UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação
MESTRADO PROFISSIONAL
TECNOLOGIA EM QUÍMICA E BIOQUÍMICA

SAYMON ALEX SILVA LICCIARDI

**RECICLAGEM DE POLIURETANOS RÍGIDOS ATRAVÉS DA
GLICÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E SEUS IMPACTOS NA
REAPLICAÇÃO E PROPRIEDADES DE ESPUMAS RECICLADAS**

Versão corrigida da dissertação conforme resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

SÃO PAULO
Data do depósito na SPG:
28/05/2019

SAYMON ALEX SILVA LICCIARDI

**RECICLAGEM DE POLIURETANOS RÍGIDOS ATRAVÉS DA
GLICÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E SEUS IMPACTOS NA
REAPLICAÇÃO E PROPRIEDADES DE ESPUMAS RECICLADAS**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
a obtenção do Título de Mestre em Ciências
no Programa de Mestrado Profissional em
Tecnologia em Química e Bioquímica.*

Orientador: Prof. Dr. Alcindo A. Dos Santos

São Paulo

2019

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.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

L698r Licciardi, Saymon Alex Silva
 RECICLAGEM DE POLIURETANOS RÍGIDOS ATRAVÉS DA
 GLICÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E SEUS IMPACTOS
 NA REAPLICAÇÃO E PROPRIEDADES DE ESPUMAS RECICLADAS
 / Saymon Alex Silva Licciardi. - São Paulo, 2019.
 132 p.

Mestrado Profissional - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: dos Santos, Alcindo Aparecido

1. Poliuretanos. 2. Glicólise. 3. Micro-ondas. 4.
Espumas rígidas. 5. Reciclagem. I. T. II. dos
Santos, Alcindo Aparecido, orientador.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de aproveitar esta oportunidade para agradecer a todos que desempenharam um papel importante ao longo da minha vida e que contribuíram na minha formação pessoal e profissional, sem estas pessoas eu jamais teria chegado até aqui.

Quero agradecer aos meus pais, Ana Maria Silva Licciardi e Antonio Angelo Licciardi Jr., por terem me provido sempre com o melhor, dentro de suas possibilidades, por terem me incentivado em meu desenvolvimento intelectual, viabilizando minha dedicação integral aos estudos e permitido que eu me desenvolvesse dentro das minhas aptidões. Sem seu amor, apoio e dedicação eu nada seria.

Agradeço ao Professor Eduardo Fernandes Basilio pelas excelentes aulas de química no ensino médio, por trabalhar para desenvolver o interesse dos alunos pela ciência e por toda a dedicação exemplar mesmo frente a todas as dificuldades encontradas no sistema público de educação básica. Sem dúvida, o amor e interesse demonstrados pela química foram fatores chave que me levaram a consolidar a vontade de prosseguir pelos caminhos da ciência.

Gostaria de agradecer meus caros companheiros acadêmicos, Mariana da Cunha Mantovani, Victor Mello Gonzalez, Luan Vinicius Scheid da Silva e Gabriel Cervoni Ferreira, por dividirem comigo o período de fortes emoções que é a graduação, por me suportarem nas minhas áreas de dificuldade e por me permitirem auxiliar em minhas áreas de afinidade. No final, deu tudo certo e, hoje, somos todos, com muito orgulho, químicos!

Agradeço aos meus inestimáveis, Tauan Negrucci Dragone, por tornar todo o período universitário uma experiência mais agitada e fazer com que a nossa graduação se tornasse uma fase inesquecível e Beatriz Gangale Muratori pela amizade tão importante e incondicional, sendo o meu porto-seguro durante os períodos turbulentos da vida.

Ao Professor Etelvino José Henriques Bechara por me iniciar na pesquisa acadêmica e me permitir trabalhar com um projeto de alta complexidade, contribuindo para meu desenvolvimento técnico e científico além de me tornar um aluno mais independente e proativo. Agradeço, também, ao Dr. Julio Massari Filho por todo o suporte e paciência durante essa fase de aprendizado.

Agradeço à Dow e aos meus líderes ao longo destes anos, Abel de Oliveira e Fábio Zanetti, por permitirem e viabilizarem a minha participação em um programa de pós-graduação e, também, agradeço ao Vinicius Serves por dar continuidade a este suporte, sendo, além de um líder, um professor, um *coach* e um guia a quem recorrer em momentos de dificuldade.

Um enorme agradecimento a Leonardo Tavares Moura, por ter me apresentado o universo incrível dos poliuretanos e ter me ensinado a trabalhar com suas aplicações, além de ser um grande amigo com quem se pode contar em todos os momentos. Gostaria de agradecer, também, a Pedro Castro Gomes, Reginaldo Duarte e Reinaldo Alves por fazerem parte desse período de aprendizagem e tornarem o laboratório de poliuretanos da Dow a minha segunda casa. Reservo um agradecimento especial para Rafael Tavares dos Santos por toda a paciência e suporte ao longo do desenvolvimento deste trabalho, sem sua ajuda eu provavelmente estaria triturando espumas rígidas até a presente data.

Gostaria de agradecer ao Professor Alcindo Aparecido dos Santos por me acolher em seu laboratório, sendo extremamente compreensível e me suportando ao longo destes 4 anos, dando me a liberdade para ser o dono deste trabalho e depositando sua confiança em minhas decisões e planejamentos, esta autonomia foi de extrema importância para o meu desenvolvimento crítico, científico e analítico. Agradeço, também, ao ilustre Marcos Archilha por toda sua simpatia, entusiasmo e ajuda na montagem do reator de micro-ondas e análises de RMN.

Agradeço aos meus grandes amigos corporativos, Paulo Altoé, por todas as nossas conversas e discussões acerca dos poliuretanos rígidos e sua reciclagem, além do suporte, incentivo e interesse neste trabalho, e Thiago do Carmo Rufino, por ser um ouvinte crítico em relação aos resultados e dados obtidos, além da ajuda e ensinamentos com a química de polímeros e *softwares* para o desenvolvimento de trabalhos acadêmicos.

Reservo para o final o meu agradecimento à minha companheira de vida, Jennyfer Sant'Anna de Bejar Fiorilo, que testemunhou toda a história e desenvolvimento deste trabalho desde o primeiro dia. Agradeço por sua paciência, companhia e carinho e por ser meu refúgio de paz em meio à toda agitação da vida cotidiana.

Obrigado!

RESUMO

Licciardi, S. A. S. **Reciclagem de poliuretanos rígidos através da glicólise assistida por micro-ondas e seus impactos na reaplicação e propriedades de espumas recicladas**. 2019. 110p. Dissertação – Programa de Mestrado Profissional Tecnologia em Química e Bioquímica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O presente trabalho tem como intuito o estudo da reciclagem química de espumas rígidas de poliuretano através do processo de glicólise em um reator de micro-ondas utilizando o dietilenoglicol como agente decompositor, além de avaliar as propriedades de reaplicação e desempenho mecânico da espuma reciclada frente a uma espuma padrão de mercado. Uma fase de estudos preliminares foi estabelecida para avaliação comparativa entre catalisadores, considerando no estudo o hidróxido de sódio, o dilaurato de dibutil estanho e a dietanolamina, onde o hidróxido de sódio se mostrou como sendo o catalisador mais interessante para o escopo do trabalho. Para estudo das melhores condições reacionais, foi elaborado um desenho de experimentos avaliando as faixas ótimas para temperatura e concentração de catalisador utilizados no processo da glicólise onde foi constatada a temperatura de 230 °C e concentração de catalisador de 0,68% como valores mais adequados para a reciclagem. Os produtos da glicólise foram analisados quanto ao seu espectro no infravermelho e ressonância magnética nuclear de carbono-13, além de serem avaliados em relação ao seu número de hidroxila, basicidade e viscosidade. O conteúdo de polióis base de uma formulação de espuma rígida foi substituído por diferentes porcentagens de poliálcool reciclado sua reatividade e propriedades mecânicas como resistência à compressão e estabilidade dimensional foram analisados apontando um bom desempenho para os padrões de reatividade e propriedades mecânicas em uma substituição de até 40% dos polióis virgens pelo reciclado.

Palavras-chave: Poliuretanos, Espumas rígidas, Reciclagem, Glicólise, Micro-ondas.

ABSTRACT

Licciardi, S. A. S. **Microwave assisted glycolysis of rigid polyurethanes and its impacts on reapplication and properties of the recycled foams.** 2019. 110p. Master's Thesis – Professional Graduate Program in Chemistry and Biochemistry Technology. Chemistry Institute, São Paulo University, São Paulo.

The present work has studied the chemical recycling of polyurethane rigid foams through microwave assisted glycolysis process using the diethyleneglycol as decomposing agent, and evaluating the reapplication and performance of the recycled foams in comparison to a market standard rigid foam. A preliminary study was set up to evaluate and compare the performance of catalysts such as sodium hydroxide, dibutyltin dilaurate and diethanolamine, where the sodium hydroxide presented the best overall performance. A design of experiments was performed in order to evaluate the optimum values of the processing temperature and catalyst concentration, which resulted in 230 °C and 0,68% as the optimum conditions to temperature and catalyst concentration, respectively. The glycolysis products were analyzed via infrared spectroscopy and carbon-13 nuclear magnetic resonance and were also evaluated regarding their hydroxyl number, basicity and viscosity. The base polyols from a standard rigid foam formulation were replaced by different amounts of recycled polyol and the reactivity profile as well as the physical properties such as the compression resistance and dimensional stability of the new formulations were measured pointing out a good performance of the reactivity profile and physical properties of the formulations with polyol replacement up to 40%.

Keywords: Polyurethanes, Rigid Foams, Recycling, Glycolysis, Microwave.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Introdução aos poliuretanos	21
1.2	Componentes dos poliuretanos	24
1.2.1	Polióis	24
1.2.2	Isocianatos	26
1.2.3	Extensores de cadeia	28
1.2.4	Catalisadores	30
1.2.5	Surfactantes	31
1.2.6	Água	31
1.2.7	Agentes de expansão auxiliares	32
1.3	Economia Circular	33
1.3.1	A Reciclagem de poliuretanos	34
1.3.2	Reciclagem química em escala industrial	36
1.4	Parâmetros reacionais para glicólise	38
1.4.1	Temperatura	39
1.4.2	Catalisador	41
1.4.3	Glicol	44
1.4.4	Método de aquecimento	45
2	OBJETIVOS	49
2.1	Objetivo geral	49
2.2	Objetivos específicos	49
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	50
3.1	Materiais	50
3.2	Pré-estudo em micro-ondas	50
3.3	Reações em reator de micro-ondas	51
3.4	Análises dos produtos de glicólise	51
3.4.1	Espectroscopia no infravermelho	51
3.4.2	Ressonância magnética nuclear	52
3.4.3	Número de hidroxila	52
3.4.4	Basicidade total	52
3.4.5	Viscosidade	53

3.5	Reaplicação dos produtos reciclados	53
3.6	Avaliação das espumas recicladas	54
3.6.1	Densidade de crescimento livre	54
3.6.2	Microscopia óptica	54
3.6.3	Condutividade térmica	54
3.6.4	Resistência à Compressão	55
3.6.5	Estabilidade dimensional das espumas recicladas	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1	Estudo preliminar	56
4.1.1	Reações preliminares	56
4.1.2	Reaplicação e avaliações preliminares	64
4.2	Desenho de experimentos e glicólise	69
4.2.1	Análises de qualidade dos produtos da glicólise	76
4.2.2	Ressonância magnética nuclear de carbono-13	80
4.2.3	Reações de glicólise para reaplicação do poliol reciclado	84
4.3	Formulação e reaplicação dos materiais reciclados	86
4.3.1	Análises de qualidade das formulações recicladas	88
4.3.2	Reaplicação e análise dos perfis de reatividade	91
4.4	Avaliações térmicas e mecânicas das espumas recicladas	100
4.4.1	Densidade e estrutura celular	100
4.4.2	Condutividade térmica	101
4.4.3	Resistência à compressão	103
4.4.4	Estabilidade dimensional das espumas recicladas	104
5	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	106
6	REFERÊNCIAS	108
7	ANEXOS	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação genérica de formação do grupo uretano a partir de um isocianato e um polioliol.....	21
Figura 2: Classificação genérica dos poliuretanos de acordo com seu grau de reticulação e peso molecular dos polióis utilizados.	22
Figura 3: Estruturas do MDI. A) 4,4'-MDI; B) 2,4'-MDI; C) 2,2'-MDI; D) MDI polimérico.	27
Figura 4: Principais reações secundárias do isocianato durante a formação de poliuretanos.....	28
Figura 5: Representação gráfica dos domínios rígidos e macios de um polímero de poliuretano com destaque para a estrutura a nível molecular dos domínios rígidos. Fonte: Adaptado de SONNENSCHNEIN (2015).....	29
Figura 6: Catalisadores comuns na indústria dos poliuretanos.	31
Figura 7: Modelo teórico proposto para a geometria poliédrica das bolhas em uma espuma flexível de poliuretano (Esquerda) e micrografia de uma espuma flexível com aumento de 50x (Direita). Fonte: Adaptado de HERRINGTON (1997).	32
Figura 8: Esquema geral da reação majoritária dos processos de (A) hidrólise, (B) aminólise e (C) glicólise do grupo uretano.	35
Figura 9: Comparação dos espectros de infravermelho de polióis recuperados em diferentes temperaturas. Fonte: MOLERO <i>et al.</i> (2008).....	41
Figura 10: Mecanismo de glicólise catalisado por KOH. Fonte: MURAI <i>et al.</i> (2003).....	43
Figura 11: Mecanismo de glicólise catalisado por DBTDL. Fonte: MURAI <i>et al.</i> (2003).....	43
Figura 12: Tempo de dissolução de uma amostra de poliuretano rígido em diferentes soluções de glicol e KOH 0,2 % em massa a 180 °C.....	44
Figura 13: Comparação dos espectros de infra-vermelho do polioliol virgem (A) e reciclado por micro-ondas (B). Fonte: Adaptado de NIKJE <i>et al.</i> (2007).....	47
Figura 14: Misturas entre PU e DEG nas razões mássicas de (A) 1/1; (B) 1/2; (C) 1/3; (D) 1/4 e (E) 1/10.....	57
Figura 15: Sistema glicolítico antes (à esquerda) e depois (à direita) do aquecimento em micro-ondas comercial por 4 minutos, catalisado com NaOH.	58

Figura 16: Espectros de infravermelho dos produtos da glicólise utilizando diferentes catalisadores em comparação com um polioli virgem. (A) sem catalisador; (B) 1% DEA; (C) 1% NaOH; (D) 1% DBTDL; (E) polioli virgem.....	59
Figura 17: Espectros de infravermelho dos produtos de glicólise analisados nos dias 0, 1, 2, 3 e 7 após a reação. Produtos obtidos através de reações e amostragens independentes.....	61
Figura 18: Espectros de infravermelho dos produtos obtidos através da reação em micro-ondas comercial e reator de micro-ondas. O mesmo sistema glicolítico foi empregado em ambos.	62
Figura 19: Espectros de infravermelho dos produtos obtidos através da glicólise utilizando relações de mistura entre PU/DEG de 1/1 e 1/2 e 1% de NaOH a 230 °C.	63
Figura 20: Espumas rígidas resultantes da aplicação por derramamento dos polióis reciclados com diferentes catalisadores, sendo: (A) Controle; (B) Produto de reciclagem com DBTDL; (C) Produto de reciclagem com NaOH e (D) Produto de reciclagem com DEA.....	66
Figura 21: Corpos de prova após armazenamento a 15 °C durante 3 dias, sendo: (A) controle, (B) produto reciclado com DBTDL, (C) produto reciclado com NaOH e (D) produto reciclado com DEA.....	67
Figura 22: Micrografias das espumas rígidas aplicadas, sendo: (A) controle, (B) produto reciclado com DBTDL, (C) produto reciclado com NaOH e (D) produto reciclado com DEA.	67
Figura 23: Resultados de resistência à 10% de compressão para as espumas aplicadas, sendo: (A) controle, (B) produto reciclado com DBTDL, (C) produto reciclado com NaOH e (D) produto reciclado com DEA.....	68
Figura 24: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do planejamento experimental.	71
Figura 25: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos através do planejamento experimental com detalhe para a região entre 1150 e 1850 cm ⁻¹	71
Figura 26: Produtos de reações (A) primárias e (B) secundárias da glicólise de poliuretanos promovida utilizando DEG como glicol.	73
Figura 27: Superfície de resposta para a área da banda monitorada em 1727 cm ⁻¹ em relação aos níveis de temperatura e concentração de catalisador utilizados nos experimentos de glicólise.	75

Figura 28: Perfil do número de hidroxila dos produtos de glicólise em relação à área da banda monitorada.	77
Figura 29: Perfil da basicidade dos produtos de glicólise em relação à área da banda monitorada.	78
Figura 30: Perfil da basicidade dos produtos de glicólise em relação à concentração de catalisador utilizado.	79
Figura 31: Perfil da viscosidade a 25 °C dos produtos de glicólise em relação à área do pico monitorado.	80
Figura 32: Espectro de RMN ¹³ C (125 MHz, CDCl ₃) do produto de glicólise através do Experimento 6 e suas atribuições.	82
Figura 33: Comparativo entre espectros de RMN ¹³ C (125 MHz, CDCl ₃) para os experimentos 5 (C), 6 (A) e 11 (B).	83
Figura 34: Ponto selecionado na superfície de resposta da desejabilidade para o mínimo simultâneo entre a área do pico monitorado e a basicidade do produto de glicólise.	85
Figura 35: Comparativo entre os espectros de infravermelho de um poliol virgem comercial (preto) e poliol reciclado através da glicólise processada a 230 °C utilizando concentração de 0,68% em massa de NaOH.	86
Figura 36: Aspectos visuais dos polióis formulados: A) Controle; B) R20; C) R40 e D) R60.	88
Figura 37: Tendência do número de hidroxila em relação ao conteúdo de poliol reciclado em formulação.	89
Figura 38: Tendência da basicidade total em relação ao conteúdo de poliol reciclado em formulação.	89
Figura 39: Tendência da viscosidade 25 °C em relação ao conteúdo de poliol reciclado em formulação.	90
Figura 40: Tendência do teor de água em relação ao conteúdo de poliol reciclado em formulação.	91
Figura 41: Tendência dos tempos de creme, gel e pega para as formulações de espumas rígidas frente ao conteúdo de poliol reciclado em formulação.	95
Figura 42: Perfil de crescimento das formulações aplicadas.	96
Figura 43: Perfil de temperatura das formulações aplicadas.	97
Figura 44: Perfil da polarização dielétrica das formulações aplicadas.	98

Figura 45: Reaplicações de espumas rígidas de poliuretano produzidas a partir dos produtos de glicólise. A) Espuma produzida; B) Corte central para avaliação do núcleo das espumas; C) Corte central das espumas aplicadas em FOAMAT®.....	99
Figura 46: Resultados de densidade para as espumas rígidas frente ao conteúdo de polioli reciclado em formulação.	100
Figura 47: Comparação qualitativa entre a estrutura celular das formulações aplicadas.	101
Figura 48: Resultados de condutividade térmica para as espumas rígidas frente ao conteúdo de polioli reciclado em formulação.	102
Figura 49: Resistência à compressão a 10% de deformação das espumas rígidas aplicadas.	103
Figura 50: Corpos de prova das espumas aplicadas após teste de estabilidade dimensional qualitativa.	105
Figura 51: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 1 do planejamento.	113
Figura 52: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 2 do planejamento.	113
Figura 53: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 3 do planejamento.	114
Figura 54: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 4 do planejamento.	114
Figura 55: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 5 do planejamento.	115
Figura 56: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 6 do planejamento.	115
Figura 57: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 7 do planejamento.	116
Figura 58: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 8 do planejamento.	116
Figura 59: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 9 do planejamento.	117
Figura 60: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 10 do planejamento.	117

Figura 61: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 11 do planejamento.	118
Figura 62: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 12 do planejamento.	118
Figura 63: Espectro de infravermelho do poliol base utilizado na formulação das espumas rígidas originais.....	119
Figura 64: Espectro de infravermelho do poliol formulado utilizado na fabricação das espumas originais.	119
Figura 65: Espectro de infravermelho do isocianato polimérico utilizado na fabricação das espumas originais e recicladas.....	120
Figura 66: Espectro de infravermelho da solução de 0,68% NaOH em DEG.	120
Figura 67: Espectro de infravermelho do poliol formulado com 20% de poliol base reciclado.....	121
Figura 68: Perfil da área da banda monitorada dos produtos de glicólise obtidos no planejamento experimental em relação à concentração de catalisador utilizada. ...	121
Figura 69: Perfil do número de hidroxila dos produtos de glicólise obtidos no planejamento experimental em relação à concentração de catalisador utilizada. ...	122
Figura 70: Perfil da viscosidade dos produtos de glicólise obtidos no planejamento experimental em relação à concentração de catalisador utilizada.	122
Figura 71: Perfil da basicidade dos produtos de glicólise obtidos no planejamento experimental em relação à concentração de catalisador utilizada.	123
Figura 72: Perfil da área da banda monitorada dos produtos de glicólise obtidos no planejamento experimental em relação à temperatura utilizada.	123
Figura 73: Perfil do número de hidroxila dos produtos de glicólise obtidos no planejamento experimental em relação à temperatura utilizada.	124
Figura 74: Perfil da viscosidade dos produtos de glicólise obtidos no planejamento experimental em relação à temperatura utilizada.....	124
Figura 75: Perfil da basicidade dos produtos de glicólise obtidos no planejamento experimental em relação à temperatura utilizada.....	125
Figura 76: Espectro de RMN ¹³ C (125 MHz, CDCl ₃) do produto de glicólise do experimento 6 (A) do planejamento.	126
Figura 77: Espectro de RMN ¹³ C (125 MHz, CDCl ₃) do produto de glicólise do experimento 11 (B) do planejamento.	127

Figura 78: Espectro de RMN ¹³ C (125 MHz, CDCl ₃) do produto de glicólise do Experimento 5 (C) do planejamento.	128
Figura 79: Análise estatística da área da banda monitorada dos produtos de glicólise obtidos através do planejamento experimental.	129
Figura 80: Perfil de previsão da área da banda monitorada em relação à temperatura e concentração de catalisador utilizadas no planejamento experimental.	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais iniciadores para fabricação de polióis poliéter.	25
Tabela 2: Principais óxidos de alquilenos utilizados na produção de polióis poliéter. .	26
Tabela 3: Empresas que operam processos de reciclagem química de poliuretanos via glicólise.	38
Tabela 4: Influência da temperatura no processo de glicólise de espuma rígida de poliuretano em solução de DPG e KOH 0,2% em massa. Fonte: MURAI <i>et al.</i> (2003)	39
Tabela 5: Tempo de dissolução em solução de DPG contendo as mesmas concentrações de diferentes catalisadores a 180 °C. Fonte: Adaptado de MURAI <i>et al.</i> (2003).	42
Tabela 6: Propriedades dos glicolizados obtidos a partir da reciclagem de poliuretanos flexíveis utilizando diferentes glicóis a 189 °C. Fonte: MOLERO <i>et al.</i> (2006)	45
Tabela 7: Tempo de dissolução sob aquecimento de micro-ondas de poliuretano em glicerina na presença de NaOH e KOH 0,1% em massa. Fonte: NIKJE <i>et al.</i> (2007)	47
Tabela 8: Tempo de dissolução do sistema glicolítico frente a diferentes catalisadores em concentração de 1% da massa total de sistema.	58
Tabela 9: Composição dos polióis formulados utilizados para testes de reatividade e desempenho.....	65
Tabela 10: Resultados para densidade das espumas aplicadas.....	68
Tabela 11: Correspondência entre os níveis de estudo e os valores dos fatores utilizados.	69
Tabela 12: Planejamento de experimentos realizado para as reações de glicólise de poliuretanos rígidos em reator de micro-ondas.	70
Tabela 13: Resultados do parâmetro de resposta para o planejamento experimental.	74
Tabela 14: Resultados de Número de Hidroxila, Basicidade e Viscosidade para os polióis reciclados.	76
Tabela 15: Resultados empíricos para o produto de glicólise obtido através dos parâmetros selecionados.	85
Tabela 16: Composição dos polióis formulados para reaplicação do poliálcool reciclado através da glicólise.	87

Tabela 17: Resultados para análises de número de hidroxila, basicidade total, viscosidade a 25°C e teor de água para os polióis formulados.	88
Tabela 18: Resultados para os tempos de reatividade para os polióis formulados. ...	93
Tabela 19: Taxas de reatividade relativa do grupo isocianato frente a diferentes espécies químicas. Fonte: SONNENSCHNEIDER (2015).....	93

1 INTRODUÇÃO

1.1 Introdução aos poliuretanos

O poliuretano (PU), anteriormente conhecido como poliocarbamato, é um polímero que possui como principal característica química a presença do uretano (-NH-CO-O-) em suas unidades repetitivas, oriundos da reação de poliadição entre grupos isocianato (-N=C=O) e álcoois polihidroxilados (-OH), genericamente chamado de poliol.¹ Apesar da denominação, a cadeia polimérica dos poliuretanos pode conter em sua composição estruturas de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, ésteres, éteres, amidas, ureias, isocianuratos, alofanatos, biuretos, dentre outros grupos químicos.

Em 1937, Otto Bayer divulgou pela primeira vez tais reações de poliadição entre isocianatos e polióis. Contrariamente às reações previamente estudadas de polimerização e policondensação para formação do grupo uretano, a reação por poliadição na presença de um catalisador pode ser conduzida em condições de pressão e temperatura ambientes, além de não produzir subprodutos, fazendo com que esse se tornasse o método mais difundido para produção industrial dos poliuretanos.² A Figura 1 ilustra a reação de poliadição entre um isocianato e um poliol na qual a adição ocorre entre a ligação dupla C=N do grupo isocianato.³

Figura 1: Reação genérica de formação do grupo uretano a partir de um isocianato e um poliol.

Essa é uma reação que ocorre de maneira concertada, envolvendo a formação de um anel de 4 membros e abstração do próton original da hidroxila pelo nitrogênio do grupo isocianato, possuindo calor de formação na faixa dos -16 a -34 kcal/mol,⁴ sendo, portanto, uma reação exotérmica.

A reação entre um diisocianato e um diol tem como produto uma cadeia linear que apresenta, de forma geral, características flexíveis enquanto a reação entre

isocianatos com mais de dois grupos funcionais, conhecidos como isocianatos poliméricos, e polióis promove a formação de um polímero reticulado no qual as cadeias poliméricas estão covalentemente conectadas por ligações cruzadas.³ A massa molar, a natureza dos constituintes e a densidade de ligações cruzadas atuam diretamente sobre propriedades como rigidez das cadeias, interações intermoleculares estabelecidas no polímero e cristalinidade. Estes fatores influenciam as características do material formado, tornando, desta forma, o poliuretano um material extremamente versátil podendo ser aplicado em diversos tipos de segmentos industriais, como descrito a seguir.

Os poliuretanos podem ser categorizados em 3 grandes grupos de acordo com sua estrutura polimérica, grau de reticulação e estrutura celular, sendo classificados genericamente entre poliuretanos rígidos, flexíveis e elastoméricos.

A Figura 2 ilustra de uma maneira genérica a classificação dos tipos de poliuretano de acordo com o grau de reticulação e o peso molecular dos polióis utilizados em sua fabricação.⁵

Figura 2: Classificação genérica dos poliuretanos de acordo com seu grau de reticulação e peso molecular dos polióis utilizados.

As espumas flexíveis de poliuretano são polímeros termofixos que apresentam uma baixa densidade de segmentos rígidos. São produzidas, em geral, a partir de

diisocianatos e polióis contendo dois ou três grupos hidroxila terminais (dióis e trióis) de alto massa molar. Possuem uma estrutura celular aberta, onde células adjacentes são conectadas, resultando em passagens contínuas ao longo do material, permitindo, assim, um fluxo de ar através da espuma. São amplamente utilizadas na indústria moveleira, na confecção de travesseiros e colchões, além de serem empregadas em larga escala, também, na indústria automobilística para produção de estofados, dentre outras aplicações.

As espumas rígidas apresentam alta densidade de segmentos rígidos em sua estrutura polimérica, sendo produzidas através da reação de isocianatos poliméricos e polióis de baixa massa molar e 3 a 8 hidroxilas terminais. Possuem a estrutura celular fechada, não havendo conexão e passagem de ar entre células adjacentes. Este efeito confere caráter impermeável ao material e faz com que ele seja um excelente isolante térmico, retendo no interior das células gases de baixa condutividade térmica utilizados em sua produção. Este tipo de espuma é empregada na fabricação de painéis estruturais para construção civil, painéis para isolamento térmico de caminhões frigoríficos e, também, utilizado na produção de eletrodomésticos como geladeiras e congeladores.

Os poliuretanos elastoméricos possuem uma ampla gama de propriedades mecânicas, partindo de elastômeros flexíveis e de baixa dureza até elastômeros de elevada rigidez. São formados a partir da reação de misturas entre isocianatos di e multifuncionais e trióis de pesos moleculares intermediários a altos, principalmente. Podem apresentar estruturas porosa microcelulares com células abertas e, também, estruturas completamente sólidas de alta resistência mecânica quando comparadas às espumas flexíveis e rígidas. Por sua versatilidade e variedade de propriedades, os elastômeros são utilizados em diversas indústrias como, por exemplo, para confecção de revestimentos para assoalhos, pisos industriais, telhados, tubulações e construções em geral, na indústria automotiva podem ser utilizados para fabricação de selantes, adesivos e peças técnicas especializadas, na indústria petrolífera são utilizados como revestimento externo para proteção mecânica de tubulações de extração e transporte de petróleo e gás natural, além de serem utilizados para confecção de peças com alta resistência à abrasão, muito utilizadas na indústria de mineração. ^{6, 7, 8, 9}

1.2 Componentes dos poliuretanos

Os poliuretanos são constituídos por complexas formulações que envolvem, majoritariamente, isocianatos e polióis. Apesar de serem utilizados em concentrações baixas, os aditivos são responsáveis por conferir ao polímero final propriedades ajustadas e específicas para cada tipo de aplicação. Dentre os principais aditivos estão os polisiloxanos, aminas, glicóis de baixo peso molecular, fosfatos de alquila e arila, cargas minerais, hidrocarbonetos, hidrofluorolefinas, hidroclorofluorcarbonos hidrofluorcarbonetos e água. As principais categorias dentre os componentes dos poliuretanos são descritas a seguir.

1.2.1 Polióis

Os polióis são compostos oligoméricos di, tri ou polihidroxilados e constituem parte fundamental da produção dos poliuretanos. Dentre as classes de polióis mais utilizadas estão os polióis poliéter, polióis poliéster e polióis vegetais como o óleo de mamona, sendo os polióis poliéter a categoria mais difundida no mercado.⁹

A produção dos polióis poliéter ocorre através da reação de polimerização entre um óxido de alquilenos e um composto polihidroxilado ou poliaminado de baixo peso molecular, chamado de iniciador. Tais iniciadores são responsáveis por determinar o número de hidroxilas terminais do poliál formado, impactando diretamente no grau de reticulação que a cadeia polimérica poderá assumir. A Tabela 1 dispõe os principais iniciadores utilizados na obtenção dos polióis poliéter. A quantidade de hidrogênios ativos, ou seja, hidrogênios ligados a um átomo eletronegativo, presentes em uma molécula, é chamada de “funcionalidade” na química dos poliuretanos.

Os óxidos de alquilenos mais utilizados são os óxidos de etileno (EO), óxidos de propileno (PO) e óxidos de butileno (BO). Suas estruturas estão dispostas na Tabela 2 onde “R1” representa o iniciador utilizado.

Tabela 1: Principais iniciadores para fabricação de polióis poliéter.

Iniciador	Funcionalidade	Estrutura
Água	2
Etilenoglicol	2
1,2-propanodiol	2
Glicerina	3
Etilenodiamina	4
2,4-tolueno diamina	4
Dietilenotriamina	5
Sorbitol	6
Sacarose	8

Tabela 2: Principais óxidos de alquilenos utilizados na produção de polióis poliéter.

Óxido de alquilenos	Nome IUPAC	Estrutura	Padrão de cadeia formada
Óxido de etileno	epóxietano		$R_1-CH_2-CH_2-\left[O-CH_2-CH_2\right]_n-O-CH_2-CH_2-OH$
Óxido de propileno	epóxiopropano		$R_1-CH_2-CH(CH_3)-\left[O-CH_2-CH(CH_3)\right]_n-O-CH_2-CH(CH_3)-OH$
Óxido de butileno	1,2-epóxibutano		$R_1-CH_2-CH(CH_2CH_3)-\left[O-CH_2-CH(CH_2CH_3)\right]_n-O-CH_2-CH(CH_2CH_3)-OH$

A estrutura do óxido de alquilenos utilizado é responsável por conferir diferentes propriedades ao poliálcool formado tais como; I) hidrofiliabilidade, sendo os polióis baseados em EO mais hidrofílicos e os baseados em BO, mais hidrofóbicos; II) reatividade, sendo os polióis baseados em EO mais reativos por conta de apresentarem hidroxilas primárias, enquanto os baseados em PO possuem reatividade intermediária por conta de suas hidroxilas terminais secundárias e os baseados em BO são os menos reativos por conta de suas hidroxilas terminais secundárias mais estericamente impedidas e menor mobilidade relativa de rotação das cadeias; III) grau de empacotamento entre as cadeias poliméricas, no qual os polióis produzidos com EO geram empacotamento otimizado por possuírem cadeias mais lineares e regulares, e os polióis baseados em BO formam estruturas com menor grau de empacotamento, quando comparadas às estruturas baseadas em EO e PO, por apresentarem cadeias laterais maiores.^{5, 9}

1.2.2 Isocianatos

Os isocianatos podem ser classificados em duas grandes categorias, isocianatos alifáticos e isocianatos aromáticos, sendo esta segunda categoria amplamente utilizada na produção de poliuretanos flexíveis, rígidos e elastoméricos por conta de seu menor custo, versatilidade e bom desempenho. Dentre os isocianatos aromáticos, o diisocianato de difenilmetano (MDI) é o mais importante, representando quase 75% de todo volume de isocianatos produzidos e consumidos no mundo.⁹

O processo de produção do MDI envolve a reação da anilina com o formaldeído em meio ácido gerando diaminas como a metilenodianilina (MDA) e poliaminas. Estas diaminas e poliaminas passam, então, pelo processo de fosgenação no qual é formada uma mistura de produtos monoméricos e poliméricos do MDI, chamada de MDI cru. Por fim, através do processo de destilação tais frações são separadas dando origem aos produtos monoméricos (MDI puro) e poliméricos (pMDI). A Figura 3 mostra a estrutura dos isômeros do diisocianato de difenilmetano na forma monomérica e sua estrutura polimérica geral. ^{6, 10}

Durante a formação do poliuretano o isocianato pode participar de reações secundárias com as demais espécies químicas do meio, eventualmente reagindo com outros grupos isocianato, formando dímeros (uretidinadiona) e trímeros (isocianurato), além de reagir com os grupos uretano e uréia do meio, gerando grupos alofanato e biureto respectivamente (Figura 4). ⁵

Figura 3: Estruturas do MDI. A) 4,4'-MDI; B) 2,4'-MDI; C) 2,2'-MDI; D) MDI polimérico.

Figura 4: Principais reações secundárias do isocianato durante a formação de poliuretanos.

1.2.3 Extensores de cadeia

Dióis e diaminas de baixo peso molecular, como o etilenoglicol (EG) são utilizados como co-reagentes na produção dos poliuretanos e são chamados de extensores de cadeia. Sua principal função é participar da formação dos domínios de segmentos rígidos na estrutura polimérica ao reagir com isocianatos, devido ao seu baixo peso molecular, os grupos uretano com os quais o extensor de cadeia reagiu estão em proximidade, sendo capazes de estabelecer ligações de hidrogênio com

outros grupos uretano do polímero, dando origem aos domínios rígidos, além de contribuírem para a formação de interações de Van der Waals.

No caso de possuírem mais de 2 hidrogênios ativos por molécula, o extensor de cadeia passa a ser chamado de agente reticulador, ou “*cross-linker*”, e é responsável por conferir um maior grau de reticulação na cadeia polimérica, tornando-a mais rígida e resistente tanto mecânica quanto termicamente. Os principais extensores de cadeia e agentes reticulantes utilizados para produção de espumas rígidas são a água, o etilenoglicol e a glicerina.^{5, 6, 7, 9} A Figura 5 ilustra a estrutura dos domínios rígidos na estrutura polimérica, evidenciando o estabelecimento de ligações de hidrogênio entre os grupos uretano e a participação do etilenoglicol atuando como extensor de cadeia nesta formação.

Figura 5: Representação gráfica dos domínios rígidos e macios de um polímero de poliuretano com destaque para a estrutura a nível molecular dos domínios rígidos. Fonte: Adaptado de SONNENSCHNEIN (2015).

1.2.4 Catalisadores

A reação entre isocianatos e polióis por si só apresenta uma cinética lenta. Por este motivo faz-se necessário o uso de catalisadores para a produção de poliuretanos. Além de acelerar a reação de formação, os catalisadores também são responsáveis pela seletividade entre as diferentes reações químicas que podem ocorrer de forma simultânea no meio reacional. As aminas terciárias e organometais baseados em estanho recebem destaque dentre os catalisadores e são utilizados tanto na produção de poliuretanos flexíveis quanto rígidos e elastoméricos.⁵

As três reações de maior relevância durante o processo de polimerização são:

I) A reação entre isocianato e água, chamada de reação de sopro, que promove a formação de grupos ureia, liberando calor no meio e, também, gás carbônico que atua como o principal agente de expansão durante o início da espumação. Por este motivo é de grande interesse que a reação de sopro seja a primeira a ocorrer; II) A reação entre isocianato e poliol, chamada de reação de gel, promove a formação dos grupos uretano, promovendo a formação de uma rede polimérica tridimensional capaz de resistir ao fluxo, condição conhecida como “ponto de gel”, a partir do qual a viscosidade começa a tender ao infinito e o meio se torna sólido;¹¹ III) Avanço das reações entre isocianato, poliol e extensor de cadeia, garantindo estabilidade estrutural e cura da superfície do material, além das reações de trimerização entre isocianatos.^{5, 6} A Figura 6 ilustra alguns dos catalisadores mais comuns utilizados na indústria dos poliuretanos.

Figura 6: Catalisadores comuns na indústria dos poliuretanos.

1.2.5 Surfactantes

Os surfactantes utilizados na fabricação dos poliuretanos são baseados em polisiloxanos, sendo formados por estruturas híbridas de siloxanos e poliéter, e responsáveis por; I) Promover a compatibilização dos componentes, uma vez que as formulações são compostas por espécies de diferentes polaridades os polisiloxanos atuam na dispersão dos componentes da formulação para garantir a estabilidade de fases do sistema durante a polimerização; II) Auxiliar a nucleação e estabilidade de bolhas formadas durante o processo de mistura do poliálcool e isocianato; III) Estabilizar o crescimento e coalescência das bolhas ao longo do processo de geração de gás e gelificação do material; IV) Manter a estabilidade celular do sistema durante o processo de cura para garantir a estabilidade dimensional do polímero final. ^{6, 10}

1.2.6 Água

A água é, comumente, o primeiro componente da formulação de poliuretanos a reagir com o isocianato, gerando grupos ureia, calor (que auxilia na ativação da reação

dos demais componentes com o isocianato) e gás carbônico, que se difunde para as bolhas nucleadas promovendo o crescimento da espuma.

As primeiras bolhas são nucleadas durante processos mecânicos de mistura entre o polioli e isocianato. Ao longo da evolução da reação, estas bolhas tem seu volume expandido pela geração interna de gás carbônico, além do início da expansão pelos agentes auxiliares que passam do estado líquido para o sólido devido à exotermia do meio reacional, e se estruturam de maneira tridimensional. Inicialmente, tais bolhas possuem formato esférico, no entanto, esta geometria se altera conforme há o encontro de bolhas adjacentes, formando estruturas denominadas janelas e hastes, nas quais uma fina lâmina de material polimérico as separa. Com o maior empacotamento, ao final do processo de expansão, as bolhas apresentam geometrias poliédricas conforme é ilustrado na Figura 7.¹⁰

Figura 7: Modelo teórico proposto para a geometria poliédrica das bolhas em uma espuma flexível de poliuretano (Esquerda) e micrografia de uma espuma flexível com aumento de 50x (Direita). Fonte: Adaptado de HERRINGTON (1997).

1.2.7 Agentes de expansão auxiliares

Para a produção de espumas de poliuretano são empregados agentes de expansão auxiliares, compostos majoritariamente por hidrocarbonetos halogenados com ponto de ebulição poucos graus acima da temperatura ambiente, também chamados de agentes de expansão física por serem inertes ao meio reacional. Após o início dos processos exotérmicos, estes agentes de expansão passam do estado líquido para o gasoso, difundindo-se pelo meio e participando da expansão das bolhas já nucleadas. Os primeiros agentes de expansão auxiliares eram compostos da classe

dos clorofluorocarbonos (CFC), no entanto estes materiais são prejudiciais à camada de ozônio, além de contribuírem para o efeito estufa. Atualmente são utilizados compostos das classes dos hidroclorofluorocarbon (HCFC), hidrofluorolefinas (HFO) e hidrocarbonetos (HC). ^{6, 10}

1.3 Economia Circular

Em 2 de dezembro de 2015, a Comissão Europeia - Órgão independente que representa e defende os interesses da União Europeia - emitiu um relatório estabelecendo diretrizes e planos de ação para que a indústria europeia assuma compromissos e metas para o estabelecimento da Economia Circular, política na qual produtos, materiais e recursos são mantidos na economia pelo maior tempo possível, além de reduzir a emissão de descartes e rejeitos, fazendo com que os materiais sejam reinseridos na cadeia produtiva de sua indústria de origem. ¹²

Diferentemente da reciclagem trivial, onde um material é reutilizado para a confecção de outros objetos e materiais, não necessariamente semelhantes ao material ou produto original, a Economia Circular visa criar um fluxo constante e contínuo entre produção, consumo, descarte e reutilização dentro de seus próprios nichos industriais, fechando, assim, um círculo econômico para cada determinado material e indústria.

Dentre as diretrizes da Economia Circular podem ser destacadas: I) a redução da geração de descartes e resíduos; II) maximizar os processos de reciclagem e reutilização; III) regular e limitar processos de incineração de materiais não recicláveis; IV) substituir totalmente o emprego de aterros para materiais não recicláveis e resíduos não recuperáveis. ¹³

Em 2016 a Associação Europeia dos Produtores de Diisocianatos e Polióis (ISOPA), emitiu um comunicado se comprometendo com as propostas da Comissão Europeia, sendo os pontos de destaque: I) banimento de aterros de resíduos plásticos para que seja evitada a perda de recursos; II) a reciclagem deve ser ambientalmente e economicamente sustentável como meio de maximizar o valor dos recursos; III) recuperação energética será essencial para o gerenciamento de resíduos não recuperáveis ou de recuperação economicamente insustentável; IV) a reciclagem

química deverá ser suportada e desenvolvida como meio de se atingir a ciclicidade da cadeia produtiva dos poliuretanos.¹⁴

Frente a este novo cenário global, onde se almeja alcançar uma indústria de economia e produção cíclica, a reciclagem dos poliuretanos, a sexta espécie polimérica mais utilizada no mundo¹⁵, se faz de grande relevância e impacto no estabelecimento e continuidade destas novas políticas.

1.3.1 A Reciclagem de poliuretanos

Os métodos de reciclagem de poliuretanos podem ser divididos em três grandes grupos gerais, a reciclagem mecânica, a recuperação de energia e a reciclagem química.

Os processos de reciclagem mecânica envolvem: I) a micronização do poliuretano, podendo ser utilizado como carga para materiais cimentícios ou adesivos; II) a colagem de partículas, no qual poliuretanos flexíveis são picados em pequenos cubos e aglomerados com um adesivo para formação de blocos utilizados como enchimento interno de colchões e almofadas; III) a moldagem por compressão, processo no qual pedaços de poliuretano são moldados sob temperatura e pressão para formação de placas rígidas. De uma maneira geral, a reciclagem mecânica reutiliza o poliuretano sem que haja uma mudança em sua composição, alterando apenas sua apresentação ou forma de aplicação.¹⁶

A recuperação energética consiste na queima controlada do poliuretano, capturando o calor liberado para geração de energia elétrica ou vapor, devido ao alto valor energético gerado durante sua incineração (25 MJ/kg), sendo equiparável à energia liberada pela queima do carvão (29 MJ/kg)¹⁷. Este método é empregado principalmente para resíduos não recicláveis e para redução do volume de resíduos sólidos. Este tipo de reciclagem, apesar de possuir um baixo custo e boa eficiência, tem sua utilização limitada pela necessidade de processos específicos de filtragem e tratamento adequado para que os gases tóxicos gerados na queima do poliuretano não sejam liberados para o meio ambiente¹⁸.

A reciclagem química de poliuretanos consiste no processo de solvólise, também conhecido na indústria como quemólise, baseado na quebra dos grupos uretano por um reagente como a água, aminas e glicóis a altas temperaturas em meio básico gerando oligômeros hidróxi terminados como principais produtos de reação.

Estes oligômeros são, então, utilizados na formulação de novo polióis para reaplicação de espumas recicladas. A Figura 8 ilustra o esquema geral para os processos de hidrólise, aminólise e glicólise.^{19, 20}

Figura 8: Esquema geral da reação majoritária dos processos de (A) hidrólise, (B) aminólise e (C) glicólise do grupo uretano.

Um dos principais processos de hidrólise foi desenvolvido e patenteado pela Ford Motors Co.²¹ no qual o poliuretano é reagido com vapor d'água a altas temperaturas, preferencialmente na faixa de 220 a 275 °C, utilizando uma relação mássica de água/poliuretano de 1/100 e pressão na faixa de 5 a 150 kPa. Este processo resulta nos polióis de origem utilizados na fabricação da espuma de poliuretano, além de gás carbônico e diaminas primárias que são retiradas do meio como um efluente gasoso e podem ser posteriormente reagidas com fosgênio para geração de novos isocianatos. O processo de hidrólise foi estudado por diferentes autores que buscavam melhores condições de processamento. Matuszak *et al.*²² demonstraram que a hidrólise é mais eficiente em meio básico do que em condições ácidas. Gerlock *et al.*¹⁹ descreveram um processo de hidroglicólise conduzido a temperaturas mais baixas, na faixa de 190 a 230 °C, utilizando 1% de dietilenoglicol como aditivo e 1% de NaOH como catalisador sob pressão atmosférica inerte. Mais recentemente, Nikje *et al.*²³ estudaram a possibilidade de se utilizar um reator de micro-ondas para conduzir o processo de hidrólise a 160 °C utilizando, como solvente, misturas de água e glicerina e NaOH como catalisador. Todo o desenvolvimento da hidrólise foi focado na reciclagem de espumas flexíveis de poliuretano e é capaz de

produzir produtos de boa qualidade uma vez que as diaminas formadas no meio reacional são extraídas na fase gasosa durante a própria reação.

A aminólise foi primeiramente descrita por Sheratte em sua patente ²⁴ onde é relatado o método utilizando a dietanolamina, dietilenotriamina e amônia. As reações foram conduzidas sob pressão autógena, catalisadas por NaOH em temperaturas na faixa de 80 a 190 °C. O produto deste processo era, então, reagido com óxidos de alquilenos para gerar uma mistura de polióis que poderiam ser utilizados para a produção de novas espumas. Xue *et al.* ²⁵ reportaram que aminas alifáticas de menor peso molecular aceleram a taxa de decomposição das ligações uretânicas e reduzem a viscosidade dos produtos finais, propriedade que também pode ser reduzida através do aumento da temperatura reacional. De uma maneira geral, os parâmetros necessários para a aminólise são mais brandos quando comparados à hidrólise em termos de pressão e temperatura, gerando como produtos finais os polióis de origem, diaminas alifáticas e aromáticas que podem ser removidas do meio por métodos convencionais de extração.

A glicólise é o processo de reciclagem de poliuretanos mais difundido e estudado, capaz de decompor, de maneira eficiente, poliuretanos flexíveis, rígidos e elastoméricos. ^{26, 27, 28} Este método consiste em sucessivas reações de transesterificação dos grupos uretano da cadeia polimérica utilizando um glicol de baixo peso molecular e auxílio de um catalisador. Com este tipo de processo é possível obter produtos que após métodos de separação simples como a decantação e a extração líquido-líquido podem ser reutilizados sem demais processos de purificação. ²⁹ Este será o processo empregado para as reações de reciclagem do presente trabalho por apresentar maior grau de maturidade tecnológica, condições de temperatura e pressão relativamente brandas, possibilidade de uso de glicóis de baixo custo, como o EG e o DEG, e ser um processo eficiente, quando comparado à hidrólise e aminólise, mesmo na presença de pequenas concentrações de catalisadores. ¹⁸

1.3.2 Reciclagem química em escala industrial

Todos os desenvolvimentos e estudos dos diferentes métodos de reciclagem química de poliuretanos convergem na obtenção de um método tecnicamente eficiente, economicamente viável e que seja aplicável em escala industrial. A técnica

de hidrólise, neste âmbito, ainda se apresenta em desenvolvimento, tendo atingido plantas em escala piloto, porém, sem viabilidade econômica suficiente para assumir uma escala industrial por conta, principalmente, das altas pressões necessárias para que o processo ocorra. O método de aminólise se apresenta ainda em fase de estudo e desenvolvimento laboratorial, não tendo atingido a escala piloto por não haver um processo suficientemente viável do ponto de vista econômico. A glicólise, por outro lado, já atingiu um bom grau de maturação tecnológica e econômica, alcançando a escala industrial e comercial. Diversas empresas já operaram ou operam este tipo de processo ³⁰.

Em um de seus estudos, Simón, *et al.* ³⁰ realizaram um levantamento das empresas, principalmente europeias, que trabalharam com a glicólise de poliuretanos. A Tabela 3 sumariza as empresas discutidas sendo que parte delas encerraram suas atividades de reciclagem por não apresentarem condições economicamente sustentáveis de operação ou por não terem obtido o retorno financeiro estimado, indicando que os processos de glicólise ainda apresentam pontos de desenvolvimento em eficiência econômica e tecnológica. Parte das empresas que obtiveram sucesso na produção e comercialização de polióis reciclados operam sob processos patenteados.

Tabela 3: Empresas que operam processos de reciclagem química de poliuretanos via glicólise.

Empresa	Status de Operação	Comentários
Enichem	Reciclagem Encerrada	Economicamente insustentável
Lymtal International	Reciclagem Encerrada	Economicamente insustentável
Maincoop	Reciclagem Encerrada	Economicamente insustentável
Regra Kunststofftechnik	Reciclagem Encerrada	Economicamente insustentável
Aprithane	Reciclagem Encerrada	Economicamente insustentável
BASF	Fora de Operação	(U.S. Patent: 5.556.889) Operações em conjunto com Philip Env. Services
Pebra	Reciclagem Encerrada	Adquirida pela Magna International, que encerrou as atividades de reciclagem
Philip Env. Services	Fora de Operação	Poliol comercial: PLURACOL® RP1464; Metas financeiras não foram batidas
Troy Polymers	Em Operação	(U.S. Patent: 6.750.260) Processo de propoxilação é realizado ao final da reciclagem. Polióis comerciais: IINFIGREEN® 320 e INFIGREEN® 420
Getzner Werkstoffe	Em Operação	(U.S. Patent: 6.020.386) Processo de operação patenteado pela Bayer. Poliols reciclado consumido internamente
ICI Huntsman	Fora de Operação	(U.S. Patent 5.691.389) Metas financeiras não foram batidas
Rampf Ecosystems	Em Operação	Sucessores da Regra Kunststofftechnik; Reação de 7h; Poliols comercial: RECYPOL®
H&S Anlagentechnik	Em Operação	Opera com misturas de polióis e ácidos carboxílicos; Reação de 6h; Custo de produção do poliols reciclado é 30% mais barato do que a produção de poliols virgem

1.4 Parâmetros reacionais para glicólise

Os estudos sobre a glicólise dos poliuretanos foram iniciados nas décadas de 1950 e 1960 ^{31, 32}, sendo alvo de contínuo interesse nas décadas seguintes ^{19, 26, 33} e amplamente investigadas no século XXI dado interesse crescente em tecnologias verdes, renováveis e sustentáveis. Dentre os principais autores, a partir dos anos 2000, sobre a glicólise de poliuretanos podemos citar os grupos de pesquisa de Datta *et al.* ^{34, 35, 36, 37, 38, 39, 40}, Molero *et al.* ^{41, 42, 43}, Nikje *et al.* ^{23, 29, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51}, ⁵², Simón *et al.* ^{30, 53, 54, 55, 56} que exploraram parâmetros como tipo de glicol utilizado,

tipo e concentração de catalisador, relação de mistura entre poliuretano e glicol e temperatura de reação a fim de otimizar os processos de reciclagem e melhorar a qualidade dos produtos obtidos.

1.4.1 Temperatura

A cadeia polimérica dos poliuretanos é composta por diversas espécies químicas como ureia, biureto, alofanato e uretano, além dos grupos éter, éster e demais funções provindas do poliol utilizado. Sua temperatura de decomposição térmica está na faixa de 120 a 250 °C ⁵⁷, e é profundamente influenciada pelas características físicas do polímero, tais como grau de reticulação, número de ligações de hidrogênio e estrutura cristalina. Estes fatos fazem com que os poliuretanos apresentem uma faixa de temperatura onde parte destes diferentes grupos funcionais são decompostos pelo glicol utilizado.

Em 2003, Murai *et al.*, publicaram um estudo sobre o efeito dos diferentes parâmetros relevantes para o processo de glicólise sobre o tempo de liquefação de diferentes sistemas glicólicos. ⁵⁸ Neste estudo uma amostra de poliuretano rígido foi cortada em cubos com 3 cm de aresta para que fossem submetidos a reações na faixa de temperatura de 170 aos 200 °C em 100 g de solução de dipropileno glicol (DPG) com 0,2% em massa de KOH. Foi concluído que, nas condições do estudo, cada incremento de 10 °C na temperatura era responsável por reduzir pela metade o tempo necessário para a dissolução do cubo de poliuretano. Os resultados reportados por Murai *et al.* estão dispostos na Tabela 4. Estes dados evidenciam a importante influência da temperatura sobre a cinética da glicólise quando os demais parâmetros são mantidos constantes.

Tabela 4: Influência da temperatura no processo de glicólise de espuma rígida de poliuretano em solução de DPG e KOH 0,2% em massa. Fonte: MURAI *et al.* (2003)

Temperatura da glicólise (°C)	Tempo de Dissolução (min)
170	44,5
180	19
190	10
200	4,75

Nikje *et al.* ⁴⁵ realizaram um estudo em uma faixa mais ampla de temperatura (150 – 220 °C) promovendo a glicólise de uma espuma de poliuretano de pele integral utilizando uma solução de etilenoglicol, dietanolamina 5% em massa e NaOH 1% em massa. A reação foi conduzida em um balão de fundo redondo com agitação mecânica a 700 rpm onde um cubo de 3 cm³ de poliuretano foi mergulhado em 10 g de solução de glicol. Os resultados mostraram que a glicólise abaixo de 180 °C apresenta pouca ou nenhuma eficiência, uma vez que os cubos de poliuretano não se dissolveram nestas temperaturas. Por outro lado, as reações conduzidas acima dos 210 °C apresentaram uma perda de massa do glicol devido a sua evaporação, prejudicando, também, a eficiência da glicólise. Nikje *et al.* estabeleceram que, para as condições do estudo, a faixa ótima de temperatura seria de 200 a 205 °C.

Além de promover a evaporação do glicol utilizado, altas temperaturas também são responsáveis pela maior formação de produtos secundários da reação da glicólise, sendo estes, principalmente aminas primárias alifáticas e aromáticas, consideradas contaminantes do produto final. Por estes motivos, se faz necessário o estabelecimento de faixas ótimas de temperatura para os sistemas adotados. Molero *et al.* ⁴² demonstraram esse fenômeno através da glicólise em um processo conduzido com dietilenoglicol e octanoato de potássio como catalisador acompanhando os espectros de infravermelho dos produtos reciclados na faixa de 175 a 195 °C (Figura 9). Conforme o aumento de temperatura do meio reacional foi notado um aumento na intensidade da banda em 1625 cm⁻¹, atribuída às vibrações de deformação dos grupos –NH₂, relacionada à formação de aminas primárias no meio.

Figura 9: Comparação dos espectros de infravermelho de polióis recuperados em diferentes temperaturas. Fonte: MOLERO *et al.* (2008)

1.4.2 Catalisador

Uma série de catalisadores foi estudada para a glicólise com o intuito de se obter uma reação rápida nas menores temperaturas possíveis, evitando, assim, a formação de produtos secundários e melhorando a qualidade do produto obtido. Dentre os catalisadores estudados estão os hidróxidos e alcanolaminas, além de catalisadores organometálicos baseados principalmente em estanho ^{41, 42, 44, 58, 59}.

Em suas investigações, Murai *et al.* ⁵⁸ compararam o desempenho de hidróxidos e catalisadores organometálicos. A Tabela 5 dispõe os catalisadores avaliados em uma concentração mássica de 0,2%, e concentração de 0,0036 mol/100 g de glicol, dissolvidos em dipropilenoglicol. A glicólise foi conduzida a 180 °C.

Tabela 5: Tempo de dissolução em solução de DPG contendo as mesmas concentrações de diferentes catalisadores a 180 °C. Fonte: Adaptado de MURAI *et al.* (2003).

Catalisador	Tempo de dissolução utilizando uma concentração mássica de 0,2% em DPG (min)	Tempo de dissolução utilizando uma concentração de 0,0036 mol/ 100 g de DPG (min)
Hidróxido de Sódio	17	23
Hidróxido de Potássio	19	19
Acetato de Sódio	83	53
Acetato de Potássio	98	65
Dilaurato de Dibutil Estanho	52	14
Octanoato de Estanho	165	143
Tetrabutóxido de Titânio (IV)	104	45
Sem catalisador	339	339

Os autores chegaram à conclusão de que o hidróxido de sódio é o catalisador mais eficiente quando levada em conta uma relação mássica de concentração. Em contrapartida, quando se considera uma concentração molar, o dilaurato de dibutil estanho (DBTDL) resulta em um menor tempo de reação. Esta tendência pode ser explicada pelos diferentes mecanismos da glicólise para cada tipo de catalisador. Catalisadores metálicos atuam através da formação de um complexo de coordenação, este complexo é constituído pelo catalisador metálico, pelo grupo uretano e pelo glicol utilizado, dependendo, portanto, da concentração do catalisador e de grupos uretano em excesso de glicol. Já o mecanismo catalisado por um hidróxido ocorre através do ataque nucleofílico de um alcóxido formado ao grupo uretano, dependendo, dessa forma, apenas da concentração do hidróxido em excesso de glicol, fazendo com que a catálise por hidróxidos tenha um efeito mais pronunciado do que catalisadores metálicos. A Figura 10 ilustra o mecanismo da glicólise catalisada por KOH e a Figura 11 mostra a catálise pelo DBTDL. ⁵⁸

Figura 10: Mecanismo de glicólise catalisado por KOH. Fonte: MURAI *et al.* (2003)

Figura 11: Mecanismo de glicólise catalisado por DBTDL. Fonte: MURAI *et al.* (2003)

1.4.3 Glicol

Continuando as investigações, Murai *et al.*⁵⁸ também estudaram a influência do glicol utilizado no processo de reciclagem. O catalisador utilizado foi o KOH em concentração mássica de 0,2 % e a temperatura das reações foi padronizada em 180 °C. A Figura 12 mostra o tempo de dissolução de uma amostra de poliuretano rígido nos glicóis avaliados. Foi avaliada uma série homóloga de etilenoglicóis e propilenoglicóis de pesos moleculares crescentes. Entre os etilenoglicóis testados, o tetraetilenoglicol, de peso molecular 194 g/mol, apresentou o tempo mais rápido de dissolução enquanto na série dos propilenoglicóis o dipropilenoglicol, de peso molecular 134 g/mol, obteve o melhor resultado.

Figura 12: Tempo de dissolução de uma amostra de poliuretano rígido em diferentes soluções de glicol e KOH 0,2 % em massa a 180 °C.

Os resultados mostram que o processo da glicólise não envolve apenas a reação de transesterificação do grupo uretano, mas também processos de solvatação do poliuretano na solução de glicol. Esse fenômeno está relacionado tanto com a reatividade do glicol utilizado quanto com sua lipofilicidade. A tendência das séries indica que há um ponto ótimo para o peso molecular do glicol utilizado relacionado ao seu poder de solvatação das cadeias poliméricas do poliuretano.

Molero *et al.* ⁴¹ estudaram a glicólise de poliuretanos flexíveis utilizando etilenoglicol (EG), dietilenoglicol (DEG), propilenoglicol (PG) e dipropilenoglicol (DPG). Comumente a reciclagem de poliuretanos flexíveis resulta em um produto que apresenta separação em duas fases por conta da diferença de densidade e polaridade entre as espécies no meio, sendo a fase superior o polioli reciclado de alto peso molecular e a fase inferior composta por produtos secundários além do excesso de glicol. ^{28, 60} Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 6 e mostram que o tipo de glicol pode influenciar a separação de fases devido à sua polaridade. Neste estudo a glicólise conduzida com dipropilenoglicol, que apresenta o perfil mais apolar dentre os glicóis estudados, resultou na formação de um produto com uma única fase, mostrando que a escolha do glicol se faz fundamental para o processo de glicólise, especialmente para a reciclagem de poliuretanos flexíveis.

Tabela 6: Propriedades dos glicolisatos obtidos a partir da reciclagem de poliuretanos flexíveis utilizando diferentes glicóis a 189 °C. Fonte: MOLERO *et al.* (2006)

Glicol	Viscosidade (cP)	Acidez (mgKOH/g)	Água (% em massa)	Número de OH (mg KOH/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*	346	0,173	0,51	-	-

*Produto em fase única

1.4.4 Método de aquecimento

O método de aquecimento se tornou um importante parâmetro para as reações de glicólise uma vez que foi introduzido na área o uso de reatores de micro-ondas. ⁴⁷

Em um reator convencional se faz uso de uma manta térmica, banho de óleo ou chapas de aquecimento, neste tipo de metodologia é comum a utilização de um sistema de refluxo no qual a temperatura da reação é controlada pelo ponto de ebulição do solvente utilizado. Este tipo de aquecimento se baseia na difusão de calor para o meio a partir das paredes do reator e depende da formação de correntes de convecção e da condutividade térmica dos materiais envolvidos. Este sistema apresenta uma grande ineficiência em termos energéticos uma vez em que a taxa de

conversão energética tende a ser baixa, na ordem de 30% de conversão, e há grande dissipação de calor para o ambiente, além de contribuir para a formação de produtos de reações secundárias uma vez em que o material em contato com as paredes do reator sofre uma maior taxa de aquecimento, formando os chamados “pontos de calor”.⁶¹

O aquecimento por micro-ondas também é conhecido como aquecimento dielétrico e é uma forma eficiente de aquecimento pela interação direta das micro-ondas com as moléculas do meio reacional através de dois mecanismos, a condução iônica e a polarização de dipolo. No mecanismo de condução iônica a energia eletromagnética é transformada em calor através da fricção entre íons dissolvidos ao migrarem pelo meio reacional, induzidos pelo campo eletromagnético aplicado. Alguns fatores influenciam este processo de transformação energética, dentre eles: I) A perda dielétrica, que representa a eficiência na qual uma molécula ou íon converte energia eletromagnética em calor; II) A constante dielétrica, propriedade intrínseca das substâncias e está relacionada com a sua polaridade; III) O fator de dissipação indica a capacidade de uma determinada amostra em transformar a radiação eletromagnética em calor e é calculada pela razão entre a perda dielétrica e a constante dielétrica de um material. O segundo mecanismo, a polarização de dipolo, está relacionado com o alinhamento de moléculas polares ao campo eletromagnético aplicado, uma vez removido, estas moléculas retornam ao seu estado original e a energia absorvida é dissipada na forma de calor.⁶²

A utilização de micro-ondas para o aquecimento das reações de glicólise foi introduzida e amplamente estudada por Nikje *et al.*.^{46, 47, 48, 50, 51, 52} Esta fonte alternativa de aquecimento promove maiores taxas de reação por conta de uma transferência de calor mais eficiente, reduzindo em até 30 vezes o tempo de dissolução do poliuretano, além de diminuir o consumo de energia elétrica do processo, apresentando uma taxa de conversão energética acima de 85%. A Tabela 7 compara os tempos de reação obtidos por aquecimento em micro-ondas utilizando glicerina, NaOH e KOH 0,1% em massa.

Tabela 7: Tempo de dissolução sob aquecimento de micro-ondas de poliuretano em glicerina na presença de NaOH e KOH 0,1% em massa. Fonte: NIKJE *et al.* (2007)

Temperatura (°C)	Tempo de Dissolução (s)	
	KOH	NaOH
160	110	93
180	92	81
200	78	79
220	67	65

A Figura 13 compara os espectros de infravermelho de um polioli virgem e um reciclado através da glicólise em micro-ondas. São encontradas poucas diferenças entre os espectros do polioli virgem e o reciclado através do método de glicólise em duas fases. É notado um aumento na área da banda em 3482 cm^{-1} sendo atribuído aos estiramentos de grupos hidroxila terminais da glicerina residual na solução de polioli reciclado. Há também, a presença de novas bandas em 1617 e 1516 cm^{-1} , relacionadas às vibrações de amins primárias e aromáticas contaminantes ⁴⁸. Os estudos conduzidos por Nikje *et al.* evidenciam que o aquecimento por micro-ondas apresenta potenciais benefícios para o processo de glicólise em pontos como maior rapidez de reação, boa qualidade dos produtos finais, além da melhor eficiência energética quando comparado à métodos de aquecimento convencionais.

Figura 13: Comparação dos espectros de infra-vermelho do polioli virgem (A) e reciclado por micro-ondas (B). Fonte: Adaptado de NIKJE *et al.* (2007).

Os parâmetros e resultados dos estudos aqui apresentados foram utilizados como base para o desenvolvimento da metodologia analítica empregada neste trabalho. Uma fase de pré-estudo foi estabelecida com a finalidade de avaliar tais parâmetros e determinar as faixas de estudo que foram empregadas nas etapas seguintes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da glicólise de espumas rígidas de poliuretano em reator de micro-ondas e a reaplicação dos produtos obtidos, além da comparação do perfil de reatividade e propriedades finais das espumas recicladas com uma espuma padrão de mercado.

2.2 Objetivos específicos

Utilizar um reator de micro-ondas para promover a glicólise de espumas rígidas de poliuretano;

Definir, através de um planejamento experimental, as melhores condições reacionais compreendidas no universo estudado visando a obtenção de um produto isento de partículas sólidas, de baixa viscosidade e apto para ser reutilizado em novas formulações de espumas rígidas de poliuretano;

Reaplicar o produto obtido na glicólise sem que houvesse tratamento ou purificação do material reciclado e avaliar os impactos exercidos no perfil de reatividade e nas propriedades mecânicas das espumas rígidas recicladas.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Materiais

Todos os reagentes e materiais utilizados ao longo do estudo da glicólise e aplicação do material reciclado foram utilizados sem tratamento prévio e estão sendo listados a seguir;

Espuma rígida de poliuretano comercial, fabricada pela Dow. Este material é o produto da reação entre um isocianato baseado em diisocianato de difenilmetano polimérico e um polioli formulado composto por polióis poliéter, extensores de cadeia, catalisadores, surfactantes, agente de expansão do tipo HCFC e água;

Dietilenoglicol industrial, fabricado pela Dow, utilizado no processo de glicólise como agente de transesterificação;

Hidróxido de sódio em lentilhas, fabricado pela Quimesp Química, dilaurato de dibutil estanho, fabricado pela Air Products e dietanolamina, fabricado pela Dow, foram utilizados como catalisadores durante o estudo do processo de glicólise.

Para a avaliação da reaplicação do material reciclado foi utilizado o Diisocianato de difenilmetano polimérico, fabricado pela Dow, de funcionalidade média 2,7 e número de NCO livre médio de 31,5%.

3.2 Pré-estudo em micro-ondas

As avaliações preliminares para estudo dos parâmetros da glicólise foram conduzidas em um micro-ondas comercial *MenuMaster Modelo MCS10TSB* com potência máxima de saída de 1000 W.

A espuma rígida de poliuretano foi previamente triturada através de um liquidificador comercial até a formação de flocos finos. Estes flocos foram misturados, com o auxílio de uma espátula, com uma solução de 1% de catalisador, sendo estes o dilaurato de dibutil estanho, a dietanolamina e o hidróxido de sódio, em dietilenoglicol, formando um sistema contendo 2,97 g de flocos de PU, 5,94 g de dietilenoglicol e 0,09 g de catalisador que eram, então, colocados em um béquer de 100 mL e levados ao forno de micro-ondas com potência ajustada para 70% da capacidade total até que todo o sistema fosse liquefeito por completo. O tempo de

reação era registrado e o sistema retirado do micro-ondas, resfriado em temperatura ambiente e transferido para um frasco de armazenamento.

3.3 Reações em reator de micro-ondas

Foi utilizado um reator *CEM MARS 5® Digestion Oven* com potência máxima de 1600 W, equipado com sensor térmico capaz de monitorar temperaturas na faixa dos 0 a 330 °C.

Nesta etapa, foram utilizados 40 g de PU triturado e 80 g de solução de dietilenoglicol com 3 diferentes níveis de NaOH, 0,24 g, 1,20 g e 2,16 g, representando, desta forma, 0,2%, 1,0% e 1,8% em massa do sistema total.

Os sistemas foram misturados mecanicamente com uma espátula e colocadas em um balão de fundo redondo com capacidade de 3 L e duas bocas; em uma das bocas foi conectado o sensor de temperatura por imersão e à outra boca foi conectada a uma mangueira de saída do reator. As reações foram conduzidas com agitação magnética em pressão atmosférica e sistema aberto sendo empregado 3 diferentes níveis de temperatura para os estudos, 190 °C, 210 °C e 230 °C.

Os sistemas glicólicos foram compostos por 40 g de PU triturado e 80 g de solução de DEG contendo 3 níveis diferentes de NaOH, sendo processados em reator de micro-ondas contando com potência de saída ajustada para 800 W. Foi estabelecida uma rampa de aquecimento de 5 minutos até a temperatura proposta, seguidos por outros 5 minutos de reação em temperatura constante. A reação se deu em um balão de fundo redondo de 3 L. Após a reação os produtos na fase líquida foram transferidos para frascos de armazenamento e resfriados à temperatura ambiente.

Entre cada reação o balão foi lavado com cloreto de metileno, água e etanol, e seco em estufa a 70 °C.

3.4 Análises dos produtos de glicólise

3.4.1 Espectroscopia no infravermelho

As análises em infravermelho foram conduzidas em um equipamento *PerkinElmer Spectrum 100 FTIR Spectrometer* equipado com um cristal de seleneto

de zinco (HATR-FTIR) sendo analisada a faixa de número de onda de 700 a 4000 cm^{-1} com resolução de 0,5 cm^{-1} . As amostras foram diretamente depositadas sobre o cristal de seleneto de zinco para as medições e cada análise contou com 14 varreduras.

3.4.2 Ressonância magnética nuclear

As análises de ressonância magnética nuclear de ^{13}C foram realizadas em um espectrômetro *Bruker Avance III 500 MHz* (125 MHz ^{13}C) utilizando CDCl_3 como solvente.

3.4.3 Número de hidroxila

O número de hidroxila foi analisado segundo norma padrão ASTM D4274-11⁶³. Esta análise consiste na acetilação das hidroxilas terminais do analito utilizando anidrido acético. Após a etapa de acetilação foi adicionada água ao meio para que o anidrido acético residual em solução reagisse liberando ácido acético. Em seguida, com um titulador automático *Metrohm, modelo 798 Titroprocessor*, equipado com uma bureta automática de 10 mL e eletrodo *Metrohm, solvotrode 6.0229.100*, foi realizada uma titulação potenciométrica com solução aquosa de KOH. O resultado do teste é expresso em miligramas de KOH consumidos por grama de amostra analisada (mgKOH/g).

3.4.4 Basicidade total

A basicidade total dos produtos reciclados foi analisada de acordo com norma padrão DOWM 101485⁶⁴. Esta análise tem como intuito determinar o teor de espécies básicas no poliol analisado, sendo estas, principalmente compostas por aminas ou bases utilizadas durante a produção do poliol. O método é baseado na adição de metanol ao analito, em seguida, usando um titulador automático *Metrohm modelo 798 Titroprocessor* equipado com uma bureta automática de 10 mL e eletrodo *Metrohm solvotrode 6.0229.100* a amostra é titulada potenciometricamente com solução

aquosa de HCl e o resultado é expresso em miliequivalentes de HCl consumidos por grama de amostra (meqHCl/g).

3.4.5 Viscosidade

A viscosidade dinâmica dos produtos da glicólise e dos produtos formulados foram medidas de acordo com norma padrão ASTM D4878-08 ⁶⁵, utilizando um viscosímetro Brookfield DV II+ equipado com “*spindle*” de número 21 a 25 °C. Os resultados são expressos em cPs.

3.5 Reaplicação dos produtos reciclados

Os produtos de glicólise foram inseridos em uma formulação padrão comercial de espumas rígidas de poliuretano em três níveis, 20%, 40% e 60% de substituição em relação à massa de polióis base utilizada. Esta substituição, portanto, não afetou a concentração dos demais componentes aditivos da formulação, dentre eles, os extensores de cadeia, polióis aditivos, catalisadores, surfactantes e agentes de expansão.

Para monitoramento da reatividade dos sistemas estudados foi utilizado um medidor *Foam Qualification System FOAMAT*® equipado com um sensor *CMD*® para análise do perfil de polarização dielétrica, um sensor *PFT*® para acompanhamento da altura de expansão e um termopar para monitoramento do perfil exotérmico dos sistemas.

Todas as formulações foram aplicadas com relação mássica de mistura entre polioliol formulado e isocianato de 100 partes de polioliol para 140 partes de isocianato, sendo a mistura agitada em misturador mecânico *Ferrari FGC-16-370W* equipado com hélice do tipo turbina a 1700 rpm durante 7 segundos e, então, despejada na câmara do medidor para o acompanhamento do perfil de expansão e cura da espuma, sendo monitorada a temperatura de reação, o perfil de crescimento e a polarização dielétrica do sistema ao longo dos primeiros 6 minutos após a mistura entre os componentes.

Os sistemas foram, também, aplicados em molde aberto de 30 cm x 30 cm x 20 cm para que fosse possível a confecção dos corpos de prova para os testes

mecânicos. Todas as aplicações passaram por um período de 48 horas em temperatura ambiente antes de serem serradas, utilizando uma serra de fita dentada, nas dimensões específicas de cada teste físico que foi realizado, descritos na seção a seguir.

3.6 Avaliação das espumas recicladas

3.6.1 Densidade de crescimento livre

A densidade do centro dos blocos aplicados foi medida utilizando como referência a norma padrão ABNT NBR 11506 MB 1675 ⁶⁶. Foram serrados 3 corpos de prova de dimensões 5 cm x 5 cm x 5 cm do centro de cada bloco aplicado. Os corpos de prova foram pesados em balança semi-analítica e suas dimensões foram medidas com um paquímetro para o cálculo do volume do corpo de prova. A densidade foi calculada através da razão entre a massa do corpo de prova e de seu volume calculado, sendo o resultado expresso em kg/m³.

3.6.2 Microscopia óptica

A estrutura celular das espumas recicladas foi qualitativamente avaliada através de um microscópio óptico *OPTON TIM-18* com aumento de 40x. Os corpos de prova consistiram em lâminas de 2 mm de espessura serrados com uma serra de fita dentada.

3.6.3 Condutividade térmica

A condutividade térmica das espumas recicladas foi analisada de acordo com norma padrão ABNT NBR 12094 MB 3431 ⁶⁷, utilizando um equipamento *LaserComp Heat Flow Meter FOX-220*. Os corpos de prova foram serrados nas dimensões de 20 cm x 20 cm x 2,5 cm e, após o corte, foram ambientados envoltos em papel alumínio durante 24 horas a 20 °C antes de serem testados. Para o teste os corpos de prova foram submetidos a 14 °C na placa superior do equipamento e 34 °C na placa inferior.

3.6.4 Resistência à Compressão

A resistência à compressão das espumas recicladas foi testada utilizando-se como referência a norma padrão ASTM D 1621 ⁶⁸, em um medidor de forças universal *Instron 5900 Series* equipado com uma célula de carga com capacidade de 10 kN. Os corpos de prova foram serrados com dimensões de 10 cm x 10 cm x 2,5 cm e comprimidos em 10% de sua altura inicial a uma velocidade de 100 mm/min.

3.6.5 Estabilidade dimensional das espumas recicladas

A estabilidade dimensional das espumas recicladas foi avaliada qualitativamente através da inspeção visual de corpos de prova de dimensões 5 cm x 5 cm x 5 cm ambientados a 15 °C durante um período de 7 dias. Após este período os corpos de prova foram inspecionados visualmente quanto a um eventual encolhimento aparente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As publicações referentes aos parâmetros de processamento da glicólise fazem-se concluir que dentre os catalisadores previamente analisados, o NaOH e DBTDL são os mais promissores em termos cinéticos, promovendo a dissolução do poliuretano na solução de glicol com as melhores eficiências mássica e molar, respectivamente.⁵⁸ A relação ótima de mistura entre poliuretano e solução de glicol se dá na faixa entre 1/1,5 e 1/2,0⁴² sendo o DEG glicol mais utilizado^{19, 26, 27, 29, 44, 45, 46, 47, 69, 70} e temperaturas na faixa de 180 a 220 °C.^{44, 45} Estes parâmetros foram selecionados e uma etapa de pré-estudo foi estabelecida a fim de verificar o comportamento deste sistema glicolítico frente ao aquecimento por micro-ondas.

No primeiro capítulo desta seção os resultados serão abordados de maneira expositiva a fim de contextualizar a escolha dos parâmetros para o planejamento experimental, maiores detalhes sobre os fenômenos observados e impactos em propriedades químicas e mecânicas serão discutidos nas seções subsequentes.

4.1 Estudo preliminar

4.1.1 Reações preliminares

Para início dos experimentos foi realizada uma série de misturas entre o poliuretano triturado e DEG com o intuito de avaliar o aspecto e estado físico de diferentes razões de mistura. O sistema foi misturado manualmente com bastão de vidro nas relações em massa entre PU/DEG de 1/1; 1/2; 1/3; 1/4 e 1/10. Os resultados mostram que este sistema se apresenta como um sólido pastoso para todas as relações de mistura avaliadas conforme mostrado na Figura 14.

Uma vez que os maiores conteúdos de DEG nas proporções estudadas não são suficientes para que pudesse ser obtida uma mistura na forma líquida, os experimentos foram conduzidos com as razões de mistura comumente utilizadas na literatura,^{41, 42, 71} sendo estas as razões de 1/1 e 1/2.

Figura 14: Misturas entre PU e DEG nas razões mássicas de (A) 1/1; (B) 1/2; (C) 1/3; (D) 1/4 e (E) 1/10.

Um estudo entre os principais catalisadores citados na literatura foi conduzido para que seus desempenhos fossem avaliados comparativamente nas condições empregadas no presente trabalho. Os catalisadores selecionados foram o hidróxido de sódio (NaOH)⁵⁸, o dilaurato de dibutil estanho (DBTDL)⁵⁹ e a dietanolamina (DEA)⁴¹.

Nestes experimentos a potência de saída do micro-ondas (1000 W) foi ajustada e fixada para 70% de sua capacidade e o sistema glicólico foi composto por uma mistura entre poliuretano triturado e DEG na razão de 1/2, utilizando 1% em massa de catalisador. A reação em micro-ondas foi processada em meio aberto e pressão atmosférica contando com um sistema glicólico de 19,8 g de PU, 39,6 g de DEG e 0,6 g de catalisador em um erlenmeyer de 500 mL. O sistema foi deixado sob o efeito das micro-ondas até que todo material, inicialmente sólido, fosse liquefeito por completo, como mostra a Figura 15.

Figura 15: Sistema glicolítico antes (à esquerda) e depois (à direita) do aquecimento em micro-ondas comercial por 4 minutos, catalisado com NaOH.

O tempo para a obtenção de um produto líquido homogêneo para cada experimento está disposto na Tabela 8.

Tabela 8: Tempo de dissolução do sistema glicolítico frente a diferentes catalisadores em concentração de 1% da massa total de sistema.

Catalisador utilizado	Tempo de reação (min)
Sem catalisador	12,0
DEA	8,0
NaOH	4,0
DBTDL	3,5

Após as reações, a massa sólida do sistema se tornou um líquido de baixa viscosidade, aspecto translúcido e cor marrom. As amostras foram transferidas para frascos de armazenamento, havendo a purga de nitrogênio antes do fechamento dos frascos para manutenção de uma atmosfera inerte pós-reação.

Os derivados destas reações foram analisados por espectroscopia no infravermelho fazendo-se uso da técnica de refletância total atenuada com a análise direta das amostras obtidas, sem tratamento prévio. Os espectros de FTIR destas amostras estão dispostos na Figura 16 e são comparados com o espectro de um dos polióis virgens utilizados para formulação da espuma rígida original. A banda larga observada em 3353 cm^{-1} é característica de estiramentos O-H de hidroxilas terminais oriundas do excesso de glicol empregado e das hidroxilas terminais do polioli reciclado. Neste caso, tal pico se encontra em sobreposição aos sinais atribuídos aos

estiramentos N-H relacionados aos grupos uretano presentes em oligômeros do produto obtido, além de aminas primárias formadas como produtos de reações secundárias sendo observadas, também, suas vibrações de deformação em 1607 cm^{-1} .⁴⁸ As bandas em 2921 cm^{-1} e 2877 cm^{-1} correspondem aos estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos da ligação C-H em grupos $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$ enquanto os sinais em 1454 cm^{-1} e 1354 cm^{-1} correspondem às suas vibrações de deformação, respectivamente⁷². Estiramentos C=O são observados em 1729 cm^{-1} e, em conjunto com o pico em 1225 cm^{-1} correspondente ao estiramento C-O-C, estão relacionadas a grupos uretano presentes no meio⁷³. O pico em 1514 cm^{-1} está associado ao estiramento C=C de anéis aromáticos originários do isocianato usado na fabricação da espuma de poliuretano enquanto o sinal observado em 1052 cm^{-1} caracteriza os estiramentos C-O de grupos éter alifáticos provenientes da estrutura do polioliol original e reciclado⁷⁴.

Figura 16: Espectros de infravermelho dos produtos da glicólise utilizando diferentes catalisadores em comparação com um polioliol virgem. (A) sem catalisador; (B) 1% DEA; (C) 1% NaOH; (D) 1% DBTDL; (E) polioliol virgem.

A diferença mais importante entre os espectros do polioliol virgem e dos polióis reciclados através do método de glicólise em fase única se dá pelas bandas em 1729

cm^{-1} e 1607 cm^{-1} os quais estão presentes no polioli reciclado e ausentes no polioli virgem. Estas bandas foram utilizadas como base comparativa para a avaliação entre os diferentes catalisadores testados, dos quais o DBTDL apresentou as bandas com menor área quando comparados aos resultados obtidos utilizando o NaOH, DEA e a reação processada na ausência de catálise. Outras diferenças entre os espectros do polioli virgem e dos produtos reciclados se apresentam no alargamento da banda atribuída aos estiramentos O-H devido à sobreposição com o novo sinal correspondente aos estiramentos N-H e o pico em 1514 cm^{-1} relacionado aos estiramentos C=C presentes nos anéis aromáticos da estrutura do isocianato utilizado para a produção da espuma de poliuretano.

A estabilidade química em relação à mudança de composição e grupos químicos dos produtos da glicólise foi investigada com o intuito de verificar eventuais mudanças na composição dos polióis reciclados ao longo dos primeiros sete dias pós-reação. A relação de mistura entre PU e DEG utilizada foi de 1/2, contando com 1% em massa de DBTDL como catalisador em um sistema de massa total 9 gramas. A reação foi conduzida em um micro-ondas comercial com potência ajustada para 70% da saída total durante 8 minutos em meio aberto até que toda a massa do sistema fosse liquefeita. O produto obtido foi, então, transferido para um frasco de armazenamento após a reação e mantido sob atmosfera de nitrogênio ao longo do período de estudo. A amostra foi analisada através da espectroscopia no infravermelho nos dias 0, 1, 2, 3 e 7 após a reação.

Os espectros da Figura 17 mostram que não existem diferenças representativas nos sinais obtidos para os produtos reciclados ao longo dos 7 primeiros dias após a reação, demonstrando que, uma vez que o sistema é retirado do efeito das micro-ondas e os produtos da glicólise são resfriados, as reações no meio cessam e o produto mantém o mesmo perfil químico ao longo do seu armazenamento dentro da primeira semana pós-reação.

Figura 17: Espectros de infravermelho dos produtos de glicólise analisados nos dias 0, 1, 2, 3 e 7 após a reação. Produtos obtidos através de reações e amostragens independentes.

Uma análise qualitativa entre a glicólise conduzida em um forno de micro-ondas comercial e um reator de micro-ondas foi realizada para investigar a reprodutibilidade dos resultados obtidos entre estas duas formas de aquecimento frente a um mesmo sistema glicolítico composto de PU e DEG na relação de mistura de 1/2 utilizando 1% em massa de NaOH como catalisador. O tempo de reação foi padronizado em 5 minutos para ambos os processos e a temperatura da glicólise conduzida em reator foi ajustada para 230 °C. Não houve controle de temperatura para a reação em micro-ondas comercial.

Os resultados são dispostos na Figura 18 e mostram que em ambos os métodos de aquecimento os produtos obtidos apresentam o mesmo perfil de espectros IV, evidenciando a similaridade química entre os produtos obtidos por diferentes equipamentos. O polioli reciclado derivado da glicólise em reator de micro-ondas, no entanto, apresentou picos de menor intensidade em 1729 cm^{-1} , 1522 cm^{-1} e 1225 cm^{-1} , sendo estes sinais atribuídos aos grupos uretano ⁷⁵, demonstrando maior eficiência da reação conduzida em reator de micro-ondas em relação à quebra dos grupos uretano. Tal eficiência se dá por fatores como a formação de um campo eletromagnético mais uniforme, possibilidade de controle de temperatura, impactando em uma menor taxa de evaporação do dietilenoglicol, o qual apresenta ponto de ebulição em 245 °C, e agitação mecânica durante a reação garantindo, assim, um meio reacional mais uniforme ao longo de todo o processo.

Figura 18: Espectros de infravermelho dos produtos obtidos através da reação em micro-ondas comercial e reator de micro-ondas. O mesmo sistema glicolítico foi empregado em ambos.

Foi investigada, também, a influência da relação mássica de mistura entre o poliuretano triturado e uma solução de DEG contendo 1% de NaOH em relação à massa total de sistema. Os experimentos foram processados em um reator de micro-ondas com a temperatura de reação fixada em 235 °C e potência de saída de 800 W, sendo as reações realizadas em meio aberto sob pressão atmosférica. As relações mássicas PU/DEG consideradas para estudo foram de 1/1 e 1/2, sendo baseadas na faixa ótima descrita na literatura ⁴². A Figura 19 ilustra os espectros para as relações de mistura estudadas sendo possível observar bandas mais intensas para a relação de mistura de 1/1 quando comparadas à relação 1/2.

Figura 19: Espectros de infravermelho dos produtos obtidos através da glicólise utilizando relações de mistura entre PU/DEG de 1/1 e 1/2 e 1% de NaOH a 230 °C.

Os espectros apresentados nesta seção foram normalizados utilizando como referência a banda em 1052 cm^{-1} , atribuído aos estiramentos C-O-C de grupos éter alifáticos presentes na cadeia do poliol utilizado na produção da espuma de poliuretano. Esta banda foi selecionada para normalização uma vez em que nas condições reacionais empregadas na glicólise não é esperado que estes grupos sofram reação ou alteração significativa em sua concentração ao longo da glicólise. Para o espectro apresentado na Figura 18, no entanto, esta banda não pôde ser usado como referência, pois há uma diferença na quantidade de DEG adicionado ao meio e, consequentemente, há uma alteração na intensidade do sinal dos picos relacionados a este material e, dentre eles, o sinal relacionado aos estiramentos C-O-C dos grupos éter. Neste caso, o sinal utilizado para normalização foi o pico em 1514 cm^{-1} , atribuído aos estiramentos C=C aromáticos presentes no isocianato utilizado na produção da espuma rígida de partida. Novamente, não é esperado que estes grupos sofram alterações frente ao meio reacional proposto para a glicólise.

Os resultados dos estudos preliminares sobre a glicólise mostram que: I) A reação é iniciada em meio sólido mesmo em relações de mistura PU/DEG mais altas; II) É possível proceder com a glicólise utilizando diferentes categorias de catalisadores e, também, na ausência de catálise; III) Após o final da glicólise e resfriamento do poliol reciclado as reações no meio cessam; IV) Reações processadas em micro-

ondas comerciais podem ser qualitativamente equivalentes a reações conduzidas em reator de micro-ondas, tornando possíveis estudos em menor escala sem prejuízo significativo dos resultados. Com isso, pode-se concluir que a glicólise segundo os parâmetros e faixas de estudo selecionadas são adequados para o processamento da glicólise em maior escala em reatores de micro-ondas.

4.1.2 Reaplicação e avaliações preliminares

Além da avaliação prévia do comportamento do sistema glicolítico frente ao aquecimento por micro-ondas, também foi realizado um estudo preliminar para verificar as características dos polióis reciclados obtidos através da glicólise com DBTDL, NaOH e DEA, em relação ao impacto exercido pelo residual de catalisadores na aplicação e propriedades das espumas finais. Estas avaliações se fazem de interesse tendo em vista que os produtos da glicólise foram reaplicados sem etapas de tratamento ou purificação e, portanto, contêm em sua composição os catalisadores utilizados para a reação de reciclagem química.

Um sistema de poliuretano rígido comercial foi utilizado como base e referência para as avaliações nas quais os polióis reciclados substituíram em 20% o conteúdo de polióis base da formulação, representando 14,4% da massa total do polioli formulado. Todos os demais componentes foram mantidos constantes assim como a relação de mistura do polioli formulado com o isocianato polimérico comercial, visando, deste modo, obter um panorama dos impactos dos polióis reciclados no poliuretano reciclado. A Tabela 9 dispõe as porcentagens mássicas utilizadas para a produção dos polióis formulados. Por questões de propriedade intelectual, os componentes da formulação receberam designações genéricas e suas concentrações são dispostas de forma em que o valor descrito representa a somatória de todos os componentes de mesma categoria dentro da formulação.

Tabela 9: Composição dos polióis formulados utilizados para testes de reatividade e desempenho.

Componentes do Polioli Formulado	Conteúdo em formulação comercial (%)	Conteúdo em formulação reciclada (%)
Polioli Reciclado	0	14,4
Polióis Base	72	57,6
Extensores de Cadeia	10	10
Surfactantes	1,8	1,8
Catalisadores	0,6	0,6
Agentes de expansão	15,6	15,6
Soma total	100	100

Os sistemas foram reaplicados utilizando uma relação de mistura entre polioli formulado e isocianato polimérico de 100 partes de polioli para 140 partes de isocianato, de acordo com a relação de mistura do sistema original. Ambos os componentes foram ambientados a 25 °C e a mistura realizada com um misturador mecânico a 1700 rpm durante 10 segundos. Os sistemas foram, então, despejados em um molde de papelão a temperatura ambiente para expansão e cura, sendo desmoldados após 5 minutos em relação ao início da mistura. A Figura 20 ilustra as espumas rígidas resultantes das reações envolvendo o polioli formulado comercial e os polióis reciclados com DEG e 1% de DBTDL, NaOH e DEA. Todos os sistemas reciclados apresentaram um perfil de expansão e aparência final similar ao sistema controle. No entanto, o polioli reciclado com DBTDL apresentou uma reatividade mais rápida do que o polioli controle, não sendo possível despejar todo o material no molde antes do ponto de gel. Deste modo, a glicólise catalisada por DBTDL foi removida do escopo de trabalho para o planejamento de experimentos realizado por não ser viável a aplicação por derramamento do polioli reciclado com este catalisador.

Figura 20: Espumas rígidas resultantes da aplicação por derramamento dos polióis reciclados com diferentes catalisadores, sendo: (A) Controle; (B) Produto de reciclagem com DBTDL; (C) Produto de reciclagem com NaOH e (D) Produto de reciclagem com DEA.

As espumas moldadas foram mantidas em temperatura ambiente por um período de 48 horas antes de serem serradas para fabricação de corpos de prova para testes de estabilidade dimensional qualitativa, microscopia, densidade e resistência à compressão.

A Figura 21 dispõe os corpos de prova serrados nas dimensões de 5 cm x 5 cm x 5 cm para o ensaio de estabilidade dimensional qualitativa. Neste teste, os corpos de prova foram armazenados a 15 °C durante um período de 3 dias com o intuito de avaliar eventuais encolhimentos aparentes. Em nenhum dos casos foi notado um encolhimento aparente, demonstrando que a estrutura polimérica formada pelos materiais reciclados resiste as variações de pressão interna, decorrente da dilatação e contração térmica dos gases presos no interior das células, e indicando que os impactos gerados pela substituição de 20% dos polióis base por poliol reciclado não comprometem a estabilidade estrutural do material aplicado nas condições testadas.

Figura 21: Corpos de prova após armazenamento a 15 °C durante 3 dias, sendo: (A) controle, (B) produto reciclado com DBTDL, (C) produto reciclado com NaOH e (D) produto reciclado com DEA.

Uma análise qualitativa da estrutura celular dos materiais aplicados foi realizada em um microscópio óptico com aumento de 40x para avaliação da influência dos polióis reciclados, e seus respectivos catalisadores, na morfologia das células que compõe as espumas recicladas. Os resultados são apresentados na Figura 22 e mostram que o sistema reciclado com DBTDL apresenta células menores e arredondadas, fato este devido à rápida cura do material e não há tempo suficiente para maior grau de expansão, coalescência e empacotamento das bolhas formadas. O produto de glicólise obtido com o uso de DEA apresentou células ligeiramente menores que o material padrão e um grau de empacotamento similar, no qual pode ser observada a geometria poliédrica no padrão celular. Por fim, o material reciclado com NaOH apresentou as maiores similaridades com a espuma padrão tanto em relação à geometria das células quanto ao tamanho celular, sugerindo que o NaOH é um catalisador de menor impacto na reação e formação da estrutura polimérica do que outros catalisadores testados.

Figura 22: Micrografias das espumas rígidas aplicadas, sendo: (A) controle, (B) produto reciclado com DBTDL, (C) produto reciclado com NaOH e (D) produto reciclado com DEA.

Finalmente, a densidade de crescimento livre e a resistência à compressão das espumas aplicadas foram analisadas. Para isso, foram confeccionados corpos de prova de dimensões 10 cm x 10 cm x 2,5 cm, suas massas foram pesadas em uma balança semi-analítica para obtenção da densidade livre de expansão através da divisão da massa de cada corpo de prova por seu volume calculado. Em seguida, os corpos de prova foram submetidos aos testes de resistência à compressão no qual é analisada a força necessária para comprimir um determinado corpo de prova em 10% de sua altura original. Os resultados da densidade são dispostos na Tabela 10 e a Figura 23 apresenta os valores de resistência à compressão em um gráfico comparativo.

Tabela 10: Resultados para densidade das espumas aplicadas.

Identificação	Densidade (kg/m ³)
Controle	32,76
DBTDL	31,11
NaOH	28,24
DEA	30,89

Figura 23: Resultados de resistência à 10% de compressão para as espumas aplicadas, sendo: (A) controle, (B) produto reciclado com DBTDL, (C) produto reciclado com NaOH e (D) produto reciclado com DEA.

Os resultados de resistência à compressão demonstram que os produtos obtidos através da glicólise utilizando DBTDL e NaOH apresentam resultados similares ao controle tanto para resistência à compressão em 10% de deformação, onde o poliol reciclado com NaOH apresenta resultados com uma baixa dispersão de valores demonstrando que a espuma formada com o uso deste catalisador apresenta uma maior uniformidade.

Os resultados aqui apresentados indicam que, dentre os catalisadores estudados, o NaOH apresenta os perfis mais similares ao material controle sendo, portanto, selecionado como catalisador para os estudos seguintes e planejamento experimental.

Através dos estudos preliminares chegou-se à conclusão de que o sistema glicolítico utilizado para o desenvolvimento do planejamento experimental seria composto de uma relação de mistura fixa entre PU/DEG de 1/2, utilizando como catalisador o NaOH e empregando como parâmetros variáveis a temperatura de reação e a concentração do catalisador. No Capítulo 2 este planejamento é apresentado e os produtos obtidos através dele são analisados e discutidos de maneira mais detalhada.

4.2 Desenho de experimentos e glicólise

Para o estudo do sistema glicolítico proposto foi realizado um desenho de experimentos baseado em um planejamento composto central para dois fatores onde $\alpha = 1$. Foram escolhidos como fatores para estudo a temperatura (T) de reação e a concentração de catalisador ([Cat]) utilizadas. As faixas de estudo para os fatores utilizados foram de 190 a 230 °C para temperatura e 0,2% – 1,8% para concentração em massa de NaOH. A correspondência entre os valores empregados e seus respectivos níveis nos experimentos é disposta na Tabela 11.

Tabela 11: Correspondência entre os níveis de estudo e os valores dos fatores utilizados.

Fatores	Níveis		
	-1	0	1
Temperatura (°C)	190	210	230
Concentração de Catalisador (%)	0,2	1,0	1,8

O planejamento contou com 9 experimentos além de uma triplicata no ponto central, gerando um total de 11 experimentos independentes. Com o intuito de facilitar suas identificações, um código numérico foi arbitrariamente atribuído a cada experimento, sendo estas numerações apresentadas na Tabela 12 juntamente com seus níveis correspondentes.

Tabela 12: Planejamento de experimentos realizado para as reações de glicólise de poliuretanos rígidos em reator de micro-ondas.

Experimento	Nível da Temperatura	Nível do Catalisador	Temperatura (°C)	Concentração do Catalisador (%)
1	-1	1	190	1,8
2	0	1	210	1,8
3	1	1	230	1,8
4	-1	0	190	1,0
5	1	0	230	1,0
6	-1	-1	190	0,2
7	0	-1	210	0,2
8	1	-1	230	0,2
9	0	0	210	1,0
10	0	0	210	1,0
11	0	0	210	1,0

Os produtos obtidos foram analisados por espectroscopia no infravermelho sem tratamento prévio e resultaram nos espectros mostrados nas Figuras 24 e 25 onde é possível notar uma tendência de redução nos picos atribuídos ao grupo uretano, sendo estes observados em 1727 cm^{-1} , 1539 cm^{-1} e 1226 cm^{-1} ⁷⁵ e, relacionada a essa redução, pode ser constatada uma tendência de aumento e alargamento dos picos em 1615 cm^{-1} , atribuídos aos estiramentos N-H de aminas primárias aromáticas e alifáticas no meio ⁴⁸.

Figura 24: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do planejamento experimental.

Figura 25: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos através do planejamento experimental com detalhe para a região entre 1150 e 1850 cm⁻¹.

Os resultados apontam que para o universo de estudo proposto no planejamento experimental há uma diferença na taxa de decomposição dos grupos uretano frente aos diferentes níveis de temperatura e catalisador empregados na reciclagem. Uma vez que a reação de glicólise é baseada em um mecanismo de transesterificação, ^{18, 58} não seria esperada a decomposição dos grupos uretano. Nesse cenário, a concentração de grupos uretano permaneceria constante no meio e, portanto, não haveriam alterações nos sinais relacionados aos seus estiramentos. Em um meio reacional de alta energia com temperaturas acima dos 200 °C, a seletividade

da quebra da ligação C-O do grupo uretano é reduzida, ocorrendo também a clivagem da ligação C-N, gerando como produtos aminas primárias aromáticas e alifáticas, além de oligômeros contendo grupos carbonato no lugar de grupos uretano. Diferentemente da reciclagem de poliuretanos flexíveis, estes produtos de reações secundárias atuam como extensores de cadeia e agentes de reticulação, podendo ser absorvidos pelas novas formulações de poliuretanos rígidos por estas possuírem maior densidade de segmentos rígidos em sua estrutura polimérica. Os produtos das reações primária e secundária da glicólise onde o DEG é utilizado como glicol estão dispostas na Figura 26 onde a rota A representa os produtos de transesterificação e clivagem da ligação C-O e a rota B apresenta os produtos das reações secundárias originárias da clivagem da ligação C-N.

Figura 26: Produtos de reações (A) primárias e (B) secundárias da glicólise de poliuretanos promovida utilizando DEG como glicol.

A partir do planejamento de experimentos proposto foi possível estabelecer uma superfície de resposta para o grau de clivagem dos grupos uretano. Para isso, foi determinado como parâmetro de resposta a área da banda atribuída aos estiramentos C=O da carbonila do grupo uretano, observados em 1727 cm^{-1} . Este sinal foi selecionado por estar próximo à região de linha base, que se inicia a partir dos 1800 cm^{-1} ; possuir pouca sobreposição com o sinal vizinho em 1615 cm^{-1} e estar na extremidade da região onde se inicia o espalhamento de luz e desvio da linha base, abaixo de 1700 cm^{-1} , sofrendo, assim, menor desvio de base. A Tabela 13 apresenta os valores das áreas integradas para os picos em 1727 cm^{-1} . O experimento 9 é

considerado um desvio de processo, pois durante a etapa da rampa de aquecimento a sonda responsável por medir a temperatura do meio saiu de posição durante alguns minutos e não registrou a temperatura real do sistema. Uma vez recolocada no lugar a reação prosseguiu. Isso acarretou um tempo adicional de reação devido à falha na medição da temperatura e início tardio da etapa de reação em temperatura constante.

Tabela 13: Resultados do parâmetro de resposta para o planejamento experimental.

Experimento	Níveis de Temperatura (°C)	Níveis de Catalisador (%)	Área da banda monitorada em 1727 cm ⁻¹ (A.cm ⁻¹)
1	-1	+1	10,49
2	0	+1	6,73
3	+1	+1	2,81
4	-1	0	6,16
5	+1	0	3,1
6	-1	-1	12,15
7	0	-1	8,6
8	+1	-1	8,97
9*	0	0	2,33
10	0	0	8,78
11	0	0	6,8

*Experimento considerado desvio

A equação 1 representa o modelo empírico para área da banda (A) em 1727 cm⁻¹ em função da temperatura (T) e do catalisador ([Cat]). Este modelo foi validado estatisticamente através do Teste F, onde o valor obtido para o teste foi de $F = 5,44$, superior ao valor tabelado $F_{3;6; 95\%} = 4,76$. Não havendo falta de ajuste para o modelo proposto uma vez que seu resultado para $F = 1,98$ é inferior ao valor tabelado $F_{5;1; 95\%} = 230,16$.

$$A = 32,589 - 0,116T - 2,019[Cat] + 3,253[Cat - 1]^2 \quad (1)$$

A Figura 27 ilustra a superfície de resposta obtida para o modelo matemático descrito pela equação 1.

Figura 27: Superfície de resposta para a área da banda monitorada em 1727 cm^{-1} em relação aos níveis de temperatura e concentração de catalisador utilizados nos experimentos de glicólise.

O planejamento de experimentos mostrou que, para o universo estudado, há uma região ótima para o mínimo da área da banda em 1727 cm^{-1} ao se utilizar como

parâmetros para a reação a temperatura de 230 °C e concentração de NaOH na faixa dos 1,2% – 1,6%.

4.2.1 Análises de qualidade dos produtos da glicólise

Os produtos de glicólise resultantes do planejamento experimental foram analisados de acordo com padrões de qualidade estabelecidos para polióis utilizados em sistemas de poliuretano. Foram realizadas análises quanto ao número de hidroxila, viscosidade e basicidade dos produtos e os resultados são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados de Número de Hidroxila, Basicidade e Viscosidade para os polióis reciclados.

Experimento	Níveis de Temperatura (°C)	Níveis de Catalisador (%)	Área da banda monitorada (A.cm ⁻¹)	No. de Hidroxila (mgKOH/g)	Basicidade (meqHCl/g)	Viscosidade a 25°C (cPs)
1	-1	+1	10,49	762,66	1,02	669
2	0	+1	6,73	799,11	1,36	508
3	+1	+1	2,81	839,04	1,45	348
4	-1	0	6,16	789,2	1,16	507
5	+1	0	3,1	803,04	0,88	443
6	-1	-1	12,15	750,14	0,6	578
7	0	-1	8,6	812,01	0,59	418
8	+1	-1	8,97	772,91	0,84	430
9	0	0	2,33	848,06	1,54	333
10	0	0	8,78	783,76	0,95	569
11	0	0	6,8	809,16	1	455

O número de hidroxila está relacionado à quantidade de grupos hidroxila disponíveis para reação em um determinado material e é inversamente proporcional ao peso molecular das espécies analisadas. Esta metodologia de análise é realizada em meio úmido através de uma titulometria na qual o resultado obtido é expresso em miligramas de hidróxido de potássio equivalentes ao número de grupos hidroxilas encontrados em 1 g de amostra (mgKOH/g). Quanto maior o valor obtido, maior será a concentração de hidroxilas terminais em uma determinada amostra ¹⁰.

A Figura 28 apresenta o perfil do número de hidroxila obtido para cada experimento em função da área da banda monitorada em 1727 cm^{-1} . É notada uma tendência linear ($R^2 = 0,7752$) de aumento do número de hidroxila conforme a área da banda monitorada diminui, este perfil é explicado pelo maior grau de clivagem dos grupos uretano formando oligômeros de menor peso molecular. Estes oligômeros apresentam terminações hidroxiladas e, por este motivo, contribuem para o aumento do número de hidroxila do polioli reciclado em reações que apresentam maiores taxas de decomposição do grupo uretano.

Os resultados para número de hidroxila se mostraram próximos à faixa superior do número de hidroxila comumente considerada para polióis virgens utilizados na fabricação de espumas rígidas ($300 - 800\text{ mgKOH/g}$). Este nível superior se deve ao residual de DEG presente nos polióis reciclados uma vez que os produtos são obtidos em uma única fase e, de acordo com o escopo do trabalho, não foram submetidos a etapas de purificação ou tratamento.

Figura 28: Perfil do número de hidroxila dos produtos de glicólise em relação à área da banda monitorada.

A basicidade de um polioli, também chamada de alcalinidade, representa a concentração de espécies básicas presentes em solução. Estas espécies são comumente aminas e bases fortes utilizadas durante o processo de fabricação dos polióis^{76, 77} e seus residuais podem permanecer no polioli produzido, influenciando a

reatividade do poliol frente à reação com isocianatos para a formação de poliuretanos. Portanto, é de interesse que esta concentração seja a menor possível, reduzindo, assim, os desvios na reatividade do poliol e permitindo que ela seja controlada de modo mais acurado através da adição de catalisadores específicos para as reações de formação de poliuretanos. A Figura 29 dispõe o perfil da basicidade dos polióis reciclados em relação à área da banda monitorada. O perfil do gráfico indica que existe uma relação entre a área do pico monitorado e a basicidade do poliol reciclado, quanto menor a área, ou seja, quanto maior o grau de clivagem dos grupos uretano, maior o resultado para a basicidade medida. Esta tendência é atribuída à maior formação de diaminas provindas das reações secundárias de clivagem da ligação C-N, fenômeno diretamente relacionado à redução da área do pico em 1727 cm^{-1} .

Figura 29: Perfil da basicidade dos produtos de glicólise em relação à área da banda monitorada.

Além da quebra dos grupos uretano, a concentração de catalisador utilizado para a reação de glicólise também apresenta influência direta na basicidade dos polióis reciclados conforme mostra a Figura 30. Este fenômeno está relacionado à concentração de espécies básicas (NaOH) adicionadas como catalisador no meio reacional, uma vez que não foram realizadas etapas de purificação e tratamento dos produtos de glicólise, este teor de base se mantém presente nos polióis reciclados elevando a basicidade do meio. No gráfico apresentado na Figura 30 cada ponto

disposto em uma mesma concentração de catalisador representa um experimento independente em diferentes níveis de estudo.

Figura 30: Perfil da basicidade dos produtos de glicólise em relação à concentração de catalisador utilizado.

A viscosidade pode ser conceitualmente entendida como a resistência de um determinado fluido ao escoamento. Esta propriedade descreve o grau de atrito interno de um fluido, estando relacionada a forças inter e intramoleculares, massa molar das moléculas em escoamento, além de fatores externos como temperatura e pressão ⁷⁸. A Figura 31 ilustra o perfil de viscosidade a 25 °C dos produtos de glicólise frente à área do pico monitorada, onde nota-se uma redução da viscosidade do produto obtido conforme a área do pico monitorado diminui, suportando a afirmativa da ocorrência de um maior grau de clivagem da cadeia polimérica, formando oligômeros de menor peso molecular e, conseqüentemente, um produto de menor viscosidade.

Figura 31: Perfil da viscosidade a 25 °C dos produtos de glicólise em relação à área do pico monitorado.

Considerando os resultados obtidos através do monitoramento da área do pico em 1727 cm^{-1} , a superfície de resposta obtida através do modelo matemático construído e os dados referentes ao perfil do número de hidroxila, basicidade e viscosidade, é possível inferir que os experimentos que apresentaram o maior grau de clivagem das cadeias poliméricas, gerando oligômeros de menor peso molecular, foram os experimentos de número 3 e 5.

4.2.2 Ressonância magnética nuclear de carbono-13

Com o objetivo de suportar e validar a glicólise dos grupos uretano, foram realizadas análises por ressonância magnética nuclear de carbono-13 de experimentos selecionados do planejamento experimental proposto. Os experimentos selecionados foram; I) Experimento 5 com resultado da área da banda em 1727 cm^{-1} de $3,10\text{ A.cm}^{-1}$; II) Experimento 6 com resultado da área da banda em 1727 cm^{-1} de $12,15\text{ A.cm}^{-1}$ e III) Experimento 11 com resultado da área da banda em 1727 cm^{-1} de $8,78\text{ A.cm}^{-1}$. Deste modo foi possível comparar os espectros de experimentos que apresentaram resultados altos, intermediários e baixos para a banda monitorada.

A Figura 32 apresenta o espectro para o Experimento 6 e a atribuição dos principais sinais observados na qual um oligômero esperado como produto de reação é utilizado para ilustrar tais atribuições. É notável o sinal característico de carbonos

diretamente ligados a grupos hidroxila terminais (C- α -OH em 61,36 ppm, sinal “a”) provenientes do excesso de dietilenoglicol do meio e atribuído, também, aos oligômeros hidróxi terminados gerados através da glicólise. Observam-se sinais atribuídos a carbonos de grupos metileno adjacentes a oxigênios (C- α -O em 72,27 ppm, sinais “b”, “c” e “d”) presentes tanto no excesso de dietilenoglicol quanto no poliol reciclado. O sinal relacionado aos carbonos das carbonilas dos grupos uretano é visto em 153,83 ppm (sinal “e”). São observados sinais referentes a carbonos aromáticos na faixa de 115 a 144 ppm (sinais “f”, “g”, “h” e “i”), atribuídos aos anéis aromáticos de oligômeros produzidos pela glicólise assim como aminas aromáticas geradas através de reações secundárias. O grupo metileno entre anéis aromáticos apresenta sinal em 40,31 ppm (sinal “j”) enquanto grupos metila provenientes da cadeia oligomérica do poliol original são observados em 16,83 ppm (sinal “k”). Por fim, o grupo metino e metileno adjacentes a oxigênios, originários da estrutura propoxilada do poliol virgem utilizado na fabricação da espuma rígida original, são notados em 63,85 ppm (sinal “l”) e 69,30 ppm (sinal “m”). O sinal típico do CDCl_3 , utilizado como solvente, aparece em 76,91 ppm, 77,16 ppm e 77,42 ppm ^{48, 72, 79, 80}.

Figura 32: Espectro de RMN^{13}C (125 MHz, CDCl_3) do produto de glicólise através do Experimento 6 e suas atribuições.

A Figura 33 dispõe comparativamente os espectros de RMN^{13}C obtidos para os Experimentos 5 (denominado espectro C), 6 (denominado espectro A) e 11 (denominado espectro B). As diferenças mais importantes observadas dentre estes espectros residem nos perfis dos sinais em 61,36 ppm, atribuído ao carbono adjacente a grupos hidroxila terminais (denominado sinal a), e 153,83 ppm, atribuído ao carbono carbonílico do grupo uretano (denominado sinal e). Seguindo-se a ordem A, B e C dos espectros apresentados nota-se redução do sinal em 61,36 ppm. Simultaneamente, ocorre a supressão do sinal 153,83 ppm, que coincide com a redução da área da banda monitorada por infravermelho em 1727 cm^{-1} . Estes resultados indicam uma redução na concentração de hidroxilas terminais simultaneamente a uma redução dos grupos uretano no meio conforme a banda em 1727 cm^{-1} é reduzida, sugerindo, deste modo a quebra dos grupos uretanos através do consumo de DEG.

Figura 33: Comparativo entre espectros de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) para os experimentos 5 (C), 6 (A) e 11 (B).

Os resultados obtidos através dos estudos em RMN¹³C contribuem e suportam os dados gerados pelo planejamento experimental, análises de infravermelho e análises de número de hidroxila dos produtos de glicólise, indicando que a reação da glicólise é processada através do consumo de DEG para clivagem dos grupos uretano.

4.2.3 Reações de glicólise para reaplicação do poliol reciclado

Os resultados obtidos até o momento foram utilizados como base para a definição dos parâmetros reacionais mais adequados para o escopo do trabalho. Estes parâmetros foram, então, utilizados em novas reações de reciclagem e os produtos destas novas reações foram utilizados para a reaplicação de espumas rígidas recicladas. O estudo da cinética de reação e propriedades de desempenho das espumas recicladas foram conduzidos com tais espumas recicladas.

A seleção da temperatura se baseou no ponto ótimo encontrado através do modelo matemático obtido e foi fixada em 230 °C, sendo esta a temperatura resultante na maior redução do sinal do pico monitorado em 1727 cm⁻¹ e, portanto, na maior taxa de clivagem dos grupos uretano no meio.

Para o estabelecimento da concentração de catalisador, foi levado em conta o impacto que o NaOH exerce sobre a basicidade do meio, além do modelo empírico proposto. As reações de formação do poliuretano são catalisadas em meio básico ⁶ e, desse modo, quanto maior o nível de basicidade do poliol reciclado maiores serão os impactos na cinética de reação do sistema de poliuretano durante sua produção. Visando minimizar estes impactos foi selecionada uma concentração de NaOH de 0,68%, suficiente para promover um bom nível de redução da área do pico monitorado mantendo a concentração de catalisador a menor possível. O valor selecionado foi validado através de uma análise de desejabilidade visando a minimização simultânea da área do pico monitorado e da concentração de catalisador, obtendo um resultado de desejabilidade de 60% para esta concentração de NaOH. Tal ponto é ilustrado na Figura 34.

Figura 34: Ponto selecionado na superfície de resposta da desejabilidade para o mínimo simultâneo entre a área do pico monitorado e a basicidade do produto de glicólise.

Novas reações foram conduzidas adotando-se a temperatura de 230 °C e concentração de catalisador de 0,68%. Foram realizadas 4 reações em sequência contendo, cada uma, 120 g de sistema glicolítico. Após resfriamento os produtos resultantes foram misturados e armazenados em um único frasco. O polioli reciclado foi analisado por infravermelho para determinação da área do sinal em 1727 cm^{-1} , além de serem realizadas avaliações para o número de hidroxila, basicidade e viscosidade do material reciclado. Os resultados empíricos para o produto obtido são apresentados na Tabela 15 e o comparativo entre os espectros de infravermelho do polioli reciclado e de um polioli virgem padrão de mercado são dispostos na Figura 35.

Tabela 15: Resultados empíricos para o produto de glicólise obtido através dos parâmetros selecionados.

Experimento	Área do pico monitorado (A.cm^{-1})	No. de hidroxila (mg KOH/g)	Basicidade (meq/g)	Viscosidade a 25°C (cPs)
12	4,43	821,63	0,85	403

As diferenças mais importantes entre os espectros do polioli virgem e dos polioli reciclado através do método de glicólise se dá pelos picos em 1727 cm^{-1} , relacionados

aos estiramentos C=O de grupos uretano residuais e 1607 cm^{-1} atribuídos às vibrações de deformação da ligação N-H de aminas primárias presentes no polioli reciclado e ausentes no polioli virgem.

Figura 35: Comparativo entre os espectros de infravermelho de um polioli virgem comercial (preto) e polioli reciclado através da glicólise processada a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando concentração de 0,68% em massa de NaOH.

Como descrito neste capítulo, o estudo realizado através de um desenho de experimentos baseado em um planejamento composto central possibilitou a construção de um modelo matemático representativo dentro do universo estudado viabilizando, dessa forma, o estabelecimento de um ponto considerado ótimo para o escopo do trabalho proposto o qual objetivava o maior grau de clivagem dos grupos uretano mantendo o nível de basicidade do polioli reciclado o menor possível. O polioli obtido através deste estudo foi utilizado como substituto de parte dos polióis virgens empregados na fabricação de espumas rígidas de poliuretano. Os resultados para esta substituição são apresentados e discutidos nas seções a seguir.

4.3 Formulação e reaplicação dos materiais reciclados

Para a produção de novos polióis formulados, o intuito do presente trabalho se baseou na avaliação de diferentes valores de substituição dos polióis virgens pelo polioli reciclado, sendo considerados 3 níveis de substituição. Foi verificado, também,

o impacto destes níveis de substituição sem que houvessem quaisquer modificações nos demais componentes das formulações da espuma. Deste modo foram obtidos resultados que refletem exclusivamente os efeitos da substituição dos polióis virgens pelos polióis reciclados tanto no perfil de reatividade quanto propriedades mecânicas das espumas aplicadas.

Um sistema de poliuretano rígido comercial foi utilizado como base para as substituições de 20%, 40% e 60% em massa dos polióis base que compunham a formulação. Sendo substituída apenas a fração de polioliol base das formulações, as concentrações finais do polioliol reciclado em relação à massa total do formulado foram de 14,4%, 28,8% e 43,2%. A Tabela 16 dispõe as fórmulas utilizadas para estudo na qual, por questões de propriedade intelectual, apenas as categorias dos componentes são apresentadas e suas concentrações representam a soma de todos os componentes de mesma categoria presentes no formulado. O polioliol comercial usado como referência de estudo foi denominado “Controle”, os polióis nos quais a massa de polióis base foi substituída em 20%, 40% e 60% receberam as denominações “R20”, “R40” e “R60”, respectivamente.

Tabela 16: Composição dos polióis formulados para reaplicação do polioliol reciclado através da glicólise.

Componentes	Controle (%)	R20 (%)	R40 (%)	R60 (%)
Polioliol Reciclado	0	14,4	28,8	43,2
Polióis Base	72	57,6	43,2	28,8
Extensores de Cadeia	10	10	10	10
Surfactantes	1,8	1,8	1,8	1,8
Catalisadores	0,6	0,6	0,6	0,6
Agentes de expansão	15,6	15,6	15,6	15,6
Soma total	100	100	100	100

Foi preparada uma mistura de 500 g de cada polioliol formulado para estudo através da pesagem dos componentes em uma balança semi-analítica e mistura utilizando um misturador mecânico com hélice do tipo turbina a 800 rpm por 5 minutos. A Figura 36 apresenta o aspecto visual dos polióis formulados. O polioliol formulado comercial apresenta aspecto transparente e coloração levemente amarelada, enquanto o polioliol formulado R20 se apresenta como um material transparente de coloração marrom e os polióis R40 e R60 são materiais translúcidos e de coloração

marrom escura. As diferenças na coloração dos materiais são explicadas pelos níveis crescentes de adição dos polióis reciclados, que apresentam um aspecto marrom escuro.

Figura 36: Aspectos visuais dos polióis formulados: A) Controle; B) R20; C) R40 e D) R60.

4.3.1 Análises de qualidade das formulações recicladas

Os polióis foram armazenados por 24 horas antes de serem analisados em relação ao seu número de hidroxila, basicidade total, viscosidade e teor de água, similarmente às análises realizadas com os produtos de glicólise obtidos durante o planejamento experimental realizado. A Tabela 17 dispõe os resultados das análises realizadas para os polióis formulados.

Tabela 17: Resultados para análises de número de hidroxila, basicidade total, viscosidade a 25°C e teor de água para os polióis formulados.

Análises realizadas	Controle	R20	R40	R60
Número de Hidroxila (mgKOH/g)	387,4	452,7	523,55	585,07
Basicidade Total (meqHCl/g)	0,051	0,257	0,483	0,672
Viscosidade a 25°C (cPs)	610	450	300	313
Teor de água (%)	1,78	1,82	1,84	1,89

As análises do número de hidroxila mostram uma variação de tendência linear entre o resultado do número de hidroxila e o conteúdo de polioli reciclado adicionado na formulação. Essa tendência é explicada pelo fato de tanto o polioli virgem quanto o polioli reciclado apresentarem uma composição fixa, com número de hidroxila definido, portanto, substituições realizadas entre polioli virgem e polioli reciclado devem seguir uma tendência linear a qual é apresentada na Figura 37 e possui valor de $R^2 = 0,9993$.

Figura 37: Tendência do número de hidroxila em relação ao conteúdo de polioli reciclado em formulação.

O mesmo efeito ocorre com a basicidade total do polioli formulado frente aos diferentes níveis de polioli reciclado adicionado. Uma vez que a basicidade total está relacionada à quantidade de espécies básicas no meio espera-se uma tendência linear de impacto uma vez que a composição dos polióis virgens e do polioli reciclado é constante. A Figura 38 ilustra essa tendência linear que apresenta $R^2 = 0,9989$.

Figura 38: Tendência da basicidade total em relação ao conteúdo de polioli reciclado em formulação.

A viscosidade a 25 °C, por outro lado, apresenta um perfil linear até 40% de substituição e, então, se mantém estável após essa concentração. O modelo mais adequado para descrever esta tendência se encontra em um modelo polinomial de segunda ordem para a concentração de polioli reciclado no formulado. Um fato interessante no perfil da viscosidade é que a viscosidade atingida em concentrações de polioli reciclado de 40% e 60% são menores do que a viscosidade do polioli virgem e polioli reciclado quando isolados, mostrando que há uma interação entre estes polióis responsável por essa redução. Esse fenômeno pode ser explicado pela composição do polioli reciclado, composto por uma série de espécies químicas como oligômeros de uretano, cadeias baseadas em polipropileno glicóis, diaminas alifáticas e diaminas aromáticas. Este último grupo de espécies químicas possui um caráter relativamente apolar quando comparado às demais espécies do meio devido aos seus anéis aromáticos, originários do isocianato utilizado para fabricação da espuma rígida original. Este caráter apolar faz com que haja uma menor interação entre os componentes do polioli formulado, reduzindo o atrito entre as moléculas e facilitando seu escoamento, resultando, dessa forma, em uma viscosidade do polioli formulado reciclado inferior à viscosidade do polioli virgem e do polioli reciclado quando isolados. A Figura 39 ilustra a tendência da viscosidade frente às diferentes concentrações de polioli reciclado utilizadas, apresentando um $R^2 = 0,9814$ para um modelo polinomial de segunda ordem.

Figura 39: Tendência da viscosidade 25 °C em relação ao conteúdo de polioli reciclado em formulação.

O teor de água apresenta uma tendência linear de leve aumento conforme a conforme o conteúdo de polioli reciclado também aumenta. Esta tendência se dá pelo

fato do polioli reciclado conter um teor maior de água do que polióis base comerciais. Este maior teor de água se deve a fatores como a maior manipulação do material e, tratando-se de um produto composto por espécies majoritariamente polares, apresenta perfil higroscópico, além do contato direto com água condensada e umidade atmosférica durante o processo de reciclagem química. Este maior teor de água, no entanto, pode ser absorvido facilmente pelo polioli formulado reciclado, atuando como agente de expansão química e, em casos onde esse teor de água se apresente muito elevado, a quantidade de água já comumente adicionada nas formulações de espumas rígidas pode ser reduzida para compensar este maior teor de água do polioli reciclado. A Figura 40 dispõe a tendência linear do teor de água frente ao conteúdo de polioli reciclado utilizado contando com um $R^2 = 0,9801$.

Figura 40: Tendência do teor de água em relação ao conteúdo de polioli reciclado em formulação.

4.3.2 Reaplicação e análise dos perfis de reatividade

Os polióis formulados foram utilizados para reaplicação de espumas rígidas de poliuretano e seu perfil de reatividade foi avaliado através dos tempos de reação, sendo estes o tempo de creme, tempo de gel e tempo de pega, além do monitoramento dos perfis de crescimento, exotermia e polarização dielétrica durante o processo de formação das espumas rígidas de poliuretano.

Antes de seguir adiante, se faz importante que sejam elucidados alguns termos utilizados na química dos poliuretanos referentes aos tempos de reatividade comumente utilizados. Considerando o início da mistura entre polioli formulado e isocianato como sendo o tempo zero de reação, o tempo de creme é caracterizado pela mudança de aspecto da fase líquida do sistema de poliuretano, assumindo uma tonalidade levemente mais clara e turva do que no tempo zero e, principalmente, é

notado pelo início da expansão do sistema de poliuretano. Este processo de expansão inicial após mistura dos componentes é explicado pela maior reatividade relativa dos grupos isocianato (NCO) frente à água presente na formulação do que às hidroxilas presentes nos polióis, esta reação gera ácidos carbâmicos intermediários que se decompõe no meio liberando aminas primárias e gás carbônico, que atua como agente de expansão inicial. A amina formada pela decomposição do ácido carbâmico reage com outros grupos isocianato gerando como produto final da reação grupos uréia. Esta reação é de grande relevância para o processo de formação das espumas rígidas de poliuretano, pois se trata de uma reação exotérmica, liberando calor no meio e promovendo, assim, a ativação das demais reações dos grupos isocianato com os extensores de cadeia e polióis do meio, além de fazer com que os agentes de expansão auxiliares passem do estado líquido para o gasoso, contribuindo para o processo de expansão da espuma de poliuretano.

O tempo de gel é distinguido pelo momento em que as cadeias poliméricas formam uma rede tridimensional através de ligações covalentes entre cadeias, sendo estas insolúveis em qualquer solvente. Esta estruturação se dá pela reação dos grupos NCO com os extensores de cadeia e polióis, promovendo o crescimento das cadeias poliméricas e pela a formação das ligações cruzadas entre cadeias. Neste ponto da reação o incremento da viscosidade se torna exponencial e é suficiente para impedir o escoamento da espuma ¹¹.

Por fim, o tempo de pega se caracteriza como o ponto em que as cadeias poliméricas já apresentam um alto grau de polimerização e ligações cruzadas, tornando a superfície do material sólida e estável o suficiente para permitir o desmolde da espuma ^{81, 82}.

A reaplicação dos polióis formulados foi realizada considerando uma relação de mistura entre polioliol e isocianato polimérico de 100 partes em massa de polioliol para 140 partes em massa de isocianato polimérico. Os componentes foram agitados em um misturador mecânico equipado com uma hélice do tipo turbina durante 10 s, após este tempo de agitação as misturas foram despejadas em um molde de papelão de 30 cm x 30 cm x 20 cm revestido com uma película de plástico. Estas aplicações foram utilizadas para as avaliações dos tempos de reatividade dos sistemas e, posteriormente, foram utilizadas para fabricação dos corpos de prova para os testes mecânicos. A Tabela 18 apresenta os resultados obtidos para os tempos de reatividade das formulações avaliadas.

Tabela 18: Resultados para os tempos de reatividade para os polióis formulados.

Tempos de reatividade	Controle	R20	R40	R60
Tempo de creme (s)	73	34	20	11
Tempo de gel (s)	185	58	36	19
Tempo de pega (s)	390	80	47	25

A tendência observada para os a cinética de reação segue uma tendência exponencial de redução, no qual maiores concentrações de poliálcool reciclado implicam em tempos de reatividade mais rápidos. Essa tendência é explicada pela introdução de aminas primárias no meio reacional, derivadas das reações secundárias ocorridas durante a glicólise, as quais apresentam uma reatividade relativa maior com os grupos isocianato, do que a água ou hidroxilas secundárias presentes no poliálcool virgem, conforme apresentado na Tabela 19 ⁹.

Tabela 19: Taxas de reatividade relativa do grupo isocianato frente a diferentes espécies químicas. Fonte: SONNENSCHNEIDER (2015).

Espécie química	Estrutura	Taxa de reação relativa não catalisada a 25°C
Amina primária alifática	R-NH ₂	100.000
Amina secundária alifática	R ₂ NH	20.000 - 50.000
Amina primária aromática	Ar-NH ₂	200 - 300
Água	H ₂ O	100
Hidroxila primária	R-CH ₂ -OH	100
Ácido carboxílico	R-COOH	40
Hidroxila secundária	R ₂ CH-OH	30
Uréia	R-NH-CO-NH-R	15
Hidroxila terciária	R ₃ C-OH	0,5
Uretano	R-NH-COOR	0,3
Amida	R-CO-NH ₂	0,1

Tais aminas primárias reagem rapidamente com os grupos isocianato, gerando grupos ureia e liberando calor no meio, que auxilia na ativação das demais reações dos grupos uretano com a água, extensores de cadeia e polióis, promovendo um efeito em cascata e catalisando de forma significativa todas as demais reações reduzindo,

portanto, todos os tempos de reatividade avaliados. A Figura 41 apresenta a tendência exponencial de redução para os tempos de creme, gel e pega com os valores de $R^2 = 0,9941$, $0,9626$ e $0,9556$, respectivamente.

Os polióis formulados foram aplicados, também, em um equipamento FOAMAT® para o monitoramento do perfil de crescimento, exotermia e polarização dielétrica durante a reação e cura das aplicações. Os sistemas foram aplicados com uma relação de mistura de 100 partes de poliol formulado para 140 partes de isocianato polimérico. Os componentes foram ambientados a 12 °C para que apresentassem uma reatividade mais lenta, viabilizando, assim, a manipulação do sistema em tempo hábil para a mistura do sistema, despejo na unidade de monitoramento, acionamento do sistema e alocação do termopar. A temperatura reduzida também auxilia na obtenção de uma melhor definição das curvas resultantes, tornando mais fácil a identificação de fenômenos como inflexões, por exemplo. Os componentes foram misturados a 1700 rpm em um agitador mecânico com hélice do tipo turbina durante 7 segundos antes de serem despejados na unidade de monitoramento.

Figura 41: Tendência dos tempos de creme, gel e pega para as formulações de espumas rígidas frente ao conteúdo de poliál reciclado em formulação.

A Figura 42 mostra o perfil de crescimento e a altura máxima atingida pelas formulações testadas. A formulação Controle apresenta o perfil de crescimento e altura máxima da espuma utilizadas como referência, chegando a 154 mm de altura após 343 segundos, com velocidade máxima de crescimento de 1,63 mm/s aos 130 segundos. A formulação R20 apresentou uma altura máxima de crescimento de 157 mm após 99 segundos e velocidade máxima de crescimento de 7,75 mm/s aos 58 segundos. A formulação R40 apresentou altura máxima de crescimento de 140 mm

atingidos aos 50 segundos de reação e velocidade máxima de crescimento de 18,63 mm/s aos 35 segundos. Por fim, a formulação R60 atingiu a altura máxima de crescimento de 139 mm aos 39 segundos de reação e velocidade máxima de crescimento de 21,01 mm/s aos 30 segundos. As formulações Controle, R20 e R40 apresentaram alturas de crescimento bastante similares enquanto a menor altura registrada foi da formulação R60, isto pode ser explicado pelo rápido perfil de reatividade da formulação, atingindo um alto grau de reticulação e cura antes que sua altura pudesse chegar ao mesmo patamar das demais formulações.

Figura 42: Perfil de crescimento das formulações aplicadas.

O perfil da temperatura para as formulações é ilustrado pela Figura 43. Os perfis de temperatura durante a cura de uma espuma rígida de poliuretano apresentam 3 pontos importantes a serem destacados. O perfil da formulação Controle será utilizado para exemplificação destes pontos de interesse. O primeiro deles se dá ao início da reação de sopro onde há um aumento súbito na temperatura do meio e início da expansão, fenômeno que ocorre aos 98 segundos para a formulação Controle. Em seguida há uma notável inflexão na curva de temperatura, marcando o início das reações de polimerização entre o isocianato e os polióis do meio, a partir deste ponto ocorre a formação majoritária de grupos uretano, aos 108 segundos para a formulação Controle. Por fim, uma segunda inflexão, mais sutil, aponta o início das reações de trimerização e formação de poliisocianuratos no meio, ocorrendo aos 161 segundos para a formulação Controle antes do início da formação de um platô de temperatura

onde as reações de reticulação são majoritárias no meio. As demais formulações apresentam o mesmo tipo de perfil, no entanto estes pontos se processam em tempos mais curtos devido à reatividade crescente das formulações em decorrência da maior concentração de aminas primárias em suas composições ⁸³.

Figura 43: Perfil de temperatura das formulações aplicadas.

As formulações de poliuretano são compostas por uma variedade de espécies polares e que apresentam dipolo permanente. Isto faz com que seja possível monitorar o perfil de reação através da polarização dielétrica do meio reacional. Através da medição da capacitância relativa do meio em relação à unidade de monitoramento vazia é possível monitorar a formação de intermediários como aminas e acompanhar o desenvolvimento da polimerização e formação de ligações cruzada. Ao final da reação a polarização dielétrica do meio tende a zero uma vez que as espécies que apresentam dipolo permanente no meio tem sua mobilidade suprimida por fazerem parte da cadeia polimérica do material ⁸⁴.

O perfil da polarização dielétrica das formulações testadas é disposto na Figura 44 e evidencia perfis bastante distintos entre a formulação Controle e as fórmulas contendo polioli reciclado. Para as formulações R20, R40 e R60 pode-se notar um pico no sinal da constante dielétrica do meio, sendo atribuído à rápida formação de espécies que apresentam dipolo permanente pronunciado através da reação entre grupos isocianato e água, sendo estas espécies compostas por ácidos carbâmicos e, em sequência, aminas primárias. Em seguida é notada uma rápida queda do sinal

devido à alta reatividade dos sistemas. As reações de formação de ácidos carbâmicos e aminas também ocorre na formulação Controle, no entanto estas reações se processam de forma mais discreta, sendo possível notar uma série de outras transições não notadas nas formulações recicladas.

Figura 44: Perfil da polarização dielétrica das formulações aplicadas.

A Figura 45 mostra o resultado das espumas fabricadas e discutidas ao longo desta seção. A linha A dispõe das espumas rígidas produzidas durante os testes para avaliação dos tempos de reatividade, e demonstram que o aspecto visual do exterior da espuma formada com até 60% de polioli reciclado se mostra similar à espuma rígida Controle.

No entanto, o núcleo da espuma produzida nesta concentração de polioli reciclado apresenta um efeito de escurecimento em seu interior, além de um pequeno ponto de colapso, conforme ilustram as imagens na linha B. Este efeito é decorrente da alta reatividade do sistema, e ocorre comumente em espumas que atingem temperaturas superiores a 200 °C em seu núcleo durante o período de cura. Nestas temperaturas há o início de processos de termo oxidação e degradação dos grupos uretano ^{85, 86}, causando a aparência mais escura da região afetada. O colapso notado é causado pela perda de estabilidade celular local da espuma, ainda em processo de cura, devido a temperatura excessiva gerada, acarretando o aumento da pressão interna dos gases presos nas células em conjunto com a desestabilização da ação

dos siloxanos envolvidos na formação das paredes e hastes celulares, formando estes colapsos pontuais observados no centro do bloco aplicado ¹⁰.

As espumas produzidas na unidade de monitoramento para acompanhamento dos perfis de crescimento, temperatura e polarização dielétrica são mostradas na linha C, onde é possível observar o mesmo efeito de escurecimento e pequenos pontos de colapso no centro da espuma produzida com 60% de substituição dos polióis virgens pelo poliál reciclado.

Figura 45: Reaplicações de espumas rígidas de poliuretano produzidas a partir dos produtos de glicólise. A) Espuma produzida; B) Corte central para avaliação do núcleo das espumas; C) Corte central das espumas aplicadas em FOAMAT®.

Os testes demonstram que as espumas formadas com até 40% de poliál reciclado apresentam bons resultados em relação ao aspecto visual da espuma reciclada, além de apresentarem tempos de reatividade plausíveis para a produção de espumas rígidas pelo método de derramamento e moldagem.

4.4 Avaliações térmicas e mecânicas das espumas recicladas

Os efeitos do polioli reciclado sobre as propriedades físicas das espumas rígidas reaplicadas foram estudados através da análise da densidade e estruturação celular, condutividade térmica, resistência à compressão e estabilidade dimensional das novas espumas.

4.4.1 Densidade e estrutura celular

A densidade e estrutura celular de poliuretanos rígidos estão profundamente relacionadas às demais propriedades mecânicas do material. Thirumal, *et al.* demonstraram a influência que a densidade exerce sobre a resistência à tração, resistência à compressão e dureza de uma série de espumas rígidas produzidas em diferentes densidades, resultando em uma queda destas propriedades conforme há uma redução na densidade da espuma rígida ⁸⁷.

Os resultados para a densidade das espumas recicladas estão dispostos na Figura 46 demonstrando um perfil de queda de densidade conforme o teor de água analisado para formulação utilizada aumenta. No entanto, a formulação R60 não segue este perfil, apresentando uma altura de crescimento inferior às demais formulações, conforme mostrado no Capítulo 3, e, portanto, maior densidade. Este comportamento se deve ao maior teor de diaminas presentes no produto de glicólise, tornando o polioli reciclado mais reativo e promovendo um elevado grau de cura e reticulação antes da expansão completa da espuma formada.

Figura 46: Resultados de densidade para as espumas rígidas frente ao conteúdo de polioli reciclado em formulação.

A estrutura celular das aplicações também sofre a influência da maior reatividade das formulações recicladas e, principalmente, de seus maiores teores de agentes reticulantes presentes em formulação, sendo estes constituídos pelas diaminas aromáticas de baixo peso molecular. Estes dois fatores contribuem para a redução do tamanho das células das espumas recicladas uma vez que contribuem para uma cura mais rápida e mais reticulada do sistema, impedindo a maior expansão das células da espuma conforme é apresentado na Figura 47.

Figura 47: Comparação qualitativa entre a estrutura celular das formulações aplicadas.

4.4.2 Condutividade térmica

A condutividade térmica (κ) é uma propriedade específica de cada material e representa o fluxo de calor (ΔQ), em watts (W) por unidade de tempo (Δt), através de uma superfície de área (A) e espessura (L) determinadas quando há um gradiente de temperatura (ΔT) entre as duas superfícies do material, na direção do fluxo de calor, e é dada pela Equação 2, onde considera-se a unidade de medida do resultado em W/m.K.

$$\kappa = \frac{\Delta Q}{A \cdot \Delta t} \frac{L}{\Delta T} \quad (2)$$

A condutividade térmica total de uma espuma rígida de poliuretano é composta pela soma de três fatores, a condutividade térmica da matriz polimérica (da ordem de 75% de contribuição), a condutividade dos gases presos no interior das células fechadas (da ordem de 20% de contribuição) e pela radiação entre as paredes

celulares (da ordem de 5% de contribuição), sofrendo alteração em suas respectivas contribuições de acordo a densidade da espuma.⁸⁸

Os resultados dos experimentos realizados com as formulações aplicadas demonstram um aumento considerável na condutividade térmica das espumas rígidas recicladas, onde há uma grande diferença em relação a espuma de referência, porém não existem diferenças significativas entre as espumas recicladas, conforme ilustra a Figura 48.

Figura 48: Resultados de condutividade térmica para as espumas rígidas frente ao conteúdo de polioli reciclado em formulação.

Esta tendência está possivelmente relacionada com a estruturação celular das espumas recicladas que, apesar de apresentarem células menores que contribuiriam para uma melhora do isolamento térmico da espuma, apresentam um maior teor de células abertas devido ao perfil exotérmico e rápida reatividade dos sistemas reciclados. Nestes sistemas ocorre um aumento repentino da temperatura do meio simultaneamente à uma rápida expansão, sendo estes fatores responsáveis por uma maior perda do agente de expansão auxiliar para a atmosfera devido ao rompimento das paredes celulares da estrutura. Uma forma de corrigir este comportamento seria o ajuste no pacote de surfactantes utilizado⁸⁹ nas formulações as quais o polioli reciclado é incorporado visando uma maior estabilização celular durante os períodos iniciais de crescimento aliada a uma redução da concentração de catalisadores, fazendo com que os perfis de exotermia e expansão das espumas sejam mais discretos. Deste modo, as espumas formadas apresentariam maior estabilidade das paredes celulares durante seu processo de formação, restando de forma mais eficiente

o agente de expansão auxiliar utilizado e, conseqüentemente, reduzindo a condutividade térmica da espuma rígida reciclada.

4.4.3 Resistência à compressão

A resistência à compressão de uma espuma de poliuretano representa a força, aplicada a uma velocidade constante, que é necessária para comprimir um corpo de prova a uma determinada porcentagem de sua altura original. Para o caso das espumas rígidas, a resistência à compressão é expressa pela tensão atingida aos 10% de deformação do corpo de prova, sendo expressa em Pa. Para os casos onde a tensão máxima registrada é atingida antes dos 10% de deformação, considera-se a tensão máxima atingida como o resultado de resistência à compressão do material testado.

Os resultados para a resistência à compressão das espumas recicladas são dispostos na Figura 49.

Figura 49: Resistência à compressão a 10% de deformação das espumas rígidas aplicadas.

É notada uma tendência de aumento dos resultados até 40% de substituição do polioli virgem pelo polioli reciclado, ocorrendo, então, uma queda de resistência com uma substituição de 60%. O aumento na resistência à compressão está associado à uma maior rigidez estrutural da matriz polimérica ⁹⁰ derivada de um maior grau de reticulação do material por conta da maior quantidade de agentes reticulantes

presentes nos polióis reciclados, sendo compostos pelas diaminas de baixo peso molecular formadas em reações secundárias. Por outro lado, conforme a quantidade de agentes reticulantes no meio aumenta, também aumenta o número de hidroxila do polioli formulado e diante de uma mesma quantidade de isocianato utilizado durante a fabricação das espumas, é gerado um desbalanço estequiométrico entre a quantidade de hidroxilas e grupos NCO disponíveis para reação podendo, então, fragilizar a estrutura da matriz polimérica. Este desbalanço estequiométrico aliado à maior teor de células abertas presentes na espuma, conforme evidenciado nos resultados de condutividade térmica, são responsáveis por prejudicar a resistência à compressão da formulação R60. De acordo com o estudo apresentado por Altoe, *et al.* espumas rígidas de poliuretano que apresentam uma resistência à compressão a 10% de deformação acima dos 150 kPa tendem a ser dimensionalmente estáveis, conforme é apresentado na próxima seção deste Capítulo.

4.4.4 Estabilidade dimensional das espumas recicladas

Os gases presos no interior das células de uma espuma rígida podem sofrer contrações e expansões em decorrência da variação da temperatura ambiente. As paredes celulares de uma espuma bem estruturada são capazes de suportar tais variações, evitando seu rompimento, assim como seu esqueleto estrutural não sofre alterações. No entanto, em casos de fragilidade do material, o poliuretano não é capaz de suportar tais variações de pressão interna e sua estrutura é prejudicada podendo ocorrer a quebra das paredes celulares e consequente perda dos gases que conferem as propriedades de isolamento térmico da espuma, ou, em diversos casos, as paredes podem se manter intactas porém a estruturação do material pode sofrer deformações gerando a contração ou expansão da espuma rígida.

Corpos de prova de 5 cm de aresta das formulações aplicadas foram submetidos a um resfriamento a 15 °C durante um período de 7 dias para um comparativo qualitativo. Os resultados apontam que para as condições empregadas no teste não são notadas diferenças entre a espuma controle e as espumas recicladas. Levando em consideração os testes de resistência à compressão e condutividade térmica é possível inferir que as espumas recicladas apresentam uma boa estruturação polimérica mas, por outro lado, perderam boa parte dos gases do interior de suas células, indicando estruturas celulares abertas. Em consequência

destas estruturas abertas as espumas rígidas recicladas sofrem menores variações de pressão interna e, somando à sua boa estruturação, não apresentam encolhimento quando submetidas às condições do teste. A Figura 50 apresenta os corpos de prova após o período dos testes evidenciando a estabilidade dimensional das espumas recicladas.

Figura 50: Corpos de prova das espumas aplicadas após teste de estabilidade dimensional qualitativa.

Os resultados apresentados neste Capítulo demonstram que as espumas rígidas recicladas apresentam boas propriedades físicas para uma substituição de até 40% de polioli reciclado. No entanto, por não haver um ajuste de formulação o material apresenta um maior teor de células abertas, prejudicando seu desempenho em condutividade térmica. Um ajuste no pacote de surfactantes pode prover uma maior estabilidade celular das formulações recicladas, consequentemente melhorando seu desempenho de isolamento térmico e uma redução na concentração de catalisadores e extensores de cadeia utilizados podem auxiliar na redução da reatividade do sistema, fazendo com que a espuma apresente parâmetros de reatividade mais sutis.

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, foi demonstrada a clivagem das cadeias poliméricas de uma espuma rígida de poliuretanos através da glicólise assistida por um reator de micro-ondas utilizando-se o DEG como glicol e o NaOH como catalisador. Parâmetros como a temperatura da reação e a concentração do catalisador desempenharam um papel fundamental na eficiência do processo, sendo estabelecida a temperatura de 230 °C e 0,68% de catalisador como valores ótimos para a reciclagem em fase única.

O polioli resultante da reciclagem em fase única apresenta similaridades com os polióis virgens utilizados como referência, no entanto, por não serem realizadas etapas de purificação ou tratamento do produto, são notadas diferenças entre sua composição e dos polióis referência principalmente em relação à presença de residuais de DEG, diaminas aromáticas e alifáticas e presença de estruturas oligoméricas de poliuretano. Apesar destas diferenças, foi demonstrada a possibilidade de reutilização do polioli reciclado para a formulação de novas espumas rígidas de poliuretano.

As espumas rígidas recicladas apresentaram um perfil de reatividade mais rápido em relação ao padrão utilizado como referência e propriedades físicas como estrutura celular, densidade, resistência à compressão e estabilidade dimensional satisfatórias para as espumas recicladas utilizando até 40% de polioli reciclado em substituição aos polióis base da formulação. Tanto o perfil de reatividade acelerado assim como o baixo desempenho em relação à condutividade térmica das espumas recicladas podem ser contornados através do ajuste das formulações recicladas, sendo os principais focos para ajustes os pacotes de catálise e surfactantes além da redução da concentração de agentes reticulantes e extensores de cadeia da formulação, sanando, deste modo, os pontos onde o polioli reciclado apresentou prejuízos às propriedades das espumas recicladas.

Como sugestões e perspectivas para trabalhos futuros podem ser elencadas no ramo das pesquisas básicas: I) a identificação, elucidação estrutural mais aprofundada e quantificação das espécies presentes nos produtos da glicólise; II) os impactos estruturais na matriz polimérica provocados pelo polioli reciclado. Como perspectivas e sugestões para futuros trabalhos no ramo da pesquisa aplicada podem ser destacadas: I) o ajuste do pacote de catalisadores das formulações recicladas

visando prover um perfil de reatividade mais discreto e similar às formulações de referência; II) o ajuste do pacote de surfactantes das formulações recicladas visando uma maior estabilização celular da espuma durante seu processo de fabricação, viabilizando, deste modo, uma melhoria na capacidade de isolamento térmico das espumas recicladas; III) a redução da concentração de agentes reticulantes e extensores de cadeia, aliados a um ajuste do índice de mistura entre polioli e isocianato visando prover uma melhor estruturação da matriz polimérica ao se utilizar teores maiores de polioli reciclado; IV) estudo do processo de glicólise assistida por micro-ondas em larga escala e sua viabilidade econômica.

6 REFERÊNCIAS

1. Bayer, O., Müller, E., Petersen, S., Piepenbrink, H. F. & Windemuth, E. New Types of Highly Elastic Substances, Vulcollans. *Rubber Chem. Technol.* **23**, 812–835 (1950).
2. Bayer, O. Deutsches Patent DE728981C: Verfahren zur herstellung von polyurethanen bzw. polyharnstoffen. (1942).
3. Sharmin, E. & Zafar, F. Polyurethane: An Introduction. in *Polyurethane* 3–16 (InTech, 2012). doi:10.5772/51663
4. Çoban, M. & Konuklar, F. A. S. A computational study on the mechanism and the kinetics of urethane formation. **963**, 168–175 (2011).
5. Szycher, M. *Szycher's Handbook of polyurethanes*. (CRC Press, 1999). doi:10.1038/142853a0
6. Vilar, W. *Química e tecnologia dos poliuretanos*. (1999).
7. Oertel, G. *Polyurethane handbook*. (Hanser Gardner, 1985).
8. Ebewe, R. *Polymer Science and Technology*. (CRC Press LCC, 2000).
9. Sonnenschein, M. *Polyurethanes Science, Technology, Markets and Trends*. (John Wiley & Sons, Inc., 2015).
10. Herrington, R. *Dow Polyurethanes: Blue Book*. (The Dow Chemical Company, 1997).
11. Flory, P. J. *Principles of polymer chemistry*. (Cornell University Press, 1953).
12. European Comission. COM(2015) 614. (2015).
13. European Comission. SWD(2018) 36 Part 1/3. (2018).
14. ISOPA. ISOPA commits to the circular economy. 2 (2016). Available at: <http://www.isopa.org/eu-policy/waste-and-resource-efficiency/circular-economy/>. (Accessed: 9th January 2019)
15. ADEME. *Panorama du marché du polyuréthane et état de l'art de ses techniques de recyclage*. (2014).
16. Yang, W. *et al.* Recycling and Disposal Methods for Polyurethane Foam Wastes. *Procedia Environ. Sci.* **16**, 167–175 (2012).
17. ISOPA. Fact Sheet: Energy recovery. 6 (2011). Available at: http://www.polyurethanes.org/uploads/documents/energy_rec.pdf. (Accessed: 9th January 2019)
18. Zia, K. M., Bhatti, H. N. & Bhatti, I. A. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *React. Funct. Polym.* **67**, 675–692 (2007).
19. Gerlock, J., Braslaw, J. & Zinbo, M. Polyurethane waste recycling. 1. Glycolysis and hydroglycolysis of water-blown foams. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **23**, 545–552 (1984).
20. Van Der Wal, H. R. R. New Chemical Recycling Process for Polyurethanes. *J. Reinf. Plast. Compos.* **13**, 87–96 (1994).
21. Mahoney, L. R. U.S. Patent 4.196.148: Hydrolysis of polyurethane foams. (1980).
22. Matuszak, M. L., Frisch, K. C. & Reegen, S. L. Hydrolysis of linear polyurethanes and model monocarbarnates. *J. Polym. Sci.* **11**, 1683–1690 (1973).
23. Nikje, M. M. A., Nikrah, M. & Mohammadi, F. H. A. Microwave-assisted Polyurethane Bond Cleavage via Hydroglycolysis Process at Atmospheric Pressure. *J. Cell. Plast.* **44**, 367–380 (2008).
24. Sheratte, M. B. U.S. Patent 4.110.266: Process for converting the decomposition

- products of the polyurethane and novel compositions thereby obtained. (1978).
25. Xue, S., Omoto, M., Hidai, T. & Imai, Y. Preparation of epoxy hardeners from waste rigid polyurethane foam and their application. *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 127–134 (1995).
 26. Modesti, M., Simioni, F. & Rienzi, S. A. Recycling of Microcellular Polyurethane Elastomer Waste. *J. Elastomers Plast.* **24**, 288–305 (1992).
 27. Wu, C.-H., Chang, C.-Y. & Li, J.-K. Glycolysis of rigid polyurethane from waste refrigerators. *Polym. Degrad. Stab.* **75**, 413–421 (2002).
 28. Borda, J., Pásztor, G. & Zsuga, M. Glycolysis of polyurethane foams and elastomers. *Polym. Degrad. Stab.* **68**, 419–422 (2000).
 29. Nikje, A., Mohammad, M., Haghshenas, M. & Garmarudi, A. B. ‘Split-phase’ glycolysis of flexible PUF wastes and application of recovered phases in rigid and flexible foams production. *Polym. - Plast. Technol. Eng.* **46**, 265–271 (2007).
 30. Simón, D., Borreguero, A. M., de Lucas, A. & Rodríguez, J. F. Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability. *Waste Manag.* **76**, 147–171 (2018).
 31. Chambret, R. F. & Wersinger, M. B. Deutsches Patent DE861926C: Verfahren zur Behandlung von Abfällen der Polyurethane. (1950).
 32. Broeck, T. R. T. & Peabody, D. W. U.S. Patent 2.937.151: Method for reclaiming cured cellular polyurethanes. (1960).
 33. Ulrich, H., Odinak, A., Tucker, B. & Sayigh, A. A. R. R. Recycling of polyurethane and polyisocyanurate foam. *Polym. Eng. Sci.* **18**, 844–848 (1978).
 34. Datta, J. & Rohn, M. Thermal properties of polyurethanes synthesized using waste polyurethane foam glycolysates. *J. Therm. Anal. Calorim.* **88**, 437–440 (2007).
 35. Kopczyńska, P. & Datta, J. Rheological characteristics of oligomeric semiproducts gained via chemical degradation of polyurethane foam using crude glycerin in the presence of different catalysts. *Polym. Eng. Sci.* (2017). doi:10.1002/pen.24466
 36. Datta, J. & Haponiuk, J. T. Influence of glycols on the glycolysis process and the structure and properties of polyurethane elastomers. *J. Elastomers Plast.* (2011). doi:10.1177/0095244311413447
 37. Kopczyńska, P. & Datta, J. Single-phase product obtained via crude glycerine depolymerisation of polyurethane elastomer: structure characterisation and rheological behaviour. *Polym. Int.* **65**, 946–954 (2016).
 38. Jutrzenka Trzebiatowska, P., Deuter, I. & Datta, J. Cast polyurethanes obtained from reactive recovered polyol intermediates via crude glycerine decomposition process. *React. Funct. Polym.* **119**, 20–25 (2017).
 39. Datta, J. Synthesis and investigation of glycolysates and obtained polyurethane elastomers. *J. Elastomers Plast.* **42**, 117–127 (2010).
 40. Datta, J., Kopczyńska, P., Simón, D. & Rodríguez, J. F. Thermo-Chemical Decomposition Study of Polyurethane Elastomer Through Glycerolysis Route with Using Crude and Refined Glycerine as a Transesterification Agent. *J. Polym. Environ.* **26**, 166–174 (2018).
 41. Molero, C., De Lucas, A. & Rodríguez, J. F. Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by ‘split- phase’ glycolysis with new catalysts. *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 894–901 (2006).
 42. Molero, C., de Lucas, A. & Rodríguez, J. F. Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by “split-phase” glycolysis: Study on the influence of reaction parameters. *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 353–361 (2008).

43. Molero, C., De Lucas, A., Romero, F. & Rodríguez, J. F. Glycolysis of flexible polyurethane wastes using stannous octoate as the catalyst. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **11**, 130–132 (2009).
44. Nikje, M. M. A., Haghshenas, M. & Garmarudi, A. B. Glycolysis of waste polyurethane integral skin foams from steering wheel. *Polym. - Plast. Technol. Eng.* **45**, 569–573 (2006).
45. Nikje, M. M. A., Haghshenas, M. & Garmarudi, A. B. Preparation and application of glycolysed polyurethane integral skin foams recycle from automotive wastes. *Polym. Bull.* **56**, 257–265 (2006).
46. Nikje, M. M. A. & Nikrah, M. Chemical recycling and liquefaction of rigid polyurethane foam wastes through microwave assisted glycolysis process. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **44**, 613–617 (2007).
47. Nikje, M. M. A. & Nikrah, M. Microwave-assisted glycolysis of polyurethane cold cure foam wastes from automotive seats in 'split-phase' condition. *Polym. - Plast. Technol. Eng.* **46**, 409–415 (2007).
48. Nikje, M. M. A., Nikrah, M. & Haghshenas, M. Microwave Assisted "Split-phase" Glycolysis of Polyurethane Flexible Foam Wastes. *Polym. Bull.* **59**, 91–104 (2007).
49. Nikje, M. M. A. & Nikrah, M. Glycerin as a new glycolysing agent for chemical recycling of cold cure polyurethane foam wastes in 'split-phase' condition. *Polym. Bull.* **58**, 411–423 (2007).
50. Nikje, M. M. A. & Mohammadi, F. H. A. Sorbitol/glycerin/water ternary system as a novel glycolysis agent for flexible polyurethane foam in the chemical recycling using microwave radiation. *Polimery/Polymers* **54**, 541–545 (2009).
51. Nikje, M. M. A. & Mohammadi, F. H. A. Polyurethane Foam Wastes Recycling under Microwave Irradiation. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **49**, 818–821 (2010).
52. Nikje, M. M. A. Polyurethane foams produced from components received in microwave assisted recycling of PUR waste and starch liquefaction. *Polimery* **57**, 11–17 (2012).
53. Simón, D., Borreguero, A. M., de Lucas, A., Molero, C. & Rodríguez, J. F. Novel polyol initiator from polyurethane recycling residue. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **16**, 525–532 (2014).
54. Simón, D., Borreguero, A. M., De Lucas, A. & Rodríguez, J. F. Glycolysis of viscoelastic flexible polyurethane foam wastes. *Polym. Degrad. Stab.* **116**, 23–35 (2015).
55. Simón, D., Borreguero, A. M., De Lucas, A. & Rodríguez, J. F. Glycolysis of flexible polyurethane wastes containing polymeric polyols. *Polym. Degrad. Stab.* (2014). doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.009
56. Simón, H. Glycolysis process for polyurethane waste recycling. (2017).
57. Pielichowski, K., Kulesza, K. & Pearce, E. M. Thermal degradation studies on rigid polyurethane foams blown with pentane. *J. Appl. Polym. Sci.* **88**, 2319–2330 (2003).
58. Murai, M., Sanou, M., Fujimoto, T. & Baba, F. Glycolysis of rigid polyurethane foam under various reaction conditions. *J. Cell. Plast.* **39**, 15–27 (2003).
59. Dos Santos, L. M., Carone, C. L. P., Dullius, J., Ligabue, R. & Einloft, S. Using different catalysts in the chemical recycling of waste from flexible polyurethane foams. **23**, 608–613 (2013).
60. Modesti, M., Simioni, F., Munari, R. & Baldoin, N. Recycling of flexible polyurethane foams with a low aromatic amine content. *React. Funct. Polym.* **26**, 157–165 (1995).

61. Kappe, C. O. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1127 (2008).
62. Sanseverino, A. M. Micro-ondas em síntese orgânica. *Quim. Nova* **25**, 660–667 (2002).
63. ASTM International. *D4274-11: Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols*. (2011). doi:10.1520/D4274-11.
64. The Dow Chemical Company. *DOWM 101485: Basicity of certain alkylene oxide derivatives and related materials by potentiometric titration*. (2016).
65. ASTM International. *D4878-08: Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Viscosity of Polyols*. (2008). doi:10.1520/D4878-08.2
66. ABNT. *NBR 11506 MB 1675: Espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmica - Determinação da massa específica aparente - Método de ensaio*. (1991).
67. ABNT. *NBR 12094 MB 3431: Espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico - Determinação da condutividade térmica*. (1991).
68. ASTM International. *D1621-10: Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics*. (2010). doi:10.1520/D1621-10.2
69. Aguado, A., Martinez, L., Moral, A., Feroso, J. & Irusta, R. Chemical recycling of polyurethane foam waste via glycolysis. *Chem. Eng. Trans.* (2011). doi:10.3303/CET1124179
70. Molero, C., De Lucas, A., Romero, F. & Rodriguez, J. F. Influence of the use of recycled polyols obtained by glycolysis on the preparation and physical properties of flexible polyurethane. *J. Appl. Polym. Sci.* (2008). doi:10.1002/app.28136
71. Molero, C., de Lucas, A. & Rodríguez, J. F. Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by 'split-phase' glycolysis: glycol influence. *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 221–228 (2006).
72. Paciorek-Sadowska, J., Borowicz, M., Czupryński, B., Tomaszewska, E. & Liszkowska, J. Oenothera biennis seed oil as an alternative raw material for production of bio-polyol for rigid polyurethane-polyisocyanurate foams. *Ind. Crops Prod.* **126**, 208–217 (2018).
73. Ibrahim, S., Ahmad, A. & Mohamed, N. Characterization of Novel Castor Oil-Based Polyurethane Polymer Electrolytes. *Polymers (Basel)*. **7**, 747–759 (2015).
74. Jutrzenka Trzebiatowska, P., Dzierbicka, A., Kamińska, N. & Datta, J. The influence of different glycerine purities on chemical recycling process of polyurethane waste and resulting semi-products. *Polym. Int.* **67**, 1368–1377 (2018).
75. Alva, G., Lin, Y. & Fang, G. Synthesis and characterization of chain-extended and branched polyurethane copolymers as form stable phase change materials for solar thermal conversion storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **186**, 14–28 (2018).
76. Cuscurida, M. U.S. Patent 3.393.243: Process of preparing polyoxypropylene polyether polyols. (1968).
77. Olstowki, F. & Nafzinger, J. U.S. Patent 4.282.387: Process for preparing polyols. (1981).
78. Weissberg, S. G., Simha, R. & Rothman, S. Viscosity of dilute and moderately concentrate polymer solutions. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934). **47**, 298–314 (1951).
79. Lebas, C. L. & Turley, P. A. Primary Hydroxyl Content in Polyols-Evaluation of

- Two Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Methods. *J. Cell. Plast.* **20**, 194–199 (1984).
80. Saito, T., Yamaji, T., Hayamizu, K., Yanagisawa, M. & Yamamoto, O. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Available at: https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi. (Accessed: 15th January 2019)
 81. Kraitape, N. & Thongpin, C. Influence of Recycled Polyurethane Polyol on the Properties of Flexible Polyurethane Foams. *Energy Procedia* **89**, 186–197 (2016).
 82. Zhao, Y., Gordon, M. J., Tekeei, A., Hsieh, F.-H. & Suppes, G. J. Modeling reaction kinetics of rigid polyurethane foaming process. *J. Appl. Polym. Sci.* **130**, 1131–1138 (2013).
 83. Furtwengler, P., Matadi Boubimba, R., Sarbu, A. & Avérous, L. Novel Rigid Polyisocyanurate Foams from Synthesized Biobased Polyester Polyol with Enhanced Properties. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 6577–6589 (2018).
 84. Hofmann, B. H. W. & Gross, J. D. Dielectric polarization measurement with CMD provides new insight into the foaming process. in (Polyurethanes EXPO, 2001).
 85. Simon, J., Barla, F., Kelemen-Haller, A., Farkas, F. & Kraxner, M. Thermal stability of polyurethanes. *Chromatographia* **25**, 99–106 (1988).
 86. Chambers, J., Jiricny, J. & Reese, C. B. The thermal decomposition of polyurethanes and polyisocyanurates. *Fire Mater.* **5**, 133–141 (1981).
 87. Thirumal, M., Khastgir, D., Singha, N. K., Manjunath, B. S. & Naik, Y. P. Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam. *J. Appl. Polym. Sci.* **108**, 1810–1817 (2008).
 88. Jarfelt, U. & Ramnas, O. Thermal conductivity of polyurethane foam. Best performance. in *10th International symposium on district heating and cooling* (2006).
 89. Han, M. S. *et al.* Effects of silicone surfactant on the cell size and thermal conductivity of rigid polyurethane foams by environmentally friendly blowing agents. *Macromol. Res.* **17**, 44–50 (2009).
 90. Altoe, P., Dean, G. H., Parenti, V. & Clavel, P. Comparison of Technology and New Developments with Hydrocarbon Blown Rigid Foams Shows a Clear Tendency to Cyclopentane/Hydrocarbon Blends. *J. Cell. Plast.* **36**, 70–85 (2000).

7 ANEXOS

Figura 51: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 1 do planejamento.

Figura 52: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 2 do planejamento.

Figura 53: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 3 do planejamento.

Figura 54: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 4 do planejamento.

Figura 55: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 5 do planejamento.

Figura 56: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 6 do planejamento.

Figura 57: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 7 do planejamento.

Figura 58: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 8 do planejamento.

Figura 59: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 9 do planejamento.

Figura 60: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 10 do planejamento.

Figura 61: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 11 do planejamento.

Figura 62: Espectro de infravermelho dos produtos de glicólise obtidos a através do experimento 12 do planejamento.

Figura 63: Espectro de infravermelho do poliálcool base utilizado na formulação das espumas rígidas originais.

Figura 64: Espectro de infravermelho do poliálcool formulado utilizado na fabricação das espumas originais.

Figura 65: Espectro de infravermelho do isocianato polimérico utilizado na fabricação das espumas originais e recicladas.

Figura 66: Espectro de infravermelho da solução de 0,68% NaOH em DEG.

Figura 67: Espectro de infravermelho do polioli formulado com 20% de polioli base reciclado.

Figura 68: Perfil da área da banda monitorada dos produtos de glicólise obtidos no planejamento experimental em relação à concentração de catalisador utilizada.

Figura 69: Perfil do número de hidroxila dos produtos de glicólise obtidos no planejamento experimental em relação à concentração de catalisador utilizada.

Figura 70: Perfil da viscosidade dos produtos de glicólise obtidos no planejamento experimental em relação à concentração de catalisador utilizada.

Figura 71: Perfil da basicidade dos produtos de glicólise obtidos no planejamento experimental em relação à concentração de catalisador utilizada.

Figura 72: Perfil da área da banda monitorada dos produtos de glicólise obtidos no planejamento experimental em relação à temperatura utilizada.

Figura 73: Perfil do número de hidroxila dos produtos de glicólise obtidos no planejamento experimental em relação à temperatura utilizada.

Figura 74: Perfil da viscosidade dos produtos de glicólise obtidos no planejamento experimental em relação à temperatura utilizada.

Figura 75: Perfil da basicidade dos produtos de glicólise obtidos no planejamento experimental em relação à temperatura utilizada.

Figura 76: Espectro de RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃) do produto de glicólise do experimento 6 (A) do planejamento.

Figura 77: Espectro de RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃) do produto de glicólise do experimento 11 (B) do planejamento.

Figura 78: Espectro de RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃) do produto de glicólise do Experimento 5 (C) do planejamento.

Figura 79: Análise estatística da área da banda monitorada dos produtos de glicólise obtidos através do planejamento experimental.

Figura 80: Perfil de previsão da área da banda monitorada em relação à temperatura e concentração de catalisador utilizadas no planejamento experimental.

Súmula curricular

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Saymon Alex Silva Licciardi

Local e data de nascimento: Taquaritinga - SP, 30 de janeiro de 1990

2. EDUCAÇÃO

2009 – 2014: Bacharelado em Química, UNIFESP, Diadema, SP

2015 – 2019: Mestrado Profissional em Tecnologia Química, USP, São Paulo, SP

3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2014: Química e Tecnologia dos Poliuretanos. (Carga horária: 20h)

4. OCUPAÇÃO

2013 – 2014: Estágio em Pesquisa e Desenvolvimento – Dow Brasil Sudeste Ltda.

2014 – 2016: Técnico em Suporte Tecnológico e Desenvolvimento de Aplicações – Dow Brasil Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ind. Ltda.

2016 – 2019: Especialista em Desenvolvimento de Aplicações e Serviços Técnicos – Dow Brasil Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ind. Ltda.

5. PUBLICAÇÕES

a. Resumos em Congressos

Licciardi, S. A. S. Reciclagem de poliuretanos rígidos através da glicólise assistida por micro-ondas. VI Workshop do Programa de Mestrado Profissional Tecnologia em Química e Bioquímica do IQUSP, 2018, São Paulo, Brasil. (Pôster)

Licciardi, S. A. S. Reciclagem de poliuretanos rígidos através da glicólise assistida por micro-ondas. III Workshop do Programa de Mestrado Profissional Tecnologia em Química e Bioquímica do IQUSP, 2015, São Paulo, Brasil. (Pôster)

Licciardi, S. A. S., Massari, J., Mano, C. M., Di Mascio, P., Bechara, E. J. H. Oxidação da acroleína por peroxinitrito: Uma possível fonte endógena de oxigênio molecular singlete $^1\Delta_g$. 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia, Brasil. (Pôster)

b. Palestras Técnicas

Licciardi, S. A. S. Aplicações de elastômeros de poliuretano para indústria petrolífera. The Dow Chemical Company, 2019, Jundiaí, Brasil.

Licciardi, S. A. S. Aplicações de elastômeros microcelulares de poliuretano na fabricação de filtros automotivos. The Dow Chemical Company, 2018, São Paulo, Brasil.

Licciardi, S. A. S. Elastômeros em Spray, o futuro dos revestimentos de proteção. ABRAFATI 2017, 2017, São Paulo, Brasil.

Licciardi, S. A. S. Aplicação de resinas base isocianato para fabricação de painéis de madeira. Instituto Brasileiro de Árvores, 2017, São Paulo, Brasil.