator k (mW/m.K) = 25.55 - 0.0589\*%poliol recicldo Figura 5.29 - relação entre o fator k e o percentual de poliol reciclado da formulação

O menor fator k encontrado nas espumas com maior conteúdo de poliol reciclado pode ser explicado pela maior viscosidade das formulações contendo o poliol reciclado em relação a formulação padrão, conforme pode ser observado pela tabela 5.8. Essa maior viscosidade, conforme comentado anteriormente neste mesmo capitulo, gera uma estrutura celular mais fina devido a menor coalescência das bolhas formadas no processo de nucleação de crescimento das mesmas. Além disso, o alto número de OH e a alta funcionalidade do produto final aceleram a reação de polimerização fazendo com que a viscosidade do meio cresça de maneira mais rápida dificultando ainda mais a coalescência das bolhas. O diâmetro celular menor faz com que o fator k seja menor conforme pode ser notado pelas equações (2.16) e (2.18); outros trabalhos publicados recentemente também notam esse fato (Lim et al., 2008; Thirumal et al., 2008; Han et al. 2009). Nas figuras 5.30 a 5.33 nota-se qualitativamente como o tamanho celular vai diminuindo ao se aumentar a quantidade de poliol reciclado na formulação. Pode-se

também notar que ocorreu uma formação celular muito irregular ao utilizar-se uma quantidade de 60% de poliol reciclado na formulação.



Figura 5.30 - Estrutura celular da espuma padrão



Figura 5.31 – Estrutura celular da espuma com 20% de poliol reciclado



Figura 5.32 – Estrutura celular da espuma com 40% de poliol reciclado



Figura 5.33 – Estrutura celular da espuma com 60% de poliol reciclado

Apesar dos dados mostrarem uma tendência clara de diminuição do fator k com o aumento da quantidade de poliol reciclado, esse aumento também é influenciado pela alteração na relação água/ HCFC-141b que foi necessária para manter a mesma quantidade de gás gerada em cada espuma. A relação água/ HCFC-141b poderia ter sido mantida, caso fosse aumentada por igual a concentração de água e HCFC-141b da formulação; porém nesse caso a relação água/poliol não seria mantida e isso alteraria outros fatores como reatividade e tensão de compressão. Sendo assim, optouse por manter-se a relação poliol/água, mesmo sabendo-se da possivel influência que seria gerada no fator k.

Os resultados de compressão mostraram também que a quantidade de poliol recuperado tem uma relação linear com a tensão de compressão a 10% de deformação. O modelo empírico linear obtido na figura 5.34 mostrou ser válido com uma probabilidade de 99.92%. Esse fato era esperado uma vez que o poliol gerado possui funcionalidade e número de OH maior que o poliol base, gerando assim uma maior densidade de ligações cruzadas na formação do polímero, o que proporciona maior dureza ao produto final, fato este que também pode ser verificado pelo maior valor de Tg encontrado para níveis mais altos de poliol reciclado (tabela 5.11 e figuras 5.33 a 5.35).



Tensão de compressão (kPa) =16.328+2.529\*%poliol reciclado

r igura 5.54 – Kelação entre tensão de compressão à 10% de deformação e a % de ponor recupera	itre tensao de compressao a 10% de deformação e a % de poliol recup
---	---

Formulação	Tg (℃)
Padrão	158,5
20% reciclado	159,9
40% reciclado	159,9
60% reciclado	-

Tabela 5.11 – Temperatura de transição vítrea das formulações.







Figura 5.34 – Determinação de Tg do polímero com 20% de poliol reciclado.



Figura 5.35 – Determinação de Tg do polímero com 40% de poliol reciclado.

Após o término das análises das formulações pré-definidas, investigou-se a possibilidade de ajustar-se a formulação com 60% de poliol reciclado para a produção

de uma espuma com qualidade, algo que não se conseguiu utilizando-se a mesma base da formulação padrão.

Como o principal problema encontrado foi a alta reatividade e a estrutura celular muito irregular, mostrando que houve problemas de separação de fase vigorosa entre os polióis, decidiu-se por aumentar-se em 250% a quantidade de surfactante (Niax L-6900) e diminuir-se em 50% a quantidade de catalisador amínico (Policat 8), resultando na formulação corrigida (ou modificada) mostrada na Tabela 5.12.

Produtos	Formulação corrigida
Voranol 466	30
Poliol reciclado	60
Voranol 2110	10
Policat 8	0,5
Niax L-6900	2,5
Água	2,1
HCFC 141b	26,6
Papi 27	181,3
Índice	110

Tabela 5.12 – Formulação modificada, com 60% de poliol reciclado

A espuma produzida com a formulação modificada/corrigida se comportou conforme o esperado, uma vez que apresentou estrutura celular muito uniforme, reatividade reduzida em comparação com a formulação original e propriedades mecânicas razoáveis.

Tabela 5.13 – Propriedades mecânicas da formulação corrigida com 60% de poliol reciclado

Propriedades	60%	60% - corrigida	Padrão
Densidade moldada (kg/m3)	40	32	30,4
Tempo de creme (s)	18	23	20
Tempo de gel (s)	33	60	125
Cond. térmica efetiva ou Fator k (mW/mK) a 24 °C	-	29	25,83
Compressão a 10% def (kPa)	-	181,35	133,61

Modificações adicionais poderiam ser feitas para melhorar ainda mais os valores de reatividade e a estrutura celular das formulações com poliol reciclado. O intuito

desse último teste foi simplesmente mostrar que é possivel produzir espumas de poliuretano rígido com altos conteúdos de poliol reciclado e com excelentes propriedades mecânicas.

## 5.5 – Influência do uso do poliol reciclado no custo das formulações

Outro fator importante na avaliação do uso industrial do produto é o custo da espuma final produzida com o poliol reciclado. Uma avaliação de custos foi realizada para evidenciar a viabilidade econômica do uso do processo descrito no presente trabalho. Na tabela 5.14 são relacionados os preços unitários médios dos produtos utilizados na formulação. Estes valores são sem impostos e foram obtidos através de conhecimentos de mercado do autor. Nessa tabela considera-se o custo do poliol reciclado em 1 US\$/kg. Este valor foi adotado ao analisar-se os custos das matérias-primas utilizadas no processo (tabela 5.15), que são o 1,4 butanodiol e o Octoato de estanho. Nesse caso, os custos do resíduo de PU (X) somados ao da energia utilizada no processo (Y) não devem ultrapassar o valor de 0,14 US\$/kg. Esses custos são intangíveis e dependerão muito do modelo de negócio adotado. O valor de X pode inclusive ser um valor negativo, se for considerado o custo que se teria para destinar esse material. Kossaka (2004) considera um custo de R\$ 0,1/kg de PU descartado.

A análise da tabela 5.16 mostra que o produto é economicamente viável em todas as formulações, sendo que, conforme esperado, quanto maior a quantidade de poliol reciclado utilizado, menor o custo total da espuma/kg.

Componentes	CUSTO US\$/kg		
V. 466	2,4		
Reciclado	1,0		
V. 2110	2,4		
Policat 8	8		
Niax L-6900	6		
Água	0		
HCFC 141b	2,5		
Papi 27	3,2		

Tabela 5.14 – Custos da matérias primas usadas na formulação da espuma com poliol reciclado.

Matérias-primas	Relação mássica (g/100g de mistura Resíduo+glicol)	Custo unitario (US\$/kg)
Resíduo de PU	50	X
1,4 - Butanodiol	50	1,5
Octanoato de estanho	1,25	10
Custo do processo		Y
Custo do poliol reciclado		0,86

Tabela 5.15 - Análise do custo por kg de poliol reciclado tendo em base o processo utilizado

Tabela 5.16 – Análise do custo por kg de espuma para diferentes níveis de poliol reciclado

	Padrão	20% Rec	40% Rec	60%Rec	60%Rec – corr
Custo da espuma (US\$/kg)	2,85	2,76	2,69	2,62	2,63
Variação de custo em relação ao produto padrão (%)	0	-3,13	-5,97	-8,61	-8,30

### 5.6 – Comentários finais

Neste capítulo foram apresentados os resultados experimentais obtidos no desenvolvimento deste trabalho, bem como sua discussão. Verificou-se que a reciclagem química proposta com base nas informações da literatura é tecnicamente viável e gera poliol reciclado de qualidade adequada para ser usado na formulação de espumas de PU em substituição parcial do poliol virgem. As espumas assim produzidas possuem características aceitáveis frente àquela produzida exclusivamente com poliol virgem. A análise de custos simplificada permitiu apontar e estimar os possíveis ganhos em termos de redução de custos, o que é útil como ponto de partida para uma avaliação econômica mais abrangente referente ao empreendimento de implementação do processo de reciclagem.

### Capítulo 6 – Conclusão e Recomendações

O processo de reciclagem apresentado no presente estudo, baseado em glicólise de espumas de PU, mostrou-se um processo efetivo no tratamento de resíduos industriais de espuma de poliuretano rígido, uma vez que o processo é rápido, de custo relativamente baixo e produz um produto final de qualidade comparável ao dos produtos virgens existentes no mercado no tocante à sua utilização parcial na produção de espuma de PU. As condições de glicólise empregadas mostraram-se satisfatórias para a obtenção do poliol reciclado.

A funcionalidade e número de OH superiores do poliol recuperado trazem inclusive melhorias na estrutura mecânica da espuma final obtida quando o mesmo é usado em substituição parcial ao poliol virgem. A presença de impurezas advindas de reações secundárias mostrou sua influência na alteração da reatividade da reação de formação da espuma de poliuretano, porém este fato pode ser ajustado e devidamente compensado através de alterações no nível de catalisadores adicionados à formulação.

Como recomendações para trabalhos futuros, sugere-se que sejam estudados métodos para reciclagem de espumas flexíveis de poliuretano que representam um grande volume de material e que por se tratarem de moléculas com estrutura química diferente das moléculas utilizadas na fabricação de espumas rígidas, necessitam de uma rota de reciclagem diferenciada que permita sua utilização em aplicações industriais. Contudo, para que qualquer processo de reciclagem de espuma seja economicamente viável, é necessário que seja feito um extenso estudo de modelo de negócio para garantir uma coleta e distribuição efetiva dos produtos, uma vez que os custos de coleta e transporte de um material de tão baixa densidade como as espumas de poliuretano podem inviabilizar até a mais efetiva rota química de reciclagem.

## 7 – Referências Bibliográficas

ALIMENA, L. A. M., Estudo comparativo do coeficiente de condutividade térmica de espuma rígida de poliuretano obtida por reciclagem mecânica e química. Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2009.

ALLCOCK, H.R.; LAMPE, F.W.; MARK, J. E. . **Contemporary Polymer Chemistry**, 3rd ed., Pearson, Upper Saddle River, 2003.

BARKER, J. W.; HOLDSWORTH, J. B. **The Mechanism of Aromatic Side chain Reactions with Special Reference to the Polar Effects of Substituents**. Part XIII. J. Chem. Soc., 713-726. 1947

BENES, H., ROSNER, J., HOLLER, P., SYNKOVA, H., KOTEK, J., HORAK, Z., **Glycolysis of flexible polyurethane foam in recycling of car seats.** Polym. Adv. Technol;18: 149 – 156. 2007.

BIEDERMANN A., KUDOKE C., MERTEN A., MINOGUE E., ROTERMUND U., EBERT H. P., HEINEMANN U., FRICKE J. and SEIFERT H., **Analysis of Heat Transfer Mechanisms in Polyurethane Rigid Foam**. Journal of Cellular Plastics; 37; 467, 2001.

BOLSONI, E., Estudo do reaproveitamento e reutilização das espumas rígidas de poliuretano pós-consumo. Universidade Federal do Paraná, 2008.

DOW CHEMICAL. Polyurethanes Blue Book, 2002.

FARKAS, A.; STROHM, P. F. Mechanism Of The Amine - Catalyzed Reaction Of Isocyanates With Hydroxyl Compounds; Ind. Eng. Chem. Fund. 4/1, 32-38. 1965.

ISOPA, Feedstock recycling, Fact sheet, 2001a

ISOPA, Energy Recovery, Fact Sheet, 2001b

KOSSAKA, J., **Método de reciclagem de espuma rígida de poliuretano de refrigeradores e congeladores de uso doméstico.** Universidade Federal do Paraná, 2004.

KRAUSS-MAFFEI, **New Developments in Thermoset Recycling and Environmentally Friendly Processing Systems.** Journal of Cellular Plastics; vol. 29, 5: pp. 436-437. 1993.

LIM, H., KIM, S. H. and KIM, B. K., Effects of the hydroxyl value of polyol in rigid polyurethane foams. Polym. Adv. Technol; 19: 1729–1734. 2008

MI, H. S., CHOI, S. J., KIM, J. M., KIM, Y. H., KIM, W. N., LEE, H. S., SUNG, J. Y., Effects of silicone surfactant on the cell size and thermal conductivity of rigid polyurethane foams by environmentally friendly blowing agents. Macromolecular Research; 17: 44-50. 2009

MOLERO C., LUCAS, A., RODRIGUEZ, J. F., **Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by "split-phase" glycolysis: Study on the influence of reaction parameters.** Polymer Degradation and Stability 93. 353 – 361. 2008

MOLERO C., LUCAS, A., RODRIGUEZ, J. F., **Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by "split-phase" glycolysis: Glycol influence.** Polymer Degradation and Stability 91. 221 – 228. 2006a

MOLERO C., LUCAS, A., RODRIGUEZ, J. F, **Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by "split-phase" glycolysis with new catalysts.** Polymer Degradation and Stability 91. 894 – 901. 2006b

MOLERO C., LUCAS, A., RODRIGUEZ, J. F, ROMERO, F., **Glycolysis of flexible polyurethanes wastes using stannous octoate as the catalyst.** J Mater Cycles Waste Manag. 11:130 – 132. 2009

MONTGOMERY, C. D., Design and analysis of experiments, 37 – 40. 2001

MURAI M., SANOU M., FUJIMOTO T. and BABA F., **Glycolysis of Rigid Polyurethane Foam unde Various Reaction Conditions.** Journal of Cellular Plastics; 39; 15. 2003 MUMFORD N. A., CHATFIELD D. A. and EINHORN I. N., **Component Analysis of Rigid Polyurethane Foams**, Fire Research, 107 – 117. 1977/78

NIKJE, M. M. A, NIKRAH, M., Glycerin as new glycolysing agent for chemical recycling of cold cure polyurethane foam wastes in "split-phase" condition. Polymer Bulletin 58, 411 – 423. 2007

NIKJE, M. M. A., NIKRAH, M. and MOHAMMADI, F. H. A., Microwave-assisted Polyurethane Bond Cleavage via Hydroglycolysis Process at Atmospheric Pressure. Journal of Cellular Plastics; 44 ; 367. 2008

OERTEL, G., Polyurethane Handbook, Hanser Publishers, 1985.

PARNEL, S., MIN, K., CAKMAK, M., Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy. Polymer 44, 5137 – 5144. 2003.

SAKSENA, M. P. and SAXENA, S. C., **Thermal conductivity of polyatomic gas mixtures and Wassiljewa form**. Applied Scientific Research. Volume 17, Numbers 4-5, 326-330, 2007.

SHIMADZU DO BRASIL, 2007. Disponivel em: <u>http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/biotech/maldi-teoria.aspx</u>. Acesso em: 20/01/2011.

STONE, H., LICHVAR, S., SWEET, F., Commercial Potential for Recycling of Finely Ground Foam in Flexible Polyurethane Foam: A Project of the Polyurethane Recycle and Recovery Council — Journal of Cellular Plastics; vol. 33, 4: pp. 330-371. 1997

THIRUMAL, M., KHASTGIR, D., Nikhil, K. S., MANJUNATH, B. S., NAIK, Y. P., **Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam**, Journal of Applied Polymer Science.; 108: 1810–1817. 2008

VALENCIA L. B., ROGAUME T., GUILLAUME E., REIN G., TORERO J. L., Analysis of principal gas products during combustion of polyether polyurethane foam at different irradiance levels, Fire Safety Journal 44, 933–940. 2009

VDI WARMEATLAS, VDI Verlag 4, Düsseldorf, Germany, 3763. 1984.

WALMSLEY, G. D. The Production Chemist and Flexible Urethane Foam Technology; J. Cell. Plast. 1/1, 97-100. 1965.

WARMER BULLETIN, 2007. Disponivel em: <u>http://www.isrcer.org/detalle\_warmer.asp?id\_warmer=24&id\_cat=240</u>. Acesso em 10/12/2010

ZIA, K. M., BHATTI, H. N., BHATTI I. A., **Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review.** Reactive & Functional Polymers 67. 675–692. 2007