

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS (PGMAT)**

Solange Mielke

**ESTUDO DO EFEITO DE SUCESSIVAS
DESPOLIMERIZAÇÕES SOBRE AS PROPRIEDADES
TÉRMICAS E MECÂNICAS DA ESPUMA RÍGIDA DE
POLIURETANO**

Florianópolis
2012

Solange Mielke

**ESTUDO DO EFEITO DE SUCESSIVAS
DESPOLIMERIZAÇÕES SOBRE AS PROPRIEDADES
TÉRMICAS E MECÂNICAS DA ESPUMA RÍGIDA DE
POLIURETANO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado

Co-orientadora: Prof.^a Dra. Daniela Becker.

Florianópolis

2012

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

M631e Mielke, Solange

Estudo do efeito de sucessivas despolimerizações sobre as propriedades térmicas e mecânicas da espuma rígida de poliuretano [dissertação] / Solange Mielke ; orientador, Ricardo A. F. Machado. - Florianópolis, SC, 2012.

100 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência dos materiais. 2. Engenharia de materiais. 3. Poliuretanas. 4. Espuma. 5. Polimerização. I. Machado, Ricardo Antonio Francisco. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

CDU 620.1

Solange Mielke

**ESTUDO DO EFEITO DE SUCESSIVAS
DESPOLIMERIZAÇÕES SOBRE AS PROPRIEDADES
TÉRMICAS E MECÂNICAS DA ESPUMA RÍGIDA DE
POLIURETANO**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de “Mestre”, e aprovado em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis. 29 de Março de 2012.

Prof. Ricardo A. F. Machado,
Dr.
Orientador
Universidade UFSC

Profª. Daniela Becker, Dra.
Co-Orientadora
Universidade UDESC

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr. – UFSC

Profª. Cláudia Sayer, Dra. – UFSC

Prof. Carlos Alberto Klimeck Gouvêa, Dr. – SOCIESC

*Aos meus queridos pais e
irmãos, pelo carinho e apoio
incondicional que depositaram
em mim ao longo de todos esses
anos de estudos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder saúde e vida, permitindo desta forma a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, por me aceitar em seu grupo de pesquisa e dedicar parte de seu tempo à correção deste trabalho e acima de tudo por sua paciência nos momentos difíceis.

A minha co-orientadora, por mais uma vez estarmos trabalhando juntas, por sua confiança e carinho.

Aos professores, Carlos Alberto Klimeck Gouvêa, Cláudia Sayer e Guilherme Mariz de Oliveira Barra, participantes da banca de defesa desta dissertação por terem aceitado avaliar este trabalho.

Ao meu irmão de alma Luiz Gustavo Rovaris, pelas inúmeras viagens, por aturar os meus momentos de extrema preocupação e me fazer rir das tragédias diárias.

A Elio Lopes por sanar algumas dúvidas no âmbito experimental ao longo do projeto.

Aos amigos do LCP em especial a Luiz Fernando Belchior, Claudia Angela Capeletto e Tiago da Rosa Augustinho, por serem as forças faltantes de minhas mãos na montagem do sistema e a Mariana Zimmermann Antunes pela positividade contagiante.

A Dow Química e seus funcionários Paulo Altoé e Reginaldo Duarte por sua prontidão e gentileza, e a Luciane Sabino pela realização dos ensaios de titulação e teor de umidade.

A Marly da Silveira Soldi pela realização dos ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA), mas acima de tudo pelos preciosos esclarecimentos, carinho e amizade.

A Carmen Müller por sua sinceridade, amizade e ajuda sempre que foi necessária.

Aos amigos do laboratório Polimat da UFSC em especial a Fernanda Coutinho Soares, Maria Alice Witt e Rodrigo Cercená, pela atenção e apoio.

As minhas amigas de república Ana Cláudia Philippus e Carla Irene Zampieron, pelo convívio harmonioso, amizade, ajuda e descontração.

Ao professor Valdir Soldi pelo auxílio na realização do ensaio de espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR).

A Whirlpool Latin América, pela doação dos materiais e utilização do laboratório de físico-química para a realização de alguns testes, e aos

seus funcionários: Luciana Aguiar, Gessica Meris, Cecilia Yonoga Futemma, Geraldo Thomaz, José Guizoni Jr, pela boa recepção no ambiente industrial e esclarecimentos a respeito da homogenização dos reagentes empregados na produção da espuma rígida de poliuretano.

A Wolmir Effting a quem devo muito, por colaborar com sua experiência na execução dos ensaios realizados na Whirlpool Latin América.

Agradeço também à Universidade Federal de Santa Catarina, ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e ao Laboratório de Controle de Processos por todo o suporte que permitiram a elaboração deste trabalho.

A Capes pelo apoio financeiro que viabilizou a conclusão deste estudo.

“O poder nasce do querer. Sempre que o homem aplicar a veemência e perseverante energia de sua alma a um fim, vencerá os obstáculos, e, se não atingir o alvo fará, pelo menos, coisas admiráveis.”

(Dale Carnegie)

RESUMO

Os poliuretanos representam uma classe de polímeros que se destacam devido à sua grande versatilidade. Como espumas rígidas ganham mercado na indústria de refrigeração doméstica, sendo utilizadas com a finalidade de conferir propriedades de isolamento térmico e de dar estruturação mecânica às portas e gabinetes. Apesar da indústria, ter alcançado um alto índice de eficiência é inevitável à geração de resíduos oriundos de sobras, “tray out” de máquinas e do retorno de produtos ao fim da vida útil. Diversos pesquisadores propuseram rotas de reciclagem química e mostraram que é possível produzir uma espuma com qualidade e destina - lá à mesma aplicação, porém em nenhum destes estudos é verificado quantas vezes será possível repetir este ciclo com um percentual de polímero decomposto “sem purificação” por até quatro vezes, sem que suas propriedades sejam comprometidas. O objetivo deste trabalho é analisar a influência de sucessivas despolimerizações e expansões, nas propriedades térmicas e mecânicas da espuma rígida de poliuretano. Foi realizada a despolimerização via glicólise utilizando dietilenoglicol e o acetato de potássio como solvente e catalisador respectivamente, mantendo-se as proporções mássicas resíduo solvente 1:1 PUR/DEG e resíduo catalisador 1:0,02 PUR/ KAc, que se mostraram mais eficientes para tratar os resíduos deste segmento. O produto da despolimerização foi caracterizado para que a qualidade do polímero decomposto fosse acompanhada. O polímero decomposto, produto da reação de despolimerização foi utilizado como parte da matéria-prima na formação da nova espuma, em um percentual de 10% que se mostrou adequado para satisfazer às necessidades da indústria de refrigeração doméstica, sem comprometimento de suas propriedades. As expansões foram realizadas mantendo os padrões de uma indústria fabricante de refrigeradores. As propriedades mecânicas e térmicas foram analisadas por ensaio de densidade, compressão, “creep test”, condutividade térmica, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA), conforme as normas estabelecidas para este segmento. Após quatro ciclos de despolimerizações e expansões consecutivas não foram observadas alterações significativas nas propriedades mecânicas e térmicas da espuma. Os resultados validam a repetibilidade do ciclo de reciclagem para as espumas produzidas com

um percentual de polímero decomposto “sem purificação” em até quatro ciclos.

Palavras-chave: poliuretano, glicólise, espuma rígida de poliuretano, sucessivas despolimerizações.

ABSTRACT

The polyurethanes represent a class of polymers that stand out because of its great versatility. As the market make rigid foams in domestic refrigeration industry and are used in order to provide thermal insulation properties and give structure to the mechanical parts and offices. Although the industry has achieved a high level of efficiency is the inevitable generation of waste from leftovers, "tray out" machines and return the product end of life. Several researchers have proposed chemical recycling routes and showed that it is possible to produce a foam with quality and designed - there the same application, but in none of these studies is checked how many times you can repeat this cycle as a percentage of polymer decomposed "without purification" by up to four times, without their properties being compromised. The aim of this paper is to analyze the influence of successive depolymerization and expansions in thermal and mechanical properties of rigid polyurethane foam. Depolymerization was carried out via glycolysis using potassium acetate and diethylene glycol as solvent and catalyst respectively, keeping the mass ratios 1:1 PUR residue solvent / catalyst residue DEG and 1:0,02 PUR / KAC, which are more efficient for treat the waste in this segment. The product of depolymerization was characterized for the quality of the recovered polymer was accompanied decomposed. The recovered polymer decomposed, the reaction product of glycolysis was used as part of the raw material in the formation of new foam, on a percentage of 10% which is adequate to meet the needs of the domestic refrigeration industry without compromising its properties. The expansions were carried out maintaining the standards of an industry manufacturer of refrigerators. The mechanical and thermal properties were analyzed by testing the density, compressibility, "creep test", thermal conductivity, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), in accordance with standards established for this segment. After four cycles of consecutive expansions depolymerization and there were no significant changes in mechanical and thermal properties of the foam. The results validate the repeatability of the cycle of recycling for the foams produced with a percentage of recovered polymer decomposed to four cycles.

Keywords: polyurethane, glycolysis, rigid polyurethane foam, successive depolymerization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Consumo mundial por segmento	35
Figura 2 – Etapas de formação da espuma	37
Figura 3 – Esquema do sistema empregado para despolimerização dos resíduos de PU	44
Figura 4- Desempenho dos glicóis (■) MEG, (◆) DEG, (Δ) MPG	46
Figura 5- Cromatogramas GPC das amostras obtidas na fase superior com MEG e DEA como agente glicólise em função do tempo. Pico I - Uretano oligômeros; Pico II - Polioliol poliéter recuperado; Picos III e IV - Subprodutos de reação; Pico V - Agente de glicólise (MEG e DEA) .	47
.....	
Figura 6 - Evolução do conteúdo de polioliol na fase superior durante a reação da glicólise de espumas de PU para catalisadores diferentes na presença de DEG como agente glicólise	48
Figura 7 - Equipamento utilizado para a reação de despolimerização ..	56
Figura 8 – (a) Agitador mecânico e (b) vista superior da parte inferior do molde utilizado para as expansões.	61
Figura 9 – (a) Ferramenta de corte, (b) obtenção dos corpos-de-prova para ensaios mecânicos e (c) ensaios térmicos	62
Figura 10 – Equipamento utilizado para medir a densidade aparente do núcleo do corpo-de-prova	63
Figura 11 - Máquina universal testes Instron 3369 ..	64
Figura 12 - Equipamento empregado para realização do “creep test” ..	65
Figura 13 – Equipamento empregado para medir a condutividade térmica ou fator K ..	66
Figura 14 - Espectro no infravermelho da amostra da espuma rígida de poliuretano.....	68
Figura 15 - (a) Espectro Infravermelho da reação no início T_0 e fim T_{120} ; (b) Ampliação do espectro nos números de ondas 1720 e 1450 cm^{-1} ..	70
Figura 16 – Detalhe do sistema de despolimerização.....	75
Figura 17 – Massa molecular em função do tempo de eluição.	78
Figura 18 – Espuma produzida com 100% de polioliol virgem.	79

Figura 19 – (a) Espumas produzidas com um percentual de 10% polímero decomposto recuperado referente a primeira e (b) segunda despolimerização respectivamente.....	80
Figura 20 – (a) Espumas produzidas com um percentual de polioliol de 10% recuperado referente a terceira e (b) quarta despolimerização respectivamente.....	80
Figura 21 – Curva de DSC da espuma padrão com 100% de polioliol puro	90
Figura 22 – Curva de DSC da espuma expandida com 10% polímero decomposto da 1ª despolimerização.....	90
Figura 23 – Curva de DSC da espuma expandida com 10% polímero decomposto da 2ª despolimerização	91
Figura 24 Curva de DSC da espuma expandida com 10% polímero decomposto da 3ª despolimerização	91
Figura 25 Curva de DSC da espuma expandida com 10% polímero decomposto da 4ª despolimerização	92
Figura 26 – Curvas da TGA para as expansões	93
Figura 27- Curvas da DTG para as expansões	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades térmicas de alguns isolantes	38
Tabela 2 - Influência da temperatura nos produtos obtidos	50
Tabela 3 - Correlação das bandas e as funções dos espectros da espuma rígida de poliuretano.....	69
Tabela 4 – Estimativa da taxa de conversão do grupo funcional -NCOO- (X%) da reação de despolimerização	71
Tabela 5 - Índice de hidroxilas dos produtos.....	73
Tabela 6 – Teor de umidade obtido ao longo dos ciclos de despolimerizações	75
Tabela 7 - Massas molares do polioliol puro e dos produtos da despolimerização ao longo dos ciclos de despolimerizações	77
Tabela 8 - Densidade do núcleo dos blocos expandidos	81
Tabela 9 - Resultados de resistência à compressão para espuma expandida com polioliol virgem e com o polímero decomposto ao longo dos ciclos de despolimerizações.....	82
Tabela 10 – Percentual de participação do polímero decomposto “sem purificação” na formulação em 244 g de material.....	84
Tabela 11 - Resultados do “creep test” da espuma padrão e das expandidas com um percentual de polímero decomposto ao longo dos quatro ciclos de despolimerizações	86
Tabela 12 - Resultados de condutividade térmica da espuma padrão e das expandidas com um percentual de polímero decomposto ao longo dos quatro ciclos de despolimerizações.....	87
Tabela 13 - Resultados obtidos após aceleração da pós-cura do corpo-de-prova em estufa a 70 ⁰ C por 24 h.	88
Tabela 14 - Comparativo da Tg ao longo dos ciclos de despolimerizações e expansões	89
Tabela 15– Dados do processo de degradação térmica, obtidos através das curvas de TG e DTG	95

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Reação de obtenção do Poliuretano	34
Equação 2 Reações de formação do poliuretano e expansão	36
Equação 3 – Reação de glicólise de um poliuretano	41
Equação 4 – Despolimerização e dissociação térmica conforme equação 4a e 4b respectivamente	51
Equação 5 – Estimação da taxa de conversão	71

FLUXOGRAMA

Fluxograma 1 - Cálculo de contribuição do polímero decomposto ao longo de cada ciclo de despolimerização.	60
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEA – Agente de expansão auxiliar
CFC – Clorofluorcarbono
CO₂ – Dióxido de carbono
DEA – Dietanolamina
Dec - Decomposto
DEG – Dietilenoglicol
Desp. – Despolimerização
DSC – Calorimetria exploratória diferencial
DTG - Derivada do TGA
Exp. – Expansão
FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourrier
GC/MS – Cromatografia gasosa – espectrometria de massa
GPC – Cromatografia de permeação em gel
KAc – Acetato de potássio
KOH – Hidróxido de potássio
MDI – Difenilmetano diisocianato
NAOH – Hidróxido de sódio
PER – Pentaeritriol
PU – Poliuretano
PUR – Espuma rígida de poliuretano
Pus – Poliuretanos
RIM – Reaction injection molding
Mn – Massa molar numérica média
Mw – Massa molar mássica média
Mw/Mn – Polidispersividade
Mz – Massa molar ponderal média
Rec. – Recuperado
TDA - Diaminotolueno
TDI – Tolueno diisocianato
Tg – Transição vítrea
TGA – Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

Ø – Diâmetro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 OBJETIVOS	31
2.1 OBJETIVO GERAL	31
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	33
3.1 HISTÓRICO	33
3.2 POLIURETANOS	33
3.3 ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO (PUR).....	35
3.4 RECICLAGEM DOS POLIURETANOS.....	39
3.5 RECICLAGEM QUÍMICA	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
4.1 MATERIAIS	55
4.2 MÉTODOS	55
4.2.1 Moagem dos resíduos de PUR.....	55
4.2.2 Reação de despolimerização.....	55
4.3 CARACTERIZAÇÕES DO POLÍMERO DECOMPOSTO	56
4.3.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)	56
4.3.2 Titulação	57
4.3.3 Titulação Karl-Fisher para determinação do teor de umidade.....	57
4.3.4 Massa Molar	57
4.3.2 Montagem do sistema para as homogeneizações e expansões realizadas no (LCP)	61
4.3.3 Homogeneizações e expansões realizadas no Laboratório de Físico-química de uma indústria regional.....	61

3.4.4	Preparação dos corpos-de-prova.....	62
3.5	CARACTERIZAÇÕES FÍSICA E MECÂNICA DO PUR.....	62
3.5.1	Ensaio densidade.....	62
3.5.2	Ensaio de compressão.....	63
3.5.3	“Creep test”	64
3.6	CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS DO PUR.....	65
3.6.1	Ensaio de condutividade térmica ou fator K.....	65
3.6.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	66
3.6.3	Termogravimetria (TGA)	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO DECOMPOSTO	67
4.1.1	Ensaio de espectroscopia no infravermelho (FTIR)	67
4.1.2	Titulação – índice de hidroxilas.....	72
4.1.2	Teor de umidade	74
4.1.3	Cromatografia de permeação em gel (GPC)	76
4.2	POLIMERIZAÇÕES E EXPANSÕES.....	78
4.2.1	Densidade do núcleo	80
4.2.2	Resistência à compressão	81
4.2.3	“Creep test”	85
4.2.4	Condutividade térmica ou fator K	86
4.2.5	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	88
4.2.6	Termogravimetria (TGA)	92
6	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
7	CONCLUSÃO	98
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

1 INTRODUÇÃO

Muitos benefícios na qualidade de vida se devem ao advento e evolução da ciência dos polímeros. Leves, resistentes, baratos (se comparados a outros materiais como o alumínio, por exemplo) e extremamente versáteis. São destinados a aplicações nos mais variados segmentos das indústrias.

Os polímeros podem ser naturais ou sintéticos e são classificados em termoplásticos, elastômeros e termofixos. Dentre os termofixos destacam-se os poliuretanos que podem ser encontrados como espuma rígida, semi-rígida e flexível. São obtidos pela reação de polimerização de adição em etapas entre um isocianato e um polioliol, no mínimo bifuncional com demais aditivos, sendo essa formulação variável dependendo da aplicação ao qual o polímero será destinado (VILAR, 2002).

Após a década de 80, foi registrado um grande aumento do consumo das espumas rígidas de PU pelas indústrias fabricantes de eletrodomésticos, que buscavam o aprimoramento da propriedade de condutividade térmica de seus refrigeradores e freezers, visando à redução do consumo de energia pelo incremento da capacidade de isolamento. Entretanto, isto também resultou em situações indesejáveis, como a destinação incorreta de tais materiais, originando um grande problema ambiental, uma vez que estas espumas caracterizam-se por serem materiais termofixos, ou seja, uma vez expandidas tornam-se sólidos infusíveis e indissolúveis. Associado a isso, o seu armazenamento e transporte são dispendiosos, quando consideramos que uma pequena quantidade representa um grande volume em função de sua baixa densidade (LUCKMANN, 2005).

O poliuretano ganhou o mundo por ser um material bastante versátil, na América latina o consumo aproximado deste material é de cerca de 500 mil toneladas por ano, representando aproximadamente 6% do mercado mundial de consumo deste polímero. Atualmente o Brasil consome 56% do volume da América latina e 68% do Mercosul. A espuma mais comercializada é a flexível utilizada em colchões, estofados domésticos e automotivos entre outras aplicações. As espumas rígidas ocupam o segundo lugar com aproximadamente 16% do volume, sendo que 60% são utilizados principalmente nas indústrias de refrigeração para isolamento térmico de refrigeradores e freezers e o

volume restante é utilizado pela indústria de transporte e construção civil (VILAR, 2002).

A indústria de refrigeradores por sua vez gera um elevado descarte destes resíduos em função do controle de processo, “tray out” de máquinas, programas governamentais incentivando a troca de refrigeradores, para redução do consumo de energia elétrica e outros motivos referentes ao setor. No Brasil o destino final destes resíduos é a deposição em aterro industrial (LOPES, 2010).

Segundo Lopes, somente uma indústria fabricante de refrigeradores e freezer do Estado de Santa Catarina, recebeu no ano de 2009, aproximadamente, 150 mil refrigeradores que retornam de campo no final da vida útil, independentemente de quem os produziu no passado, sendo que cada produto tem massa mínima de 4k de PUR distribuídos entre portas e gabinetes. Pode-se dizer que foram depositados em aterro industrial somente em 2009, 600 toneladas de PUR provenientes de produtos que retornaram de campo. Este material dispôs de um volume para acomodação superior a 20 mil m³ no aterro industrial (LOPES, 2010).

Em 2006 este material gerou 26.778 toneladas de resíduos, para 2012 a projeção estimada é de 35.275 toneladas. O destino final dos resíduos industriais normalmente, são os aterros industriais, onde levam centenas de anos para se decompor, causando danos ao meio ambiente e a sociedade (ECOPOL).

Tal problemática motivou diversos pesquisadores a estudarem métodos eficiente e ecologicamente corretos para o reaproveitamento destes resíduos, destacando-se, assim, os estudos de reciclagem química via glicólise, que mostraram melhor relação custo benefício para o tratamento destes rejeitos. Através do emprego de solvente e temperaturas na faixa dos 175 a 200⁰C, as cadeias do poliuretano são quebradas em sucessivas reações de transesterificações, convertendo os resíduos da espuma rígida de poliuretano em polióis de alta qualidade, ou seja, matéria-prima que poderá ser empregada na fabricação de novas espumas. Através do emprego de um percentual desde poliól recuperado na formulação sem comprometimento de suas propriedades (ZIA e colaboradores, 2007 e MOTTA 2011).

Atualmente, as indústrias que utilizam a espuma rígida de PU têm se preocupado com o descarte dos resíduos da produção e dos produtos no fim de sua vida útil. A introdução de novas tecnologias e métodos para efetuar a reciclagem destes resíduos levará à diminuição dos

mesmos e, num futuro próximo, a diminuição no custo de produção das espumas nos produtos comercializados, além do ganho ambiental e social que a reciclagem ocasiona.

Dentro deste contexto, como não há relatos a respeito da repetitibilidade do ciclo de sucessivas despolimerizações reportados na literatura até o presente momento. O estudo realizado tem como objetivo principal, empregar os mesmos parâmetros reacionais utilizados por Lopes (2010), para a obtenção do polímero decomposto que se mostrou mais eficiente para tratar os resíduos deste segmento da indústria. Além disso, desenvolver um estudo sobre os efeitos de quatro ciclos de sucessivas despolimerizações e expansões em espumas produzidas com um percentual de 10% de polímero decomposto “sem purificação” como parte da matéria-prima. Analisando desta forma, se o comportamento das propriedades térmicas e mecânicas das espumas produzidas com um percentual de polímero decomposto será mantido ao longo desses ciclos. Avaliando-se então, a repetitibilidade do ciclo de reciclagem em até quatro vezes consecutivas.

Com o desenvolvimento deste estudo pretende-se contribuir com novos dados para a literatura técnica e científica sobre o comportamento das propriedades térmicas e mecânicas das espumas rígidas de PU em função de sucessivas despolimerizações e expansões, evidenciando que a despolimerização via glicólise é uma excelente alternativa para reduzir o problema do descarte destes resíduos, avaliando se é possível a sua reprodutibilidade em até quatro ciclos, sem que haja comprometimento de suas propriedades térmicas e mecânicas.

Na sequência deste documento é apresentada a revisão bibliográfica dos assuntos abordados referentes à pesquisa realizada, os materiais e métodos que foram utilizados, resultados e discussões obtidos, conclusão, recomendações para trabalhos futuros e referências bibliográficas utilizadas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é investigar os efeitos de sucessivas despolimerizações sobre as propriedades térmicas e mecânicas da espuma rígida de poliuretano.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral proposto, determinam-se como objetivos específicos:

- Obter o polímero decomposto através da despolimerização via glicólise;
- Empregar um percentual de 10% de polímero decomposto “sem purificação”, como parte da matéria-prima nas formulações de polimerizações e expansões de todos os blocos expandidos;
- Acompanhar e avaliar as propriedades térmicas e mecânicas ao longo de quatro ciclos consecutivos de polimerizações e expansões, verificando desta forma, se é possível destinar esta nova espuma produzida com um percentual de polímero decomposto, a mesma aplicação de origem, por até quatro ciclos consecutivos de reciclagens, sem que suas propriedades térmicas e mecânicas sejam comprometidas.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 HISTÓRICO

O desenvolvimento comercial dos poliuretanos surgiu do trabalho do químico Otto Bayer na tentativa de contornar as patentes da Dupont do Nylon 6.6. Bayer e sua equipe anunciaram as reações envolvendo um isocianato e um composto hidroxilado, porém a aplicação comercial para essa reação só ocorreu com a chegada da segunda guerra mundial (SZYCHER, 1999).

Países como Estados Unidos e Inglaterra aplicaram grande energia no desenvolvimento de alternativas utilizando produtos a base de uretano, sendo que este esforço fez com que o PU se tornasse mundialmente conhecido (ALIMENA, 2009).

A década de 1950 registrou o desenvolvimento comercial dos PU em espumas flexíveis e elastômeros. A partir da década de 60 registrou-se o uso de Clorofluorcarbonos (CFC), como agentes de expansão de espumas rígidas empregadas em todo mundo como isolante térmico. Com o crescimento da indústria automobilística durante a década de 70, registrou-se o emprego de espumas semi - rígidas e semi- flexíveis revestidas com materiais termoplásticos (RIBEIRO, 2010).

A moldagem por injeção e reação (RIM) se desenvolveu nos anos 80 e proporcionou a obtenção de artigos de poliuretano moldados em grandes dimensões. Estudos em relação às suas propriedades e reciclagem iniciaram-se e estenderam-se pela década de 90, através das pesquisas voltadas para a substituição dos (CFC), considerados danosos à camada de ozônio (RIBEIRO, 2010).

3.2 POLIURETANOS

O poliuretano é obtido a partir da reação química quase instantânea, pela poliadição em etapas de um poliisocianato ($-N=C=O$) no mínimo bifuncional e um polioliol ($-OH$). Os polióis podem ser poliésteres, poliéteres, polioliol de óleo de mamona, e polióis hidrocarbonetos (BOLSONI, 2008).

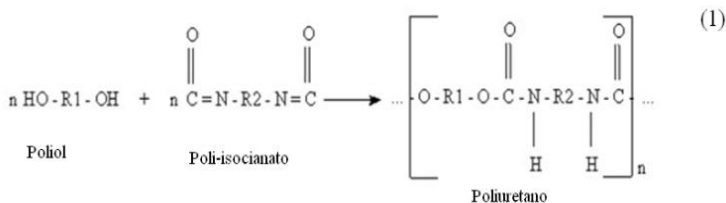
Os isocianatos são compostos onde o átomo de carbono apresenta-se como um centro deficitário de elétrons, o que torna estes

compostos altamente reativos e suscetíveis a reações nucleofílicas. Os isocianatos reagem com compostos que apresentam na cadeia átomos de hidrogênio ativos, como grupos hidroxila de álcoois primários ou secundários e aminas primárias ou secundárias, formando respectivamente ligações uretana e uréia. Podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo alifáticos ou policíclicos. Assim, a escolha do isocianato a ser utilizado é igualmente relevante à escolha do polioliol nas propriedades finais do polímero a ser obtido (VILAR, 2002, BRYDSON, 1999 e BOLSONI, 2008).

As cinco principais reações realizadas pelo isocianato são: com álcoois, formando grupos uretanos; com aminas, formando grupos uréia; com água, formando grupos uréia e dióxido de carbono; com grupos uréia ou derivados, formando grupos biuretos; e com grupos uretanos, formando grupos alofanatos (FIORIO, 2007).

Os diferentes compostos que reagem com os grupos isocianatos podem se relacionar em ordem de reatividade decrescente: aminas alifáticas primárias > aminas aromáticas primárias > álcoois primários > água > álcoois secundários > álcoois terciários > álcoois aromáticos > ácidos carboxílicos > uréia > uretano > amida (TROVATI, 2011).

Os poliuretanos podem ser classificados em termoplásticos, termofixos e elastômeros, sendo também encontrados na forma de espumas rígidas, semi-rígidas, flexíveis, tintas, adesivos, selantes e revestimentos. Estes polímeros são basicamente obtidos por meio de uma reação de polimerização entre o polioliol com um isocianato, formando o poliuretano na presença de agentes de cura e de expansão, catalisadores, surfactantes e cargas, conforme mostrado na Equação 1, sendo essa formulação variável de acordo com as propriedades desejadas do produto final (VILAR, 2002).



Equação 1 – Reação de obtenção do Poliuretano (VILAR 2002).

Centenas de formulações foram desenvolvidas para atender diversos segmentos de mercado. Na área de espumas flexíveis os poliuretanos se popularizaram nos segmentos de colchões, estofados e assentos automotivos, os semi - rígidos na indústria automotiva na forma de descanso - braços, painéis, pára-choques etc, os micro-celulares em calçados e os rígidos no isolamento térmico de refrigeradores, freezers, caminhões frigoríficos, na construção civil em painéis divisórios etc (VILAR, 2002).

Esta flexibilidade possibilita a obtenção de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas e faz com que os poliuretanos ocupem posição importante no mercado mundial de polímeros. Algumas propriedades fazem com que estes materiais sejam tão desejados como sua durabilidade, pois apresentam tempo de vida superior a trinta anos (BOLSONI, 2008 e ISOPA 2001).

O Brasil, atualmente, produz, em média, 335 mil toneladas de poliuretano e, até o ano de 2012, esta produção deverá chegar a 441 mil toneladas, com uma evolução média de 4,7% ao ano (VILAR, 2002 e ECOPOL 2012). Na Figura 1 pode ser observado como o consumo de PU é distribuído pelos diversos segmentos/aplicações.

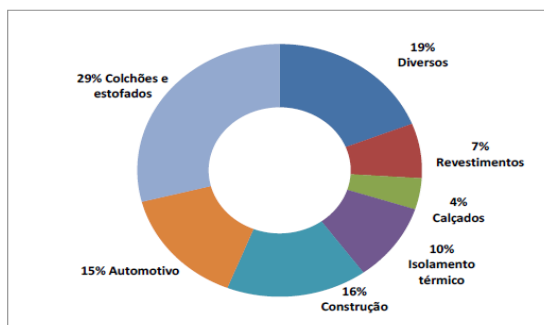
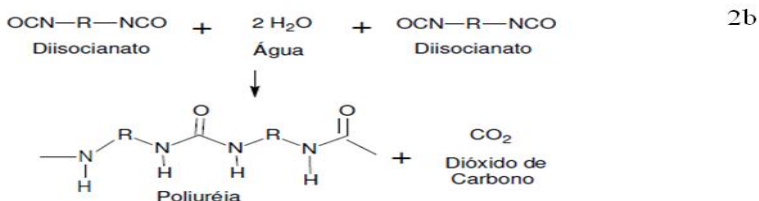
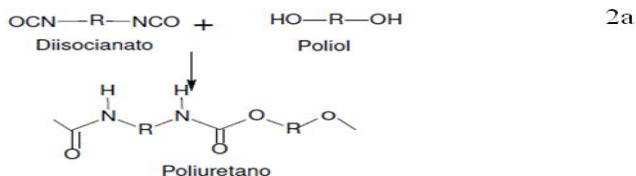


Figura 1- Consumo mundial por segmento (VILAR, 2002).

3.3 ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO (PUR)

São obtidas, basicamente, através da reação de polimerização entre o isocianato e o polioliol com demais aditivos, acompanhadas pela reação de expansão química entre a água residual existente no polioliol e o isocianato que produz CO_2 , expandindo a espuma e pela expansão física

proporcionada pelo agente de expansão auxiliar (AEA), conforme as Equações (2a e 2b) (LOPES, 2010 e ALIMENA, 2009).



Equação 2 Reações de formação do poliuretano e expansão (ALIMENA, 2009).

A expansão física é obtida pela introdução de um líquido de baixo ponto de ebulição, tal como o tricloromonofluormetano, ciclopentano ou outro líquido com o ponto de ebulição ligeiramente acima da temperatura ambiente (LOPES, 2010 e ALIMENA, 2009).

A reação água/isocianato, além de produzir os segmentos rígidos de poliuréia (fator importante para as propriedades dos PUs), também libera grande quantidade de calor (fator importante para a vaporização dos agentes de expansão não reativos). As espumas rígidas, devido ao fato de serem sintetizadas com polióis de alta funcionalidade e alta reatividade, liberam calor de reação suficiente para vaporizar os agentes de expansão não reativos. Nas espumas rígidas, uma parcela significativa da excelente propriedade de isolamento térmico é devida à baixa condutividade térmica do gás retido nas células fechadas da espuma (VILAR, 2002).

A expansão gerada pelo agente de expansão auxiliar é mais controlada, não sendo tão acentuada como a do CO₂, portanto as paredes celulares não se rompem ao endurecer, conseguindo-se assim uma espuma com maior quantidade de células fechadas (ORSIOLI, 2005 e ALIMENA 2009).

Já a expansão do CO₂ favorece a formação de células abertas devido ao rompimento das paredes no momento do endurecimento da estrutura da espuma, embora a expansão física (com agente de expansão) proporcione melhores propriedades isolantes e facilite a mistura, devido à baixa viscosidade do agente de expansão. A expansão química (com água) apresenta melhor fluidez, embora favoreça a produção de uma espuma um pouco mais friável (ORSIOLI, 2005).

Além do AEA adicionam-se outros compostos, como catalisadores, surfactantes para facilitar e acelerar a reação, já que essa, normalmente, é lenta em temperatura ambiente (ORSIOLI, 2005).

Os sistemas de fabricação das espumas de PUR podem ser por vazamento, injeção, “spray”, sistemas de alta ou baixa pressão, entre outros (ZIA colaboradores, 2007).

Na formação das espumas rígidas convencionais consideram-se as seguintes etapas: mistura e nucleação; creme e início de crescimento; crescimento, separação de fase; suspiro e gelificação; e, por último, a cura e pós-cura. Em relação aos poliuretanos, o termo nucleação refere-se à etapa na qual o ar é incorporado à mistura dos reagentes antes de ocorrer a expansão. As etapas de formação da espuma estão ilustradas na Figura 2, bem como os fenômenos associados a cada uma das etapas (RIBEIRO, 2010).

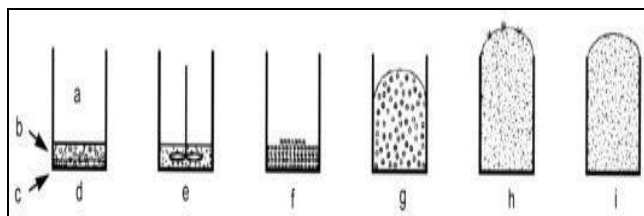


Figura 2 – Etapas de formação da espuma (RIBEIRO, 2010).

a) ar; b) polioli e aditivos; c) isocianato; d) matérias-primas; e) mistura e nucleação; f) creme e início do crescimento; g) crescimento; h) separação de fase, suspiro e gelificação; i) cura.

As espumas de PUR apresentam estrutura polimérica reticulada, com células fechadas apresentando densidades variando de 10 kg/m^3 até 1.100 kg/m^3 . As densidades de espumas mais utilizadas são as que apresentam melhores características de isolamento térmico, que ocorre de 28 kg/m^3 a 50 kg/m^3 . A característica de isolamento desta faixa de densidade se dá devido às propriedades de baixa condutividade térmica (fator K) do gás que estão contidos na estrutura celular da espuma (ALIMENA, 2009 e VILAR, 2002).

Na Tabela 1 pode ser observado um comparativo das características de isolamento de alguns materiais isolantes.

Tabela 1 - Propriedades térmicas de alguns isolantes (VILAR 2002)

Material	Densidade (kg/m^3)	Condutividade térmica a 24°C (W/mK)
Espuma de poliuretano	32	0,017
Poliestireno expandido	16	0,035
Lã de vidro	65-160	0,037
Lã de rocha	100-300	0,046
Cortiça	220	0,049
Madeira (pinho)	350-500	0,112

Além da baixa condutividade térmica, este material ainda apresenta boas propriedades mecânicas e estabilidade dimensional, sendo este um dos motivos de sua crescente aplicabilidade (ALIMENA, 2009).

3.4 RECICLAGEM DOS POLIURETANOS

A indústria de PU tem trabalhado para encontrar tecnologias viáveis para a recuperação e a reciclagem dos seus produtos, tanto dos produtos descartados pós e durante o ciclo produtivo, como da melhoria e eficiência dos processos de fabricação. Os fatores que incentivam a reciclagem destes materiais decorrem da necessidade de poupar e preservar os recursos naturais e da possibilidade de minimização de resíduos, o que reduz o volume a ser transportado, tratado e descartado. Reciclando, são reduzidos os problemas ambientais e de saúde pública, assim como os socioeconômicos, decorrentes do descarte inadequado de resíduos sólidos e também ocorre a promoção de geração de empregos e renda (PIVA, 2004).

Entre as alternativas tecnológicas disponíveis para a reciclagem dos poliuretanos encontram-se a reciclagem mecânica, a química e a recuperação de energia através de incineração controlada, sendo de destaque a reciclagem química, largamente utilizada pelas indústrias européias e japonesas, enquanto que no Brasil ainda está em desenvolvimento (SPINACE, 2005).

Neste trabalho será abordada a reciclagem química, motivo pela qual as demais técnicas não serão discutidas.

3.5 RECICLAGEM QUÍMICA

A reciclagem química está associada à reciclagem terciária, sendo aplicada quando o processo utilizado para reciclagem do plástico tem por base a despolimerização, tendo por produtos oligômeros, monômeros e substâncias de baixa massa molar que deram origem ao plástico. São obtidos através de reações químicas, pela quebra parcial ou total das moléculas dos resíduos plásticos, selecionados e limpos (LOPES, 2010 e MANO, 2005).

A reciclagem terciária compreende reações de solvólise, que consistem na quebra de ligações entre átomos de carbono e heteroátomos presentes nas cadeias poliméricas, tais como oxigênio, nitrogênio, cloro, enxofre e outros. Estas reações são aplicáveis a polímeros contendo ligações carbono-oxigênio ou ligações carbono-nitrogênio na cadeia principal, como poliésteres, poli (tereftalato de

etileno), poliamidas e poliuretanos. Tais polímeros são obtidos a partir de reações reversíveis e são passíveis de conversão nos seus monômeros através de processos como, hidrólise, metanólise, transesterificação, alcoólise, acidólise, transamidação e glicólise, entre outros (MANO, 2005).

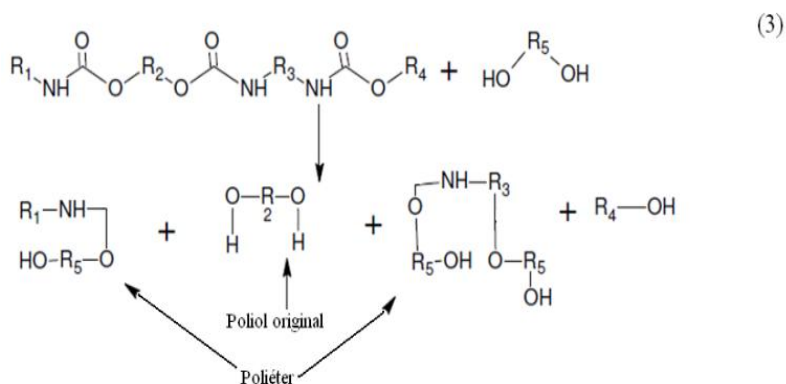
Dentre os processos de reciclagem química existentes, destaca-se a hidrogenação, em que cadeias são quebradas mediante o tratamento com hidrogênio e calor. A gaseificação, em que os plásticos são aquecidos com ar ou oxigênio, gerando o gás de síntese contendo monóxidos de carbono e hidrogênio. A quimólise consiste na quebra parcial ou total dos plásticos em monômeros na presença de glicol/metanol e água. Já a pirólise é a quebra das moléculas pela ação de calor na ausência de oxigênio (MANO, 2005 e AMBIENTAL BRASIL).

Nos últimos anos, os poliuretanos vêm sendo utilizados em grande escala devido a sua grande versatilidade, permitem a realização de diversas formulações que atendem a aplicações específicas. Em função deste grande consumo, é cada vez maior a quantidade de resíduos gerados devido ao seu emprego (ECOPOL, 2012).

As empresas fabricantes de PU trabalham muito na redução destes resíduos, entretanto mesmo chegando num alto nível de eficiência é inevitável a geração de resíduos na ordem de 3% a 5% para os processos mais eficientes, e de 5% a 15% para processos mais artesanais (VILAR, 2002).

Este problema motivou alguns pesquisadores a buscarem soluções ecologicamente corretas para estes resíduos, destacando-se estudos de reciclagem química via glicólise, amplamente empregada em espumas rígidas e flexíveis de PU, sendo seu objetivo a recuperação de polióis para a produção de novos materiais de PU.

A glicólise consiste na aplicação de calor, para que se atinja uma temperatura na faixa dos 180 a 220^oC, a amostras previamente moídas de PU, que serão reagidas na presença de glicóis ou dióis e catalisadores a pressão ambiente, iniciando a despolimerização da espuma, conforme mostra a Equação 3. Depois de concluída a reação química, o material é resfriado, filtrado ou então misturado com poliál virgem para a obtenção de um produto o qual será comercializado aos fabricantes de PU (ZIA e colaboradores, 2007 e WU e colaboradores, 2002).



Equação 3 – Reação de glicólise de um poliuretano (ZIA e colaboradores, 2007).

Nas reações de glicólise as cadeias do PU são degradadas em sucessivas reações de transesterificação da ligação uretano, com o emprego de solventes e catalisadores que evitam a formação de aminas aromáticas e permitem pequenos níveis de impurezas, obtendo-se polióis de baixa massa molar. A reação leva a conversão de espuma e reagentes numa mistura líquida e monofásica de polióis e aminas aromáticas (caso haja anel aromático no isocianato usado). Quando separadas podem ser utilizadas novamente como matéria-prima em outros processos (ZIA e colaboradores, 2007 e RIBEIRO; DE PAOLI, 2007).

O produto da glicólise não depende somente da natureza física e química do polímero, mas também da temperatura, do catalisador, do glicol e das taxas do polímero/glicol (SPINACE, 2005 e WU e colaboradores, 2002).

As reações de glicólise são um processo simples e de baixo custo, no entanto o produto recuperado não apresenta alta pureza, limitando o percentual de poliol recuperado que poderá ser misturado ao virgem (MOTTA, 2011).

Borda e colaboradores (2000) estudaram a reação de glicólise empregando resíduos de poliuretano flexível e elastômeros. Quatro solventes foram testados, sendo eles o etileno glicol, 1, 2 - propileno

glicol, trietileno glicol e poli(etileno glicol). Como catalisador foi empregada a dietanolamina.

A reação foi conduzida na faixa de $170 \pm 180^{\circ}\text{C}$ em atmosfera inerte de nitrogênio, sendo monitorada empregando-se medidas de viscosidade cinemática. Descobriu-se que o tempo de reação é aproximadamente constante, quando a glicólise é realizada com etileno glicol, 1,2- propileno glicol ou trietilenoglicol. A menor viscosidade do produto foi obtida quando se empregava o etileno glicol.

Wu e colaboradores (2002) estudaram a aplicação da glicólise para resíduos de PUR provenientes de refrigeradores pós-consumo. Foram utilizados o dietilenoglicol e o acetato de potássio como solvente e catalisador, respectivamente.

A reação aconteceu à pressão atmosférica com temperaturas na faixa dos 180 a 220°C , e com tempo de duração compreendido entre 30 minutos até 6 horas. O produto da reação foi analisado, sendo observado que o número de hidroxilas do produto da glicólise aumentou com o aumento do tempo de reação, indicando maior grau de decomposição. Concluíram também, que a maior conversão é obtida em duas horas de reação e que para a relação 1:2 DEG/PU a viscosidade do produto obtido ficou muito abaixo do polioli virgem evidenciando um excesso de DEG no meio.

Em outro trabalho Wu e colaboradores (2003) investigaram a reciclagem das espumas flexíveis de poliuretanos provenientes de assentos de automóveis. O processo foi conduzido à pressão atmosférica com temperatura controlada de 220°C por 6,5 horas. O acetato de potássio e dietilenoglicol foram utilizados como catalisador e solvente, respectivamente. Foram variados os níveis de DEG/PU de 50 até 250% em massa e de catalisador de zero até 5%. O produto da reação foi separado por destilação e então analisado. Obtiveram número de hidroxilas entre 460 e 780 mg KOH g⁻¹. A conversão química ficou acima de 90% e estável a partir de duas horas de reação.

Murai e colaboradores (2003) realizaram a glicólise da espuma rígida de PU sobre várias condições de dissolução. Foram utilizados dez diferentes solventes e sete diferentes catalisadores. Constatou-se que o dietilenoglicol, empregado como solvente dissolveu um cubo de PU de 3 cm de aresta num tempo de 44 minutos, quando se empregava como catalisador 0,2% em massa de hidróxido de potássio numa temperatura de 170°C . Concluíram também que o tempo de dissolução cai pela metade a cada aumento de 10°C , sendo o menor tempo de dissolução de

5 minutos para a temperatura de 200°C. O dipropilenoglicol e o tetraetileno glicol dissolvem a espuma em menor tempo, com o uso do hidróxido de potássio como catalisador em altas concentrações. Polióis de alta funcionalidade necessitam de tempo maior para dissolução quando comparado com os glicóis.

Prociak e colaboradores (2004) apud Bolsoni investigaram as propriedades das espumas rígidas e flexíveis a partir de polióis recuperados por glicólise. O glicol utilizado foi o dietilenoglicol sem a adição de catalisador para viabilizar baixo custo. O produto apresentou número de hidroxilas entre 300 - 450 mgKOH g⁻¹.

Para as espumas flexíveis a adição de polioli recuperado ficou limitada a 20%, as espumas rígidas foram preparadas com 40% de polioli reciclado e apresentaram condutividade térmica igual ou menor que espumas preparadas apenas com polioli virgem.

Nikje e colaboradores (2005) realizaram a glicólise em duas fases, dos resíduos de espuma de poliuretano proveniente de volantes de automóveis. A reação foi conduzida a temperaturas entre 200 e 205 °C por 5 horas, sendo a relação mássica utilizada 1:2 PU/(DEG 95% e DEA 5%) e 0,5 % de hidróxido de sódio (NaOH) em relação a massa de PU, respectivamente como solvente e catalisador. Foi observado que sem o auxílio do catalisador a dissolução é extremamente difícil. O polioli recuperado foi utilizado novamente em formulações destinadas a mesma aplicação original da espuma, onde foi observado que um percentual superior a 30% de polioli recuperado, pode ser tolerado pelo aumento da concentração de MDI na formulação.

Silva e colaboradores (2005) realizaram um estudo da reação de glicólise na espuma rígida de PU, utilizando o etileno glicol (EG) como solvente e o acetato de potássio (KAc) como catalisador e obtiveram bons resultados. Podendo concluir que após duas horas de reação com temperatura na faixa dos 190 ± 5°C mais de 70% da espuma sofreu despolimerização.

Fukaya e colaboradores (2006) investigaram a reciclagem química de resíduos de espumas rígidas de poliuretano, obtidas com tolueno diisocianato (TDI) através de duplo aquecimento. Onde os resíduos foram decompostos com o auxílio de uma extrusora e como agente de decomposição a dietanolamina (DEA) foi utilizada. Empregando-se a seguinte relação mássica 1:3 DEA/PU a temperatura entre 250°C e 280°C por alguns minutos, para o primeiro aquecimento.

Após 12 horas a solução foi reaquecida, em forno a 200⁰C. Concluíram que quanto menor a viscosidade do produto, maior a decomposição da espuma. O processo de duplo aquecimento melhorou a reprodutibilidade do produto regenerado e a eficiência de energia no processo de decomposição.

Watando e colaboradores (2006) investigaram a reciclagem química de resíduos de espumas flexíveis de PU e elastômeros, através do emprego de uma extrusora conforme ilustra a Figura 3.

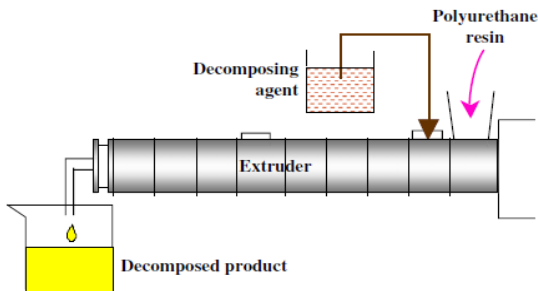


Figura 3 – Esquema do sistema empregado para despolimerização dos resíduos de PU (WATANDO e colaboradores, 2006).

As temperaturas programadas para o aquecimento das zonas do cilindro de plastificação foram 250⁰C, 270⁰C e 270⁰C e o agente de decomposição empregado foi a dietanolamina (DEA) nas relações mássicas 8:1 PU/DEA e 10:1 PU/DEA. O tempo de reação foi de 240 (s).

O PU decomposto na extrusora é separado espontaneamente em duas fases, sendo a fase superior rica em polióis e a inferior em aminas e demais subprodutos de baixo peso molecular. A decomposição dos resíduos de PU foi confirmada por GPC, sendo obtida uma taxa equivalente a 80% do conteúdo decomposto para os elastômeros e 5% para as espumas flexíveis sem purificação (WATANDO, 2006).

Este método destaca a vantagem para a recuperação dos elastômeros em relação às espumas de PU, porém a incorporação desde

poliol recuperado ainda é limitado a um percentual de 20% na formulação do novo produto por causa da presença de impurezas contidas no poliol da fase superior não purificado.

Molero e colaboradores (2006a) estudaram o processo de glicólise em duas fases com diferentes glicóis a fim de verificar sua atividade e selecionar um sistema para obter um poliol recuperado com melhor qualidade.

Os resíduos de espumas flexíveis de PU tinham como base o poliol poliéter e o tolueno diisocianato (TDI). Foram testados diversos glicóis de baixo peso molecular, dentre eles o dietilenoglicol (DEG). As reações foram conduzidas a 189 °C. Esta temperatura foi fixada em função do ponto de ebulição do 1,2 – propileno glicol (MPG), um dos glicóis testados. As relações mássicas empregadas para todas as reações foram 1: 1,5 PU/Glicol e 01:06 DEA/Glicol em massa.

A cinética de reação foi investigada e os produtos da reação caracterizados por FTIR e GPC. Os resultados ilustrados na Figura 4 mostram apenas os três glicóis testados que apresentaram melhor desempenho, sendo o dietilenoglicol (DEG) o melhor deles.

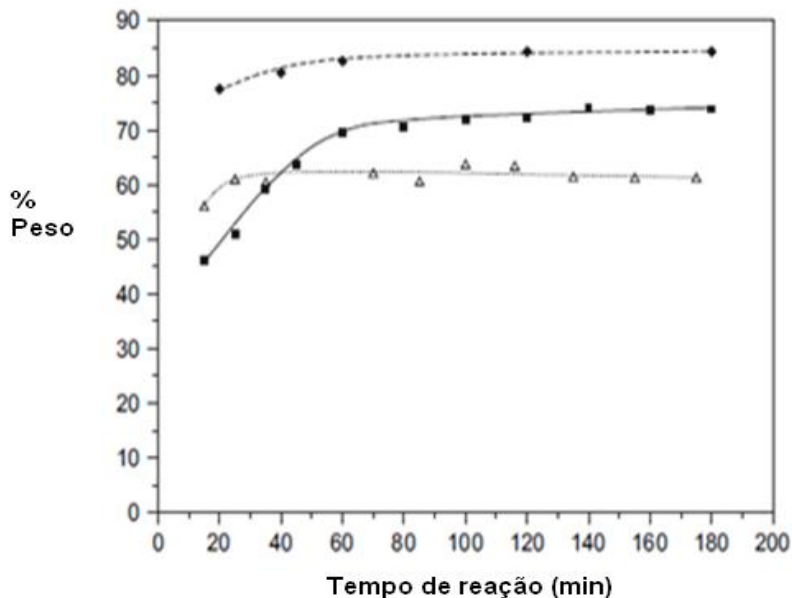


Figura 4- Desempenho dos glicóis (■) MEG, (◆) DEG, (Δ) MPG (MOLERO e colaboradores, 2006a).

Os resultados de GPC da fase superior do produto de glicólise, não mostram pico do maior peso molecular que o polioliol, conforme pode ser observado na Figura 5, confirmando a completa decomposição do PU na fase superior segundo Molero. Portanto a conversão de grupos uretanos na fase inferior é uma consequência de reações de descarboxilação secundária que ocorrem em função da água presente no meio, e não de uma recombinação do glicol com os grupos uretanos (MOLERO e colaboradores, 2006a).

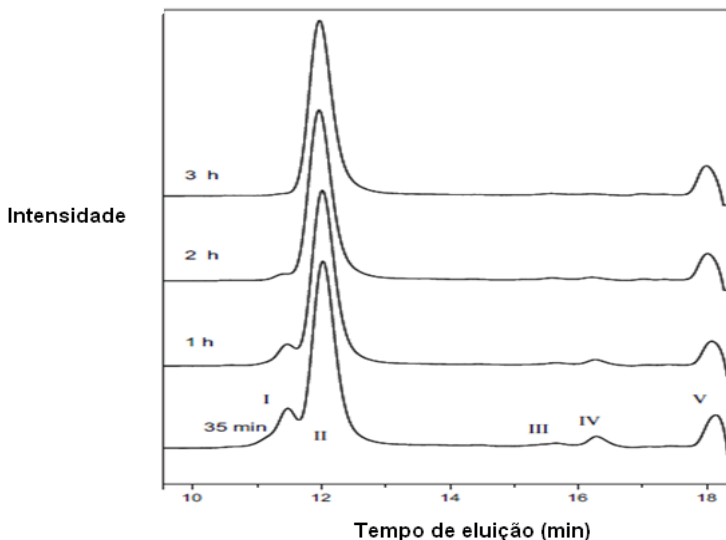


Figura 5- Cromatogramas GPC das amostras obtidas na fase superior com MEG e DEA como agente glicólise em função do tempo. Pico I - Uretano oligômeros; Pico II - Polioli poliéter recuperado; Picos III e IV - Subprodutos de reação; Pico V - Agente de glicólise (MEG e DEA) (MOLERO e colaboradores, 2006a).

Molero e colaboradores (2006b) estudaram a glicólise em duas fases, empregando resíduos de espuma flexível de PU provenientes do polioli poliéter e do diisocianato de tolueno (TDI). Diferentes catalisadores foram testados, a fim de investigar a cinética da reação e os produtos de glicólise obtidos, sendo eles o n-butóxido de titânio, dietanolamina, e os octoatos de potássio e cálcio.

As reações foram conduzidas a 189 °C em atmosfera inerte de nitrogênio por até cinco horas, obedecendo a seguinte relação mássica para todas as reações, 1: 1,5 PU/DEG em relação ao solvente. Reações sem o uso do catalisador ocorrem de forma muito lenta e apresentam baixa taxa de conversão. Portanto, uma reação sem o uso do catalisador foi realizada apenas para se tornar uma referência de comparação entre os catalisadores testados. Todos os catalisadores testados apresentaram atividade adequada e muito similares entre si, quando comparados com

o processo não-catalisado. Permitir a recuperação completa de polióis da matriz do poliuretano e os resultados são mostrados na Figura 6.

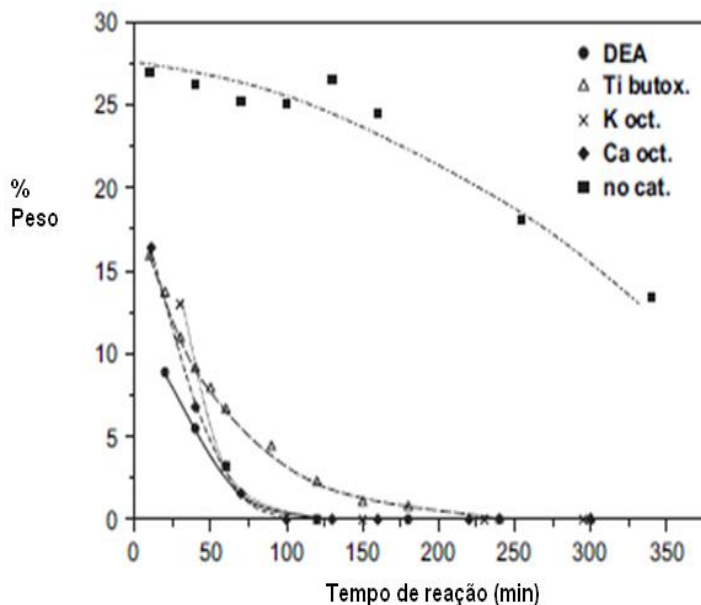


Figura 6 - Evolução do conteúdo de poliól na fase superior durante a reação da glicólise de espumas de PU para catalisadores diferentes na presença de DEG como agente glicólise (MOLERO e colaboradores, 2006b).

A glicólise realizada com DEA com ambos os octoatos mostrou-se mais rápida e eficiente na quebra dos grupos uretanos, que o n-butóxido de titânio.

A atividade global dos alcóxidos como catalisadores pode ser explicada como o resultado de vários fatores, sendo os mais relevantes deles as reações de substituição e a solubilização dos octoatos, uma vez que são moléculas anfifílicas, onde o grupo ácido carboxílico representa a parte hidrofílica e a fração de hidrocarbonetos representa a parte hidrofóbica. Além deste efeito a estabilidade do n-butóxido de titânio pode ser afetada por oxigênio, umidade ou temperatura, diminuindo a sua atividade em relação aos outros catalisadores mais estáveis que foram testados.

Conclui-se ainda que o octoato de potássio e cálcio, em especial o octoato de potássio, leva o PU a uma completa degradação da cadeia polimérica em baixo tempo de reação, obtendo alta concentração de polioli recuperado. Este tempo de reação e concentração são comparáveis aos obtidos com a DEA, o catalisador mais estudado até o momento. Uma das principais vantagens é que a quantidade de octoato usado representa apenas 15% em peso da DEA necessária. Por outro lado, o octoato de potássio mostrou alta seletividade para a processo de glicólise, evitando a hidrólise e gerando um menor teor de amina primária que os demais catalisadores testados. Por ser de baixo custo, é uma alternativa melhorada para os catalisadores relatados na literatura até então.

Molero e colaboradores (2006) estudaram e avaliaram a possibilidade de aplicação de polióis recuperados através da glicólise em duas fases na formulação de novas espumas. As expansões foram feitas em molde de madeira de 200x200x130mm. Todas as espumas produzidas com polióis reciclados e sem purificação posterior, apresentaram grande contração e colapso. Concluíram que o uso do polioli reciclado e purificado por extração líquido – líquido, adicionados ao polioli virgem em até 25% não causa prejuízo às propriedades físicas da espuma e são comparáveis às espumas comerciais. Adições superiores a 25% reduzem as propriedades elásticas da espuma, sendo que a incorporação de altas porcentagens de polioli recuperado, exige modificações na formulação para manter constante todas as propriedades físicas, especialmente as relacionadas com as propriedades elásticas da espuma.

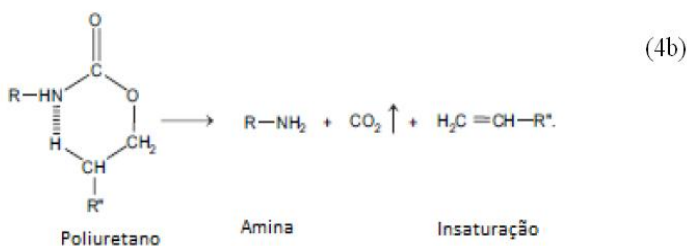
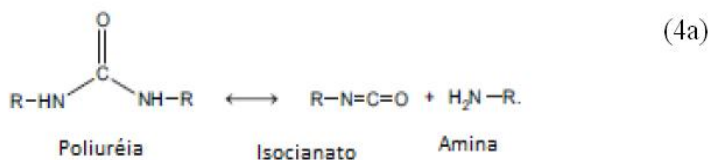
Molero e colaboradores (2008) estudaram a influência de altas temperaturas na ocorrência de reações secundárias, empregando o processo de glicólise em duas fases a temperaturas de 175 a 195^oC. O dietilenoglicol (DEG) e o hidróxido de potássio (KOH) foram usados respectivamente como solvente e catalisador, nas relações mássicas 1,5 DEG/PU e 2,2 KOH/PU.

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2, onde se observa que o aumento da temperatura favorece a geração de reações secundárias que levam a formação de aminas e aumento do índice de hidroxilas do produto final.

Tabela 2 - Influência da temperatura nos produtos obtidos (MOLERO e colaboradores, 2008)

Temperatura de reação	175 ⁰ C	184 ⁰ C	190 ⁰ C	195 ⁰ C
Acidez (mgKOH/g)	0,012	0,039	0,018	0,015
Número de OH(mgKOH/g)	158	166	171	172
Anina total (mgKOH/g)	3,78	4,52	9,59	9,80
Conteúdo de K(ppm)	7	-	11	4

A despolimerização e a dissociação são duas formas de degradação térmica, que ocorrem em temperaturas acima de 230⁰C conforme ilustrado na Equação 4a e 4b. Temperaturas elevadas favorecem a formação de produtos indesejados, tais como amina, isocianatos, poliois insaturados com baixo peso molecular, devido à quebra excessiva das cadeias. A formação destes produtos deve ser evitada durante as reações de glicólise, a fim de não comprometer a sua reutilização na formação da nova espuma (MOLERO e colaboradores, 2008).



Equação 4 – Despolimerização e dissociação térmica conforme equação 4a e 4b respectivamente (MOLERO e colaboradores, 2008).

Santos e colaboradores (2008) comprovaram que o processo de glicólise mostrou-se ser um método eficiente na despolimerização de espumas de PU, levando à obtenção de uma mistura de polióis que pode ser utilizada na síntese de novas espumas.

Menger e colaboradores (2009) aplicaram o processo de glicólise aos resíduos de PUR obtidos de polióis a base de óleo de soja e de mamona. Como catalisador e solvente, foram empregados o acetato de potássio e o dietilenoglicol, respectivamente.

A relação mássica DEG/PU foi variada através do emprego de duas concentrações distintas de catalisador. As reações ocorreram à temperatura de 200⁰ C por duas horas sobre pressão atmosférica. Concluíram que as espumas recicladas apresentaram propriedades mecânicas como resistência à compressão superior às espumas comerciais ensaiadas em função do aumento do índice de OH do polioli recuperado.

Molero e colaboradores (2009) constataram que dentre os sais de octoatos investigados, como novos catalisadores para reações de

transesterificação em duas fases da espuma flexível de poliuretano, com o uso do dietilenoglicol como solvente a temperatura na faixa dos 189 °C, o octoato de estanho apresentou uma notável atividade, obtendo um polioliol com maior qualidade e tendo como vantagem a não necessidade de remoção do meio, uma vez que ao entrar em contato com a água remanescente no polioliol recuperado perde seu efeito.

Lopes e Becker (2010) estudaram a glicólise da espuma rígida de PU empregando como catalisador o acetato de potássio em dois diferentes percentuais mássicos 2% e 5% em relação à espuma de PU. O solvente utilizado foi o dietilenoglicol com dois diferentes percentuais, 1:1 DEG/PU e 2:1 DEG/PU em relação à massa da espuma. A reação foi conduzida por duas horas a 200^o C em pressão atmosférica. Concluíram que para a relação mássica 2:1 DEG/ PU a viscosidade obtida foi muito baixa, evidenciando um excesso de solvente no meio.

O melhor resultado foi obtido com a reação que continha 2% de catalisador em relação à massa da espuma e a concentração do solvente 1:1, apresentou a maior conversão, atingindo 72% em duas horas de reação.

Lopes (2010) investigou o uso do polioliol reciclado obtido pela glicólise da espuma rígida de poliuretano, e constatou que os resíduos desta espuma podem ser reciclados e reintroduzidos no processo de fabricação de refrigeradores domésticos, desde que obedecido o percentual de adição, limitando o uso em até 10% de polioliol recuperado à mistura com o polioliol virgem e não tráz prejuízos para aplicações destinadas à refrigeração doméstica. A condutividade térmica, resistência à compressão, densidade de núcleo e “creep test” das espumas produzidas com um percentual de 10% de polioliol recuperado em sua formulação apresentaram-se adequadas aos padrões industriais atuais.

Espumas que utilizam até 20% de polioliol recuperado podem ser utilizadas em aplicações menos nobres, como preenchimento de peças de engenharia.

Nikje e Garmarudi (2010) estudaram a recuperação do polioliol por pentaeritriol via glicólise da espuma flexível de PU. A glicólise foi conduzida em duas fases por cinco horas a 200^oC em pressão atmosférica, empregando como catalisador o hidróxido de sódio (NaOH) e como solvente uma mistura de dietilenoglicol (DEG) e pentaeritriol (PER), obedecendo as seguintes relações mássicas 9:1 DEG/PER, 1:1 PUF/(DEG/PER) e 1:0,05 PUF/NaOH. Os produtos das

fases superior e inferior foram caracterizados por cromatografia (GPC) e espectroscopia (I.V) e a influência do polioliol recuperado nas propriedades da nova espuma foi investigada. Concluíram que é possível incorporar até 40% do polioliol recuperado na fase superior em formulações de espuma flexível e 30% de polioliol recuperado na fase inferior em formulações de espuma rígida de PU.

Irusta e colaboradores (2011) estudaram a glicólise em duas fases empregando resíduos de espuma flexível oriundas de estofamentos de automóveis. Três fatores que afetam a taxa de rendimento foram estudados, sendo eles: a temperatura de reação, o tempo de reação e as relações mássicas catalisado, solvente e massa de poliuretano. Concluíram que a glicólise é um método eficiente na recuperação de polioliol, atingindo alta taxa de conversão e que o fator que mais afeta o rendimento é a relação mássica (catalisador + solvente/PU) seguida pela relação (catalisador/solvente), e em terceiro lugar a temperatura da reação. Quantidades menores de catalisador dietanolamina (DEA) apresentaram melhor rendimento em relação às formulações com maior percentual de catalisador que favorecem o aumento de reações secundárias e maior contaminação do polioliol recuperado na fase superior. Temperaturas abaixo de 170⁰C oferecem menor taxa de rendimento de modo que temperaturas acima de 210⁰C aceleram a taxa de degradação com o aumento do percentual de catalisador. O aumento da quantidade relativa de dietilenoglicol (DEG) não prevê qualquer melhoria adicional no rendimento do polioliol e afeta negativamente a economia do processo sendo a melhor relação (DEA + DEG/PU) 1,25:1, também a mais econômica.

Em todos os trabalhos consultados que abordam o tema da despolimerização do PU como forma de reciclagem, observou-se que em nenhum deles é realizado um estudo sobre os efeitos do ciclo de polimerização – despolimerização nas propriedades do polímero. Tal estudo possui interesse na definição de quantas vezes tal ciclo pode ser empregado. Desta forma, neste trabalho de dissertação foi empregada a metodologia proposta por (LOPES, 2010) e foram avaliados os efeitos de tais ciclos.

O acetato de potássio foi escolhido como catalisador da reação por aumenta à quantidade de amins no produto da glicólise de espumas rígidas de poliuretano, sendo este, um fator importante para o reuso posterior por gerar efeitos diversos em um processo de polimerização,

como a trimerização ou dimerização do isocianato, que são reações de equilíbrio (SCHEIRS, 1998).

No próximo capítulo serão apresentadas as metodologias e descrições dos materiais e métodos empregados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Neste estudo foram utilizados resíduos de espumas rígidas de poliuretano do processo expansão de portas e gabinetes de refrigeradores de um fabricante regional. A espuma foi obtida pelo processo RIM de alta pressão, em moldes metálicos aquecidos a temperatura de 45°C. Foi usado como base, um polioli poliéter fornecido pela Dow Chemical S.A e difenilmetano diisocianato (MDI) fornecido pela Bayer S.A., sendo utilizado o ciclopentano como agente de expansão física da Siecco S.A.

Para as despolimerizações o solvente utilizado foi o dietilenoglicol (DEG), teor 99%, e como catalisador foi empregado o acetato de potássio, p.a., Lafan.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Moagem dos resíduos de PUR

Os resíduos foram picotados em cubos e triturados em moinhos de faca a fim de se obter um pó fino com granulometria entre 840 micra e acondicionadas em vidros para armazenamento.

4.2.2 Reação de despolimerização

A despolimerização foi realizada com a montagem de um sistema constituído por um balão de três bocas com volume interno de 250 ml, banho de óleo equipado com termopar, banho termocriostático, condensador e sistema de agitação mecânica, com agitação constante entre 400 e 600 rpm a temperatura de 197 °C.

A relação mássica resíduo/solvente utilizada foi de 1:1 e de 1:0,02 resíduo/catalisador. Estes parâmetros foram mantidos fixos ao longo de todas as reações. As reações de despolimerizações aconteceram à pressão atmosférica e desprovida de inertização com gás. A alimentação do balão foi feita a uma taxa de 2,5 a 3 g min, de acordo com a taxa de dissolução. Os resíduos de poliuretano foram adicionados ao balão contendo (DEG) na temperatura de reação e, após total

incorporação no solvente, iniciou-se a contagem do tempo (t_0). A reação teve duração de duas horas contada a partir deste tempo. As despolimerizações aconteceram no Laboratório de Controle de Processos da UFSC, a Figura 7 ilustra o sistema montado para a realização das reações.



Figura 7 - Equipamento utilizado para a reação de despolimerização

4.3 CARACTERIZAÇÕES DO POLÍMERO DECOMPOSTO

4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para estimar a taxa de conversão e caracterização dos grupos funcionais presentes, no produto de reação da primeira despolimerização, foi realizada a análise por infravermelho em um espectrofotômetro Shimadzu modelo A210046, pelo método de absorvância. Os espectros foram obtidos com resolução de 2 cm^{-1} , sendo realizados 16 varreduras, com número de onda de $4000\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$. Cada medida é uma média de três ensaios. O FTIR foi realizado no Laboratório Polimat da UFSC.

4.3.2 Titulação

Para a determinação do índice de hidroxilas foi realizada a titulação em um titulador automático DMS Titrimo Metrohm 716, segundo a norma ASTM D 2849.

O ensaio é baseado na esterificação do grupo hidroxila com uma solução de anidrido ftálico em piridina sob condições de refluxo. O excesso de reagente é titulado com uma solução de NaOH 1N. O índice de hidroxila indica o número de mg de KOH equivalente ao conteúdo de hidroxilas de 1 g da amostra. As titulações foram ensaiadas no Laboratório da Dow Chemical S.A unidade de Jundiáí.

4.3.3 Titulação Karl-Fisher para determinação do teor de umidade

A titulação foi realizada em um titulador automático DMS Titrimo Metrohm 716, segundo a norma ASTM E 203. Este método é baseado na titulação volumétrica Karl Fischer para determinação do teor de água livre na maioria das soluções orgânicas e inorgânica. As amostras foram ensaiadas no Laboratório da Dow Chemical S.A unidade de Jundiáí.

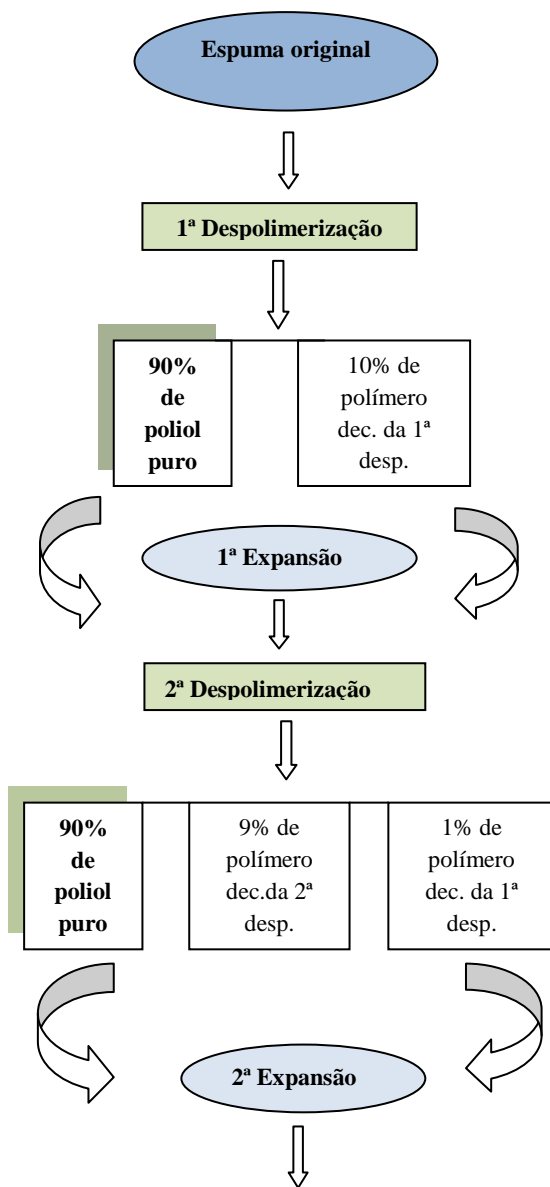
4.3.4 Massa Molar

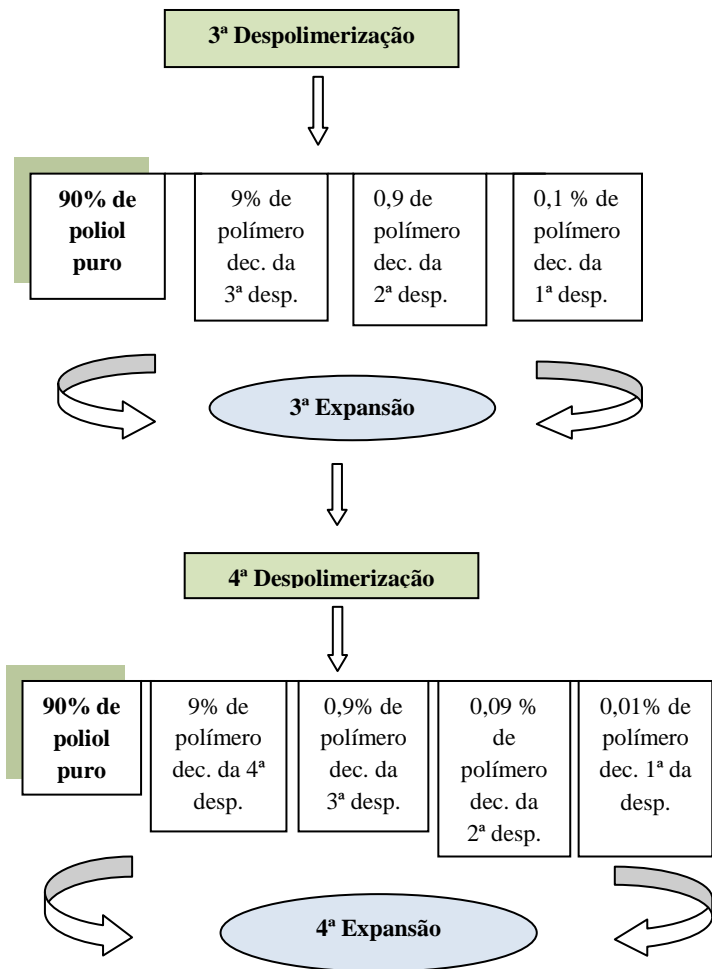
As análises da massa molar numérica média (M_n), massa molar mássica média (M_w), bem como a distribuição de massa molar dos produtos das despolimerizações foram caracterizadas por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) em um cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC, modelo LC-20A, Shimadzu). O HPLC é equipado com detector RID-10A e injetor automático SIL-20^a, possuindo três colunas dispostas em série, sendo elas: GPC- 801, a qual detecta o polímero com massa molar até $1,5 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, GPC-804, $4 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e, GPC-807, $2 \times 10^8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. As colunas possuem 30 cm de comprimento e 8 mm de diâmetro, recheadas com Poli(estireno-divinilbenzeno), possibilitando assim a análise de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

As amostras foram preparadas através da solubilização de aproximadamente 0,02g do produto da despolimerização em 4ml de THF. Após solubilização a solução foi filtrada em filtro de Nylon com 0,45 μm de diâmetro do poro. Para determinar a massa molar das

amostras, foram utilizados padrões de estirenos com massas molares variando entre 580 g.mol^{-1} a $3.800.000 \text{ g.mol}^{-1}$. Os resultados da massa molar numérica média (M_n), massa molar mássica média (M_w) massa molar ponderal média (M_z) e polidispersidade (M_w/M_n) obtidos serão apresentados na seção resultados e discussões. As análises de cromatografia de permeação em gel foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) da UFSC.

O Fluxograma 1 a seguir, através de um cálculo simples de proporção, explica o percentual de contribuição do polímero decomposto “sem purificação” ao longo de cada ciclo de despolimerização e expansão. Destaca-se que as reações que têm maior influência são referentes ao primeiro e segundo ciclo de reciclagem.





Fluxograma 1 - Cálculo de contribuição do polímero decomposto ao longo de cada ciclo de despolimerização.

3.4.2 Montagem do sistema para as homogeneizações e expansões realizadas no (LCP)

A homogeneização do polioli virgem com o polímero decomposto foi realizado com auxílio de um agitador mecânico, com agitação constante de 500 rpm por aproximadamente cinco minutos. Para a homogeneização final de todos os reagentes, foi preciso adaptar um sistema que garantisse uma homogeneização eficiente em um intervalo de tempo pequeno. As expansões foram realizadas em um molde artesanal de madeira.

3.4.3 Homogeneizações e expansões realizadas no Laboratório de Físico-química de uma indústria regional.

A mistura do polioli virgem com polímero decomposto, MDI e agente de expansão auxiliar ciclopentano. Foi realizada em um agitador mecânico com alto poder de mistura. Posteriormente, os reagentes homogeneizados foram despejados em um molde metálico provido de aquecimento térmico a temperatura de 45⁰C. O molde foi recoberto com filme plástico para facilitar a desmoldagem, evitando quebras e fissuras dos blocos obtidos, que foram utilizados para recortar os corpos-de-prova para os ensaios mecânicos e térmicos.

O tempo de desmoldagem foi de 4 minutos após a expansão. A Figura 8 (a) e (b) ilustra respectivamente o agitador mecânico empregado e a parte inferior do molde metálico utilizado.

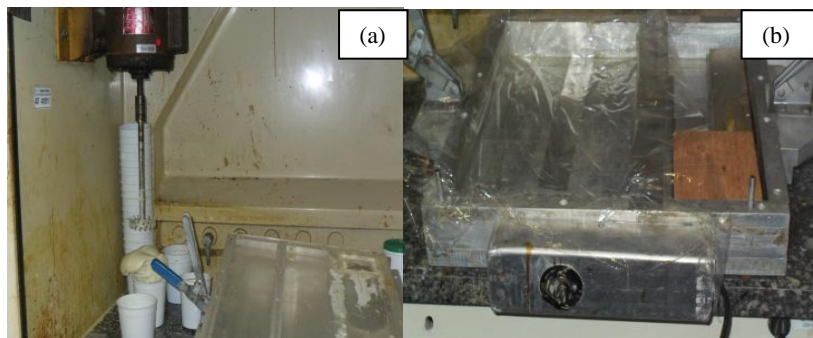


Figura 8 – (a) Agitador mecânico e (b) vista superior da parte inferior do molde utilizado para as expansões.

3.4.4 Preparação dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova foram recortados, após 24 horas das expansões terem sido realizadas. De cada bloco expandido foram retirados dois corpos-de-prova para ensaio de compressão e densidade, e um corpo para ensaio de condutividade térmica. Os blocos expandidos ficaram homogêneos, isentos de peles ou cascões e com superfícies planas. A Figura 9 (a), (b) e (c) ilustra, respectivamente, a ferramenta para o corte e a obtenção dos corpos de prova para os ensaios de compressão e condutividade térmica.

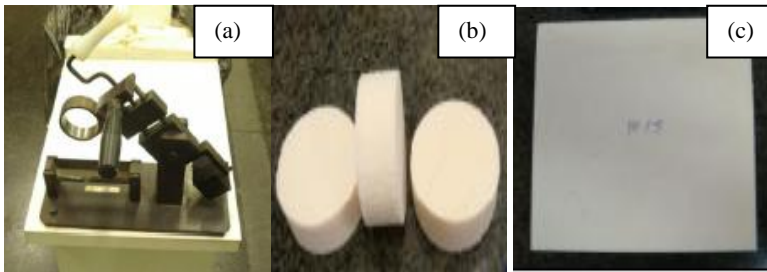


Figura 9 – (a) Ferramenta de corte, (b) obtenção dos corpos-de-prova para ensaios mecânicos e (c) ensaios térmicos (LOPES, 2010).

3.5 CARACTERIZAÇÕES FÍSICA E MECÂNICA DO PUR

3.5.1 Ensaio densidade

A densidade aparente do núcleo dos corpos-de-prova foi determinada por imersão, conforme norma interna da empresa NTW01836 - baseada na norma NBR Projeto 10:501.07-001/1 Painéis e placas industrializadas com espuma rígida de poliuretano Parte 1. Para execução do ensaio foi utilizado um becker de 3000 ml, com água até 2000ml sobre uma balança de precisão. O corpo-de-prova foi totalmente imerso na água com o auxílio de um fino bastão metálico. A leitura foi feita na balança.

A Figura 10 ilustra o equipamento utilizado para execução do ensaio.

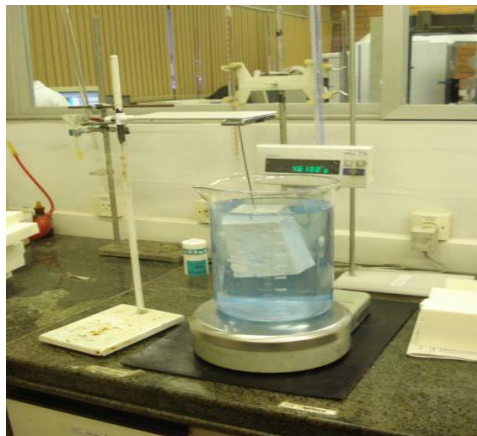


Figura 10 – Equipamento utilizado para medir a densidade aparente do núcleo do corpo-de-prova (LOPES, 2010).

3.5.2 Ensaio de compressão

A resistência à compressão foi determinada conforme norma interna da empresa NTB 01858 – Determinação da resistência a compressão de espuma rígida de poliuretano. Para cada expansão foram ensaiados dois corpos-de-prova. A força de compressão foi aplicada até o ponto de escoamento, sendo que nenhum corpo-de-prova ultrapassa-se a 13% da sua espessura. O equipamento utilizado foi uma máquina universal de testes Instron provida de célula de carga de compressão conforme Figura 11. A velocidade do ensaio foi de $2,50 \pm 0,25$ mm/minuto.



Figura 11 - Máquina universal testes Instron 3369 (LOPES, 2010).

3.5.3 “Creep test”

Os ensaios foram executados conforme norma interna da empresa Italy PA000405 - *Creep Test Operating Instruction*. A finalidade é de avaliar a deformação da espuma simulando um ambiente real de trabalho no ponto crítico de envelhecimento da espuma. Os corpos-de-prova foram preparados com dimensões de 100x100x40mm e submetidos à pressão de 1,0 bar de ar comprimido em recipiente hermeticamente fechado por 10 minutos. Os volumes iniciais e finais dos corpos-de-prova foram determinados por densidade por imersão em água. Os valores aceitáveis para aprovação da espuma são de até 10% segundo a norma. A Figura 12 ilustra o equipamento utilizado para realização dos ensaios.



Figura 12 - Equipamento empregado para realização do “creep test” (LOPES, 2010).

3.6 CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS DO PUR

3.6.1 Ensaio de condutividade térmica ou fator K

A condutividade térmica equivale à quantidade de calor transmitida numa direção normal a área da superfície e através da espessura, devido ao gradiente de temperatura em regime permanente. Os ensaios foram realizados conforme norma interna da empresa NTW 01898 – e norma NBR12094 - Determinação da condutividade térmica da espuma rígida de poliuretano utilizada para isolamento térmico. Os corpos-de-prova foram recortados com dimensão de 200 x 200 x 40 mm e previamente acondicionados a 23°C com umidade relativa de 55% durante 24 horas. Em seguida, foram colocados entre duas placas mantidas a temperaturas diferentes, sendo uma fria a 10°C e a outra quente a 38°C.

A tensão fornecida ao equipamento para aquecer a placa quente foi ajustada até ser obtida condição de regime estacionário. Os ensaios foram feitos em aparelho do tipo Laser Comp modelo Fox 200, conforme ilustra a Figura 13.



Figura 13 – Equipamento empregado para medir a condutividade térmica ou fator K (LOPES, 2010).

3.6.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial, em um equipamento da marca Shimadzu – 50. Foi utilizada uma rampa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera inerte de nitrogênio, na faixa de temperatura compreendida entre 0 a 350°C e fluxo de nitrogênio de 50 ml/min. Os ensaios foram realizados no Laboratório Polimat da UFSC.

3.6.3 Termogravimetria (TGA)

Nesta técnica determina-se a perda ou ganho de massa de uma amostra em função do tempo ou temperatura, a fim de se obter informações sobre a decomposição térmica do polímero.

As amostras foram ensaiadas por termogravimetria em um equipamento da marca Shimadzu 50, utilizando-se porta amostra de platina e sobre fluxo de nitrogênio de 50 ml/min. A rampa de aquecimento utilizada foi igual a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e a variação de temperatura foi de 0 a 600°C . O ensaio foi realizado no Laboratório do Polimat da UFSC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo realizado sobre o efeito de sucessivas despolimerizações sobre as propriedades térmicas e mecânicas da espuma rígida de poliuretano. A primeira etapa compreende os resultados e discussões referentes à obtenção do polímero decomposto “sem purificação” e as caracterizações realizadas, tais como: FTIR, índice de hidroxilas, titulação Karl-Fisher para determinação do teor de umidade e cromatografia de permeação em gel (GPC).

Na segunda etapa serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para a preparação e expansão da espuma produzida com um percentual de polímero decomposto “sem purificação” em sua formulação, e os ensaios de caracterizações mecânicas e térmicas, tais como: densidade de núcleo, resistência à compressão, “creep test”, condutividade térmica ou fator K, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO DECOMPOSTO

Os produtos das despolimerizações apresentaram-se como materiais monofásicos de coloração escura, uma vez que não foi empregada a glicólise em duas fases como rota de despolimerização, como foi realizada nos trabalhos de Molero e colaboradores, (2006) e Ribeiro, (2010). Aparentemente todos os resíduos de PUR reagiram não havendo a necessidade de realizar uma filtração simples para a remoção destes tipos de partículas.

4.1.1 Ensaio de espectroscopia no infravermelho (FTIR)

O ensaio de espectroscopia no infravermelho foi utilizado tendo como objetivo principal estimar a taxa de conversão do polímero decomposto recuperado, uma vez que diversos pesquisadores como Molero e colaboradores, (2006), Wu e colaboradores, (2002), Silva e colaboradores (2005) e Lopes, (2010) comprovaram que a reciclagem química via glicólise é uma rota eficiente na recuperação do polioli, e

que este pode ser empregado novamente como parte da matéria-prima na obtenção de novas espumas.

Os resíduos de PUR provenientes da indústria, também foram caracterizados com a finalidade de identificação dos grupos funcionais presentes, conforme ilustra a Figura 14. Sendo as atribuições das bandas comparadas com aos valores das frequências características para os grupos existentes na molécula, de acordo com a literatura (SILVERSTEIN, 2005) e são listados na Tabela 3.

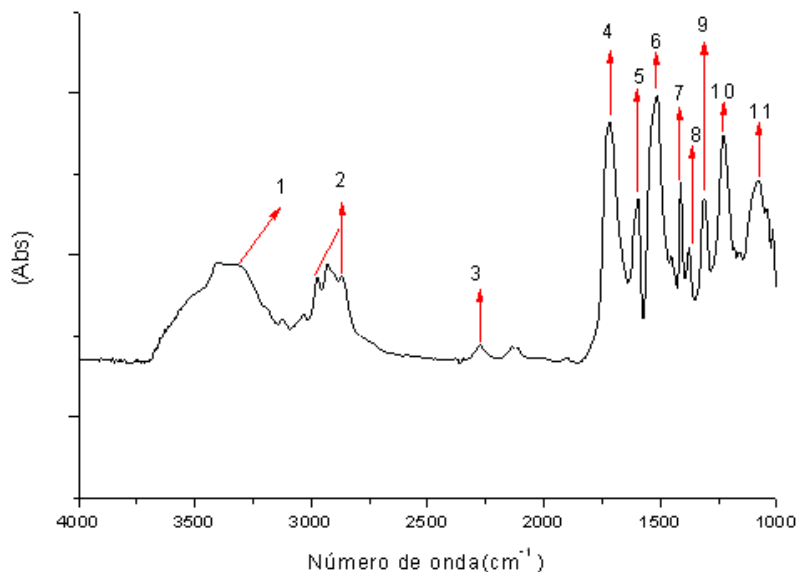


Figura 14 - Espectro no infravermelho da amostra da espuma rígida de poliuretano

Tabela 3 - Correlação das bandas e as funções dos espectros da espuma rígida de poliuretano

PUR		
	Número de ondas (cm^{-1})	Bandas
1	3300	Estiramento simétrico OH (de álcool e de água)
2	2970 -2868	Estiramento do C-H nos carbonos alifáticos
3	2277	Estiramento N=C=O livre
4	1720	Estiramento C=O (uretano)
5	1594	Deformação N-H
6	1510	Estiramento C-N e deformação N-H
7	1411	Deformação assimétrica CH_3
8	1375	Deformação simétrica CH_3
9	1308	Deformação simétrica CH_3
10	1225	Estiramento C=O-O do éter
11	1078	Deformação C-O-C grupo éter

(Fonte: SILVERSTEIN, 2005)

Para estimar a quantificação da taxa de conversão do polímero decomposto obtido, alíquotas de amostras foram retiradas no tempo zero (t_0) e após duas horas de reação (t_{120}). A Figura 15a mostra os espectros comparativos entre o polímero decomposto obtido nestes dois tempos de reação e a Figura 15b ilustra uma ampliação do número de onda a cerca de 1720 cm^{-1} .

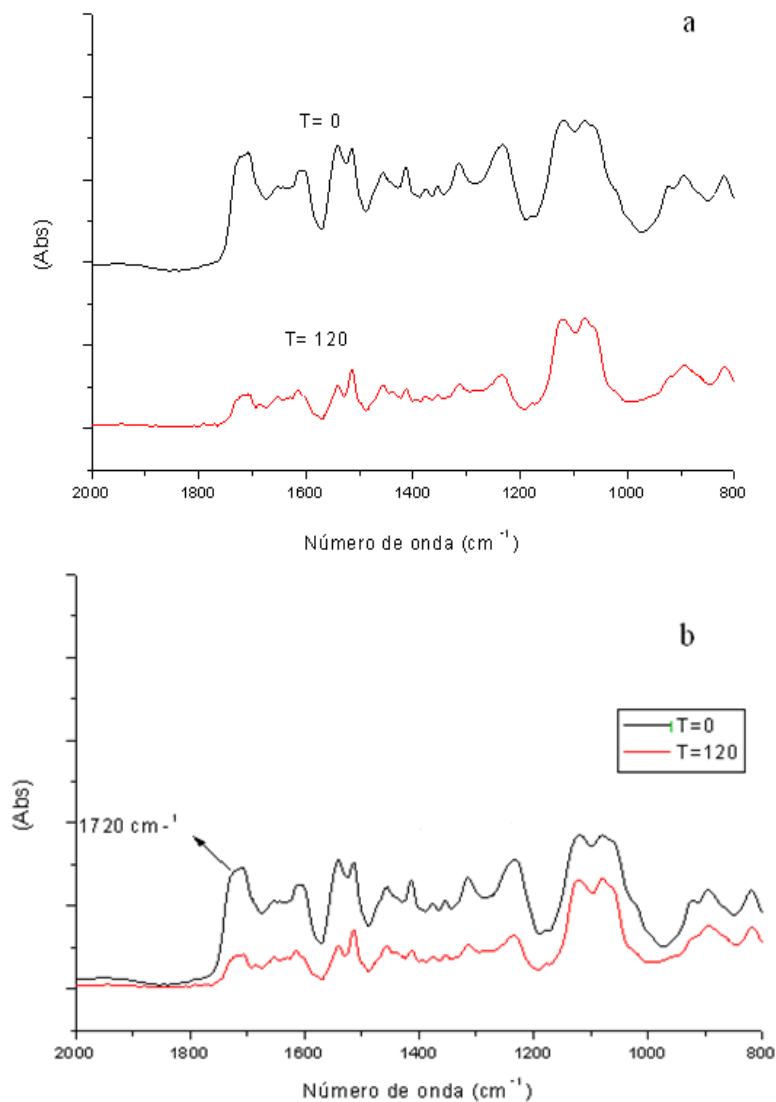


Figura 15 - (a) Espectro Infravermelho da reação no início T_0 e fim T_{120} ; (b) Ampliação do espectro no número de onda a cerca de 1720 cm^{-1} .

Observa - se na Figura 15b que a intensidade de absorção da banda do grupo (NHCOO), em 1720 cm^{-1} varia inversamente com o tempo de reação (SILVA e colaboradores, 2005).

A conversão química foi estimada baseando-se nos modelos utilizados por WU e colaboradores, 2002; e Silva e colaboradores, 2005. Tais modelos possuem limitações, porém são empregados neste trabalho para a obtenção de dados preliminares, sendo necessário que em trabalhos futuros seja realizado uma investigação quantitativa utilizando-se metodologias mais adequadas. Os valores médios das amostras foram estimados segundo a Equação 5, onde os percentuais médios obtidos são mostradas conforme a Tabela 4.

Foram acompanhados os valores para o pico no número de onda em 1720 cm^{-1} da espuma rígida de PU antes de sofrer despolimerização e ao longo da reação, totalizando duas alíquotas uma em (t_0) e outra em (T_{120}).

$$X = \{1 - \frac{[(\text{NHCOO})]}{[(\text{NHCOO})_0]}\} * 100$$

Equação 5 – Estimação da taxa de conversão

Tabela 4 – Estimativa da taxa de conversão do grupo funcional -NCOO- (X%) da reação de despolimerização

Tempo	(NHCOO)	(NHCOO) ₀	X
PUR	-	1,312	-
T0'	1,213	-	7,55%
T 120'	0,733	-	44,13%

(NHCOO) – Altura da banda de absorção do grupo (NCOO) em cerca de 1720 cm^{-1} do polímero decomposto;

(NHCOO)₀ – Altura da banda de absorção do (NCOO) da espuma de PUR em cerca de 1720 cm^{-1} ;

(X) – Estimativa da taxa de conversão química, valor em percentagem.

A relação mássica e os reagentes empregados para a execução da despolimerização já haviam sido testados por Lopes (2010) e Wu e colaboradores, (2002) onde estes respectivamente obtiveram taxas de conversão de 90% e 56,1 % ou seja, maiores do que as encontradas neste estudo. O fato é explicado, uma vez que Wu e colaboradores (2002) utilizaram um resíduo de espuma rígida com um maior teor de grupos hidroxilas 794,3 mg KOH/g contra 694 mg KOH/g dos resíduos empregados neste estudo. Justificando assim, uma menor taxa de conversão, sendo que Wu e colaboradores (2002) e Lopes (2010) utilizaram temperaturas na faixa dos 200 °C, enquanto o sistema estudado foi limitado a 197 °C. No entanto mesmo apresentando uma taxa de conversão inferior, foi possível incorporar o mesmo percentual de polímero decomposto, utilizando a mesma formulação testada por Lopes e também obter desempenhos mecânicos e térmicos similares a sua espuma.

4.1.2 Titulação – índice de hidroxilas

Os índices de hidroxilas do polímero decomposto obtidos nas sucessivas despolimerizações, bem como do polioliol original e solvente empregado estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 - Índice de hidroxilas dos produtos

Reação	Titulação (mg KOH/g)
DEG	1073
Poliol Original	389,04
1ª Despolimerização	694
2ª Despolimerização	456,86
3ª Despolimerização	446
4ª Despolimerização	453,66

O valor do índice de hidroxila obtido para a primeira despolimerização é maior que o encontrado por Molero e colaboradores (2006a), visto que Molero e colaboradores utilizaram o processo de glicólise em duas fases. Posteriormente, o excesso de solvente foi removido do meio, além das relações mássicas utilizadas, e tipos de resíduos e reagentes serem diferentes dos empregados neste estudo. O valor encontrado é levemente menor do que o encontrado por Lopes (2010) e Wu e colaboradores (2002). Uma vez que estes empregaram temperatura na faixa dos 200 °C, enquanto que neste sistema foi limitado a 197 °C. Isto justifica um menor índice de hidroxilas do polímero decomposto obtido.

Durante a segunda, terceira e quarta despolimerização algo interessante ocorreu. O índice de hidroxila obtido apresentou valores muito próximos ao polioli original, e dentro da faixa requerida para um polioli comercial entre 350 – 500 mg KOH/g (segundo Motta, 2011) e manteve-se, aparentemente estável até a quarta despolimerização.

Como o solvente não foi removido do meio, não era esperado que o índice de hidroxilas decrescesse a tal ponto.

Segundo Fiorio (2007) o que pode estar ocorrendo seria o mecanismo recombinação, uma vez que a redução da temperatura pode

induzir a recuperação dos grupos uretanos através da reação entre hidroxilas e isocianatos terminais.

No trabalho realizado por Fukaya e colaboradores (2006) é relatado que o polioli recuperado através do emprego de uma extrusora com DEA como agente de decomposição e reaquecimento em forno a temperaturas entre 175 – 200 °C é eficaz para melhorar a estabilidade do produto obtido. Tal como a viscosidade, independe das condições de extrusão e quantidade de agente de decomposição.

Os ensaios de GC-MS, realizados por Fukaya com os produtos de despolimerização identificaram adutos intermediários de TDI, DEA e amina, que se decompõem na fase inicial de reaquecimento, liberando TDA. Com o avanço do tempo de reaquecimento, novos compostos intermediários não identificados são formados por recombinações, sendo estes os responsáveis pelo aumento da viscosidade.

Apesar de não ser o foco deste estudo, desvendar os detalhes cinéticos, sugere-se como hipótese: a ocorrência de um sutil mecanismo de recombinação, capaz de causar um pequeno aumento do grau de reticulação, formado apenas a partir do segundo ciclo de despolimerização em diante, consumido desta forma as hidroxilas livres provenientes do excesso de solvente do meio que não foi removido, o que necessita maior investigação para sua comprovação.

4.1.2 Teor de umidade

Observa-se que o teor de umidade diminuiu ao longo dos ciclos de reciclagem, conforme mostra a Tabela 6.

Tabela 6 – Teor de umidade obtido ao longo dos ciclos de despolimerizações

Reação	Teor de umidade (%)
Poliol Original	2,53
1ª Despolimerização	0,18
2ª Despolimerização	0,17
3ª Despolimerização	0,04
4ª Despolimerização	0,05

Tal decréscimo ocorre em função das reações serem conduzidas a temperatura acima do ponto de ebulição da água. Como o sistema de despolimerização não era hermeticamente fechado, conforme ilustra a Figura 16, o condensador não consegue evitar totalmente algum tipo de perda, mesmo porque uma das bocas do balão permaneceu aberta por um período de 45 minutos para que o resíduo de PUR pudesse ser incorporado no meio, justificando, assim, essa redução.



Figura 16 – Detalhe do sistema de despolimerização.

A presença de água é inevitável na formulação da espuma rígida do poliuretano, uma vez que a água é proveniente de resquício do processo de obtenção do polioliol e também porque a espuma é um material polar, absorvendo unidade do meio. Considera-se essa perda de umidade como um ganho na qualidade do produto obtido.

Segundo Ribeiro (2010) e Molero (2006b) com a presença de água no meio, é possível que ocorra paralelamente a glicólise a reação de hidrólise, onde juntamente com o polioliol forma-se um carbamato instável que se decompõe rapidamente, formando diaminas aromáticas e dióxido de carbono. A diamina aromática é um subproduto indesejado devido a sua toxicidade e redução da reatividade do sistema.

O dióxido de carbono não é um agente eficaz de sopro para espumas rígidas de poliuretano, diferindo dos líquidos não reativos por não proporcionar propriedade de isolamento térmica. Uma desvantagem em aplicações que requerem propriedades de baixa condutividade térmicas, como no caso das espumas rígidas de PU. Este também se difunde através das paredes celulares mais rapidamente, do que muitos outros compostos e produz um desequilíbrio maior de pressão entre as células da espuma e a atmosfera durante o tempo necessário para a pressão do gás se equilibrar, gerando assim maior quantidade de células abertas (KLEMPNER ; SENDIJARVIC, 2004).

4.1.3 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A distribuição da massa molar dos polímeros decompostos ao longo dos ciclos de despolimerizações foi acompanhada por cromatografia de permeação em gel (GPC). A Tabela 7 mostra os resultados obtidos para a massa molar numérica média (M_n), massa molar mássica média (M_w), massa molar ponderal média (M_z) e polidispersividade (M_w/M_n) do polioliol puro e do polímero decomposto ao longo dos ciclos de despolimerizações.

Tabela 7 - Massas molares do polioli puro e dos produtos da despolimerização ao longo dos ciclos de despolimerizações

Produto da despolimerização					
	Polioli original	1ª Desp.	2ª Desp.	3ª Desp.	4ª Desp.
Mn	791	843	871	914	863
Mw	1116	1221	1247	1337	1233
Mz	2686	2695	2263	2381	2336
Mw/Mn	1,4106	1,4489	1,4315	1,509	1,4280

Os resultados obtidos para a massa molar mássica média (Mw) não mostram uma diferença significativa ao ponto de sugerir um mecanismo de recombinação pela recuperação dos grupos uretanos, através da reação entre hidroxilas e isocianatos terminais. Uma vez que, produtos de alta massa molar não são formados, e a distribuição da massa molar apresentou-se em um único pico, isso indica que o polímero decomposto, recuperado ao longo dos ciclos de despolimerizações está se mantendo estável. Os valores de polidispersividade praticamente não variaram entre si, indicando que a distribuição de massa molar dos oligômeros nesta fração permaneceu estreita.

As curvas da Figura 17 ilustram o comportamento da massa molar em função do tempo de eluição. Observa-se que os produtos das despolimerizações apresentam um perfil similar entre si e entre o polioli original. No entanto, segundo o gráfico, os produtos das despolimerizações apresentam uma maior variação de massa molar ao longo do tempo de eluição em comparação com o polioli original, que pode ser um indicativo de oligômeros que não decompuzeram totalmente, uma vez que a taxa de conversão estimada foi de apenas 44,12% e da presença impurezas no meio.

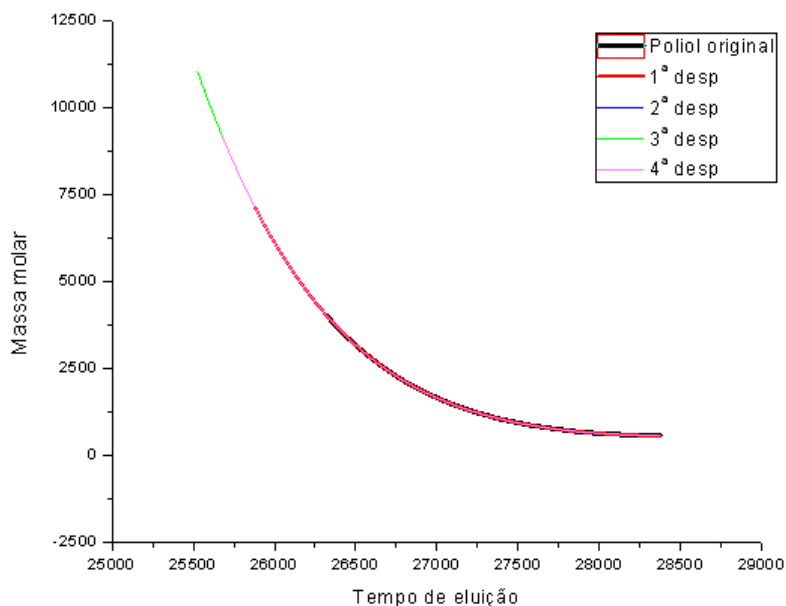


Figura 17 – Massa molecular em função do tempo de eluição.

4.2 POLIMERIZAÇÕES E EXPANSÕES

Para execução da reação de polimerização e expansão, com a utilização de 10% de polímero decomposto, foi empregada a mesma formulação utilizada por Lopes (2010), 144g de difenilmetano diisocianato (MDI), 100g de polioli poliéter e 13,6g de ciclopentano. Essa formulação foi mantida para todas as polimerizações e expansões realizadas parte na indústria e parte no Laboratório de Controle de Processos (LCP) da UFSC.

As polimerizações e expansões realizadas no (LCP) tiveram o intuito de otimizar o curto período de tempo, para que fosse possível o estudo dos quatro ciclos de reciclagens.

Os blocos foram expandidos em um molde fechado de madeira desprovido de aquecimento, com a finalidade de gerar resíduos para serem empregados na segunda, terceira e quarta despolimerização. Estes

apresentaram boa homogeneização dos reagentes, isenção de bolhas e alguns pontos de rechupe em função das limitações impostas pelo molde utilizado.

Os blocos que foram polimerizados e expandidos na indústria, apresentaram coloração bastante homogênea, isenção de bolhas e rechupes e sem traços de células abertas, conforme ilustra as Figuras 18, 19 (a) e (b) e 20 (a) e (b). Estes blocos foram utilizados para recortar os corpos-de-prova que serviram para a execução de todos os ensaios térmicos e mecânicos.

Manteve-se, assim, o mesmo padrão de obtenção e avaliação industrial, verificando, desta forma, a sua aplicabilidade ao mesmo processo e produto de origem.

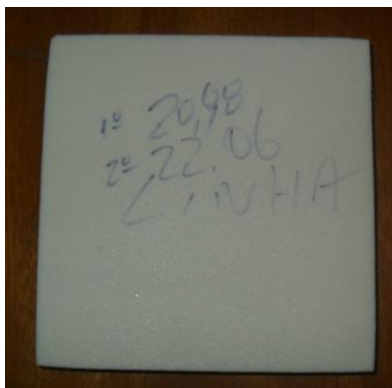


Figura 18 – Espuma produzida com 100% de polioli virgem.

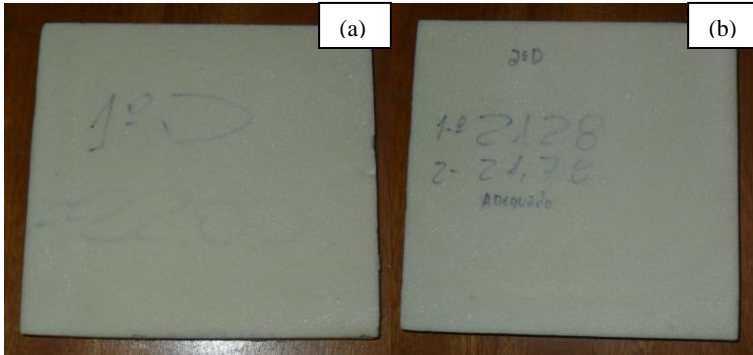


Figura 19 – (a) Espumas produzidas com um percentual de 10% polímero decomposto recuperado referente a primeira e (b) segunda despolimerização respectivamente.

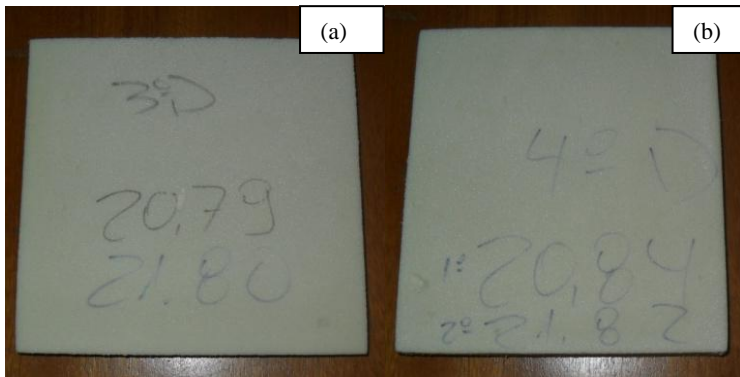


Figura 20 – (a) Espumas produzidas com um percentual de polioli de 10% recuperado referente a terceira e (b) quarta despolimerização respectivamente.

4.2 1 Densidade do núcleo

Os corpos-de-prova foram preparados com o cuidado de remover regiões de pele ou cascões, com a finalidade de deixar as amostras

homogêneas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 8, onde se observa um aumento da densidade para as espumas produzidas com um percentual de 10% de polímero decomposto “sem purificação” em sua formulação com relação às atuais espumas produzidas na fábrica.

A densidade mínima para a aplicação na indústria de refrigeração para este material não deve estar abaixo de 29,5 kg/cm³. Sendo assim, os valores encontrados estão aptos para essa aplicação.

Houve um ganho com a maior robustez ao produto, em função de um melhor empacotamento das estruturas químicas, desencadeado pelo aumento do índice de hidroxilas do polímero decomposto inserido na formulação.

Tabela 8 - Densidade do núcleo dos blocos expandidos

Expansão	Densidade do núcleo Kg/m³
Expansão padrão	30,94
1 ^a Expansão c/polímero dec. da 1 ^a desp.	33,54
2 ^a Expansão c/ polímero dec. da 2 ^a desp.	33,00
3 ^a Expansão c/polímero dec. da 3 ^a desp.	33,19
4 ^a Expansão c/polímero dec. da 4 ^a desp.	33,54

4.2.2 Resistência à compressão

Os corpos-de-prova foram preparados no formato circular com dimensões de Ø 60 mm e altura de 25 mm, através do emprego de um gabarito de corte. Os resultados são mostrados na Tabela 9, onde estes são uma média de três ensaios.

Tabela 9 - Resultados de resistência à compressão para espuma expandida com polioli virgem e com o polímero decomposto ao longo dos ciclos de despolimerizações

Expansão	média da Resist. compressão kPa	Desvio padrão
Exp. padrão	156	± 2,64
1ª Exp. c/polímero dec. da 1ª desp.	148	± 3,0
2ª Exp.c/ polímero dec. da 2ª desp.	165	± 2,08
3ª Exp. c/polímero dec. da 3ª desp.	164	± 2,0
4ª Exp. c/polímero dec. da 4ª desp.	166	± 2,64

Todos os resultados obtidos demonstram que os produtos estão aptos para aplicação na indústria de refrigeração, onde a resistência mínima requerida para essa aplicação é de 130 kPa. Os valores obtidos para a segunda, terceira e quarta despolimerização encontram-se acima do apresentado pela espuma padrão.

Segundo Kim e colaboradores (2008) as propriedades mecânicas e térmicas melhoram em função do aumento do índice de hidroxilas, ocasionado, principalmente, pelo aumento da densidade de reticulação que é acompanhado pela diminuição do tamanho das células e aumento do conteúdo de células fechadas.

A resistência à compressão obtida para a espuma produzida com um percentual de polímero decomposto “sem purificação” da primeira despolimerização, no entanto, ficou abaixo do valor obtido pela espuma padrão e também apresentou desempenho inferior ao valor encontrado por Lopes (2010) 167 kPa.

Esta expansão que empregou polímero decomposto da primeira despolimerização foi repetida, usando-se os mesmos parâmetros de obtenção e formulação e os resultados obtidos foram os mesmos. Uma nova formulação de baixa densidade foi testada, sendo que esta apresentou o pior desempenho 101 kPa. Isto limita o uso do polímero decomposto “sem purificação” a 10%. A Tabela 10 mostra a participação do polímero decomposto “sem purificação” na formulação ao longo dos ciclos de polimerizações e expansões.

Tabela 10 – Percentual de participação do polímero decomposto “sem purificação” na formulação em 244 g de material

			Polímero decomposto (g)	Percentual de participação do polímero decomposto (%)
Padrão	144 MDI + 100 Poliol	-	-	-
1 ^a Exp.	144 MDI + 90 Poliol + 10 de Polímero dec.	1 ^a desp.	10	4,1
2 ^a Exp.	144 MDI + 90 Poliol + 10 de Polímero dec.	1 ^a desp.	5	2,05
		2 ^a desp.	5	2,05
3 ^a Exp.	144 MDI + 90 Poliol + 10 de Polímero dec.	1 ^a desp.	3,33	1,36
		2 ^a desp.	3,33	1,36
		3 ^a desp.	3,33	1,36
4 ^a Exp.	144 MDI + 90 Poliol + 10 de Polímero dec.	1 ^a desp.	2,5	1,024
		2 ^a desp.	2,5	1,024
		3 ^a desp.	2,5	1,024
		4 ^a dp.	2,5	1,024

Segundo o estudo realizado por Fukaya e colaboradores (2006) a despolimerização realizada em uma extrusora gerou adutos intermediários de TDI, DEA e amina que, possivelmente, após sofrer o reaquecimento, se estabilizaram. Apesar da reação de decomposição ser mais rápida que a de recombinação, está ainda é negligenciável e pode ocorrer durante o processo.

Observa-se na Tabela 10, que um percentual pequeno de 4,1% de polímero decomposto “sem purificação” não sofreu nenhum processo de reaquecimento, com isso é possível que a formulação realizada com um percentual de polímero decomposto da 1ª despolimerização contenha uma maior quantidade de moléculas que se degradaram quimicamente e estejam atuando como plastificante no meio, facilitando, desta forma, a mobilidade das cadeias maiores, reduzindo, assim, um pouco o desempenho mecânico das espumas produzidas com o uso deste material.

4.2.3 “Creep test”

Os resultados de deformação tridimensional são mostrados na Tabela 11. Para a aplicação em refrigeradores domésticos, os valores de “creep test” devem ser inferiores a 10%. Os resultados obtidos confirmam a aplicabilidade do uso de um percentual de 10% de polímero decomposto por até quatro ciclos de despolimerizações, não trazem prejuízo desta propriedade, uma vez que a deformação máxima obtida foi de 0,90%, quando simulado o uso por um período crítico.

Tabela 11 - Resultados do “creep test” da espuma padrão e das expandidas com um percentual de polímero decomposto ao longo dos quatro ciclos de despolimerizações

Expansão	“creep test” (%)
Expansão padrão	0,18
1ª Expansão c/polímero dec. da 1ª desp.	0,90
2ª Expansão c/ polímero dec. da 2ª desp.	0,28
3ª Expansão c/polímero dec. da 3ª desp.	0,59
4ª Expansão c/polímero dec. da 4ª desp.	0,57

4.2.4 Condutividade térmica ou fator K

Os valores da condutividade térmica obtida para a espuma padrão e espumas produzidas com um percentual de polímero decomposto por até quatro ciclos de despolimerizações é mostrado na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados de condutividade térmica da espuma padrão e das expandidas com um percentual de polímero decomposto ao longo dos quatro ciclos de despolimerizações

Expansão	Condutividade Térmica Ou fator K (mW/mK)
Expansão padrão	20,98
1ª Expansão c/polímero dec. da 1ª desp.	21,12
2ª Expansão c/ polímero dec. da 2ª desp.	21,28
3ª Expansão c/polímero dec. da 3ª desp.	20,79
4ª Expansão c/polímero dec. da 4ª desp.	20,84

Para os ensaios de condutividade térmica, quanto menor o valor obtido mais isolante é a espuma.

A condutividade térmica depende da densidade da espuma, estrutura, tamanho e orientação das células, sendo estas fortemente influenciadas pelo processamento (Klempner e Sendjarvic, 2004).

Os resultados obtidos estão dentro do valor máximo tolerado para esta aplicação, sendo que as espumas produzidas com polímero decomposto ao longo de sucessivos ciclos de despolimerizações não apresentaram perda desta propriedade.

O valor máximo permitido para este ensaio foi determinado segundo a norma interna da empresa, ressaltando que o valor máximo de condutividade térmica para aplicação em refrigeradores domésticos é de 22,5 mW/mK. Os corpos-de-prova foram mantidos em estufa a 70 °C por 24 horas, simulando a aceleração do seu pós-cura, e o ensaio repetido conforme mostra a Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados obtidos após aceleração da pós-cura do corpo-de-prova em estufa a 70⁰ C por 24 h.

Expansão	Condutividade Térmica
	Ou fator K (mW/mK)
Expansão padrão	22,06
1 ^a Expansão c/polímero dec. da 1 ^a desp.	22,00
2 ^a Expansão c/ polímero dec. da 2 ^a desp.	21,78
3 ^a Expansão c/polímero dec. da 3 ^a desp.	21,80
4 ^a Expansão c/polímero dec. da 4 ^a desp.	21,82

A propriedade de condutividade térmica sofreu um pequeno aumento, porém todas as espumas produzidas com um percentual de polímero decomposto ao longo dos ciclos de despolimerizações se manterão aptas para a aplicação na indústria de refrigeração doméstica, confirmando assim, que seu reuso não causa perda desta propriedade.

4.2.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas não mostram um deslocamento significativo da T_g, quando se compara o valor obtido para a espuma padrão, com as demais expansões que utilizaram um percentual de polímero decomposto “sem purificação” provenientes dos consecutivos ciclos de despolimerizações. Isto indica, desta forma, que a incorporação de um percentual de 10% de polímero decomposto “sem purificação” na formulação da espuma não gera mudanças bruscas de suas propriedades térmicas e mecânicas, uma

vez que a mobilidade das cadeias não é significativamente afetada em função de o percentual incorporado ser baixo.

A Tabela 14 mostra os valores da Tg para a espuma padrão, com as espumas expandidas com um percentual de 10% de polímero decomposto “sem purificação”, ao longo dos ciclos de despolimerizações. As Figuras 21 a 26 respectivamente ilustram as curvas ao longo destes ciclos.

Tabela 14 - Comparativo da Tg ao longo dos ciclos de despolimerizações e expansões

DSC	Tg ⁰ C
Expansão padrão	211,55
1 ^a Expansão c/polímero dec. da 1 ^a desp.	208,45
2 ^a Expansão c/ polímero dec. da 2 ^a desp.	211,77
3 ^a Expansão c/polímero dec. da 3 ^a desp.	205,36
4 ^a Expansão c/polímero dec. da 4 ^a desp.	212,38

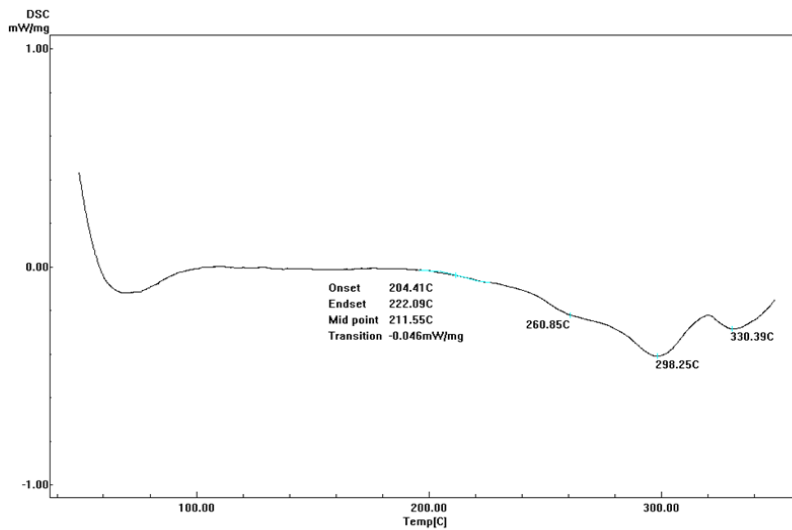


Figura 21 – Curva de DSC da espuma padrão com 100% de polioli puro

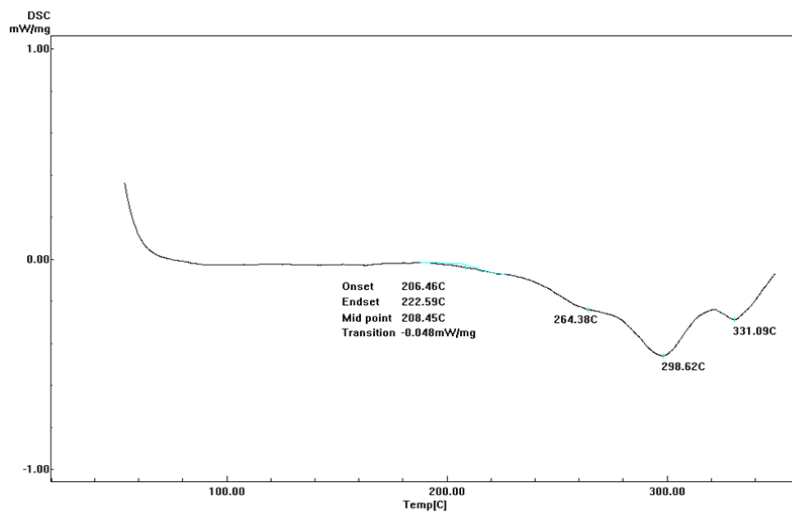


Figura 22 – Curva de DSC da espuma expandida com 10% polímero decomposto da 1ª despolimerização.

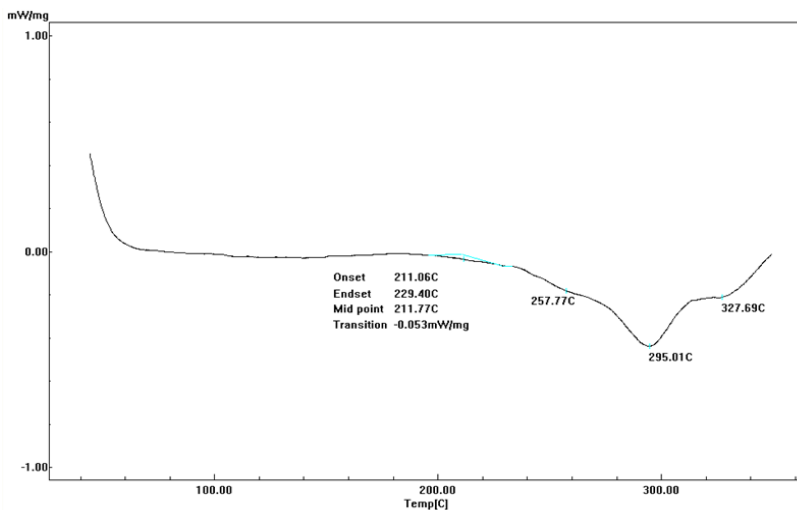


Figura 23 – Curva de DSC da espuma expandida com 10% polímero decomposto da 2ª despolimerização

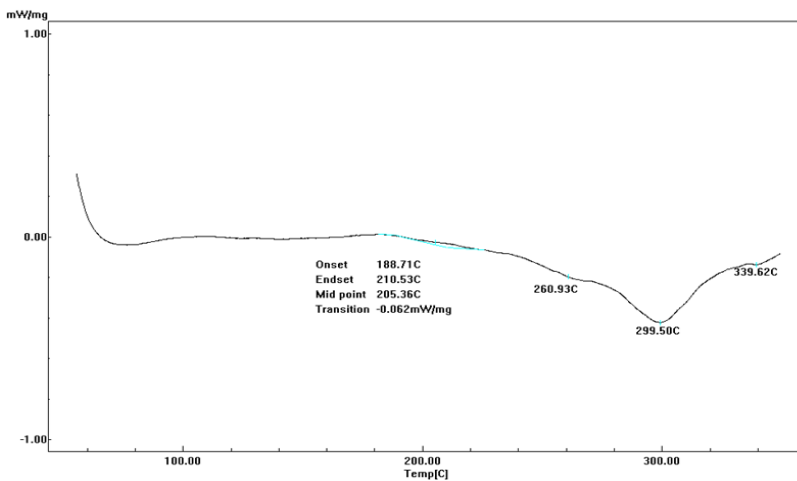


Figura 24 Curva de DSC da espuma expandida com 10% polímero decomposto da 3ª despolimerização

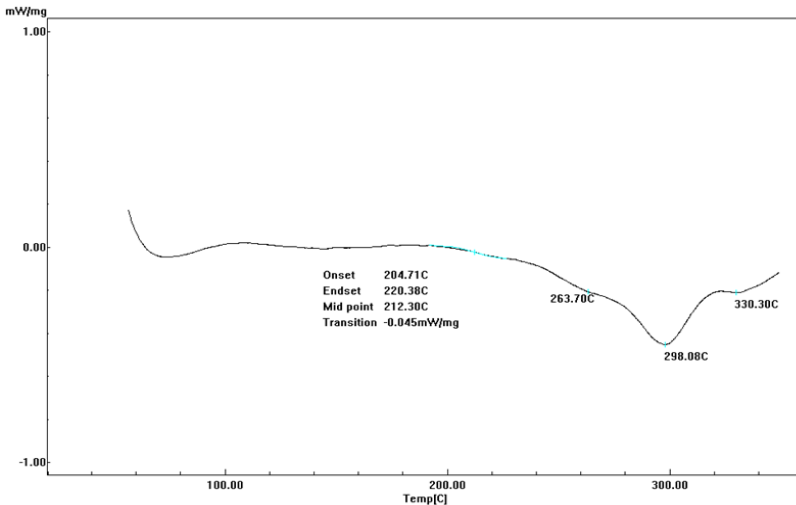


Figura 25 Curva de DSC da espuma expandida com 10% polímero decomposto da 4ª despolimerização

Observa-se que a descendente inicial, abaixo da linha base é apenas o ajuste do corpo-de-prova com a referência. A espuma rígida de PU, por ser um material bastante amorfo apresenta apenas transição vítrea, o restante dos picos, após esta fase corresponde apenas à decomposição da espuma que manteve o mesmo padrão de decomposição para com a espuma produzida com polioli original e demais expansões que empregaram um percentual de polímero decomposto “sem purificação” sendo estas informações irrelevantes para este ensaio.

4.2.6 Termogravimetria (TGA)

As curvas da TG e DTG para a espuma padrão e espuma preparada com um percentual de polímero decomposto ao longo dos ciclos de despolimerizações são mostradas nas Figuras 26 e 27 respectivamente. Não se observa variação significativa de perda de

massa quando se compara a espuma produzida com 100% de polioli virgem, com as demais expansões em que se utilizaram polímero decomposto provenientes dos ciclos despolimerizações.

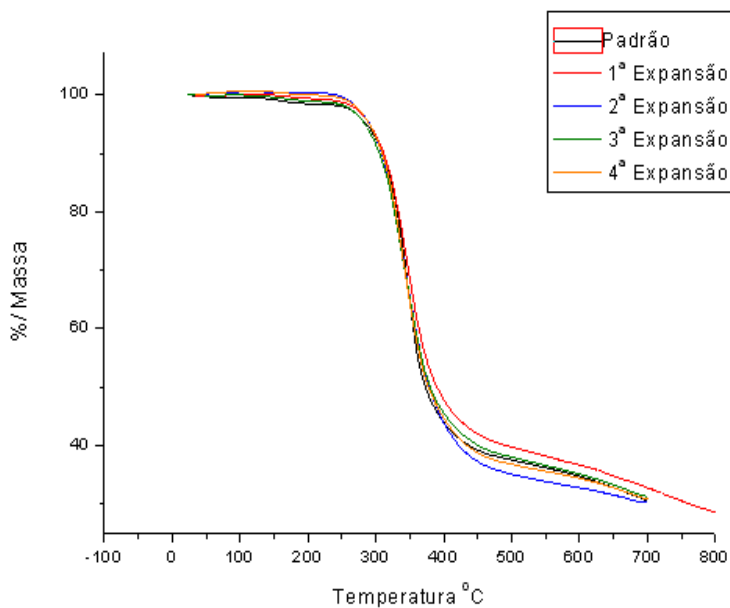


Figura 26 – Curvas da TGA para as expansões

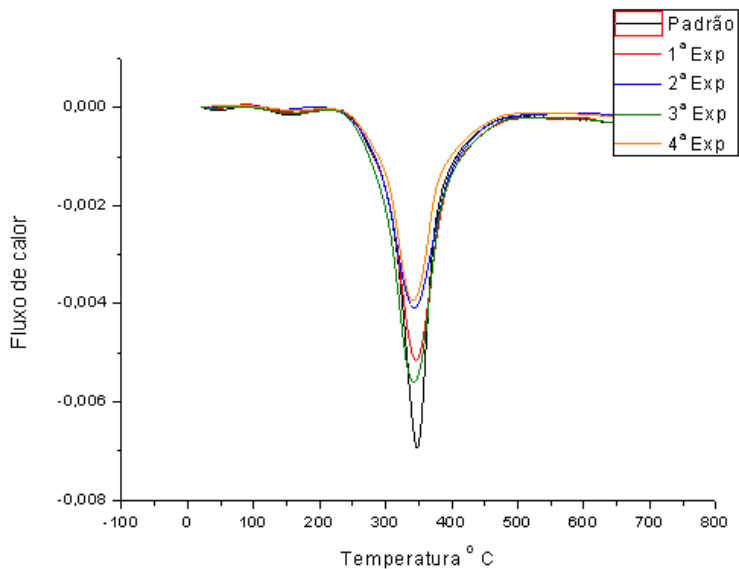


Figura 27- Curvas da DTG para as expansões

Segundo as curvas da primeira derivada do TGA, foi possível verificar que as espumas expandidas com um percentual de polímero decomposto, recuperado ao longo dos ciclos de despolimerizações, possuem perfis de degradação térmica similares entre si, e entre a espuma expandida apenas com poliál virgem.

As informações do processo de degradação térmica obtidas das curvas TG e DTG da espuma padrão e das espumas com polímero decomposto, recuperado ao longo dos ciclos de despolimerizações encontram-se representadas na Tabela 15.

Tabela 15– Dados do processo de degradação térmica, obtidos através das curvas de TG e DTG

Espumas	1ª Etapa		2ª Etapa		Resíduo (%)
	Faixa de	Perda de	Faixa de	Perda de	
	temp. (°C)	Massa (%)	temp. (°C)	Massa (%)	
Original	92,3		227,4		
	-	1,29	-	62,4	36,31
	228,2		556,8		
1ª Exp.	105		224,5		
	-	0,89	-	60,4	38,71
	222,5		528,5		
2ª Exp.	117		225,6		
	-	0,28	-	66,1	33,62
	226,5		547,9		
3ª Exp.	82,3		217,4		
	-	1,13	- 516,4	61,4	37,47
	217,4				
4ª Exp.	108,8		228,2		
	- 229,1	0,77	- 539,6	63,7	35,53

* Os resíduos representam o percentual de PUR que permaneceram no cadinho após o ensaio a 700 °C.

Observa-se a partir da Tabela 15 que as espumas apresentam dois patamares de perda de massa, sendo o primeiro deles referente à perda de água e agente expensor retido na matriz polimérica e aos grupos alofanatos e biuretos, dos quais são formados entre as ligações uretano e uréia, com os grupos isocianatos presentes na estrutura do PUR, estes são menos estáveis, geralmente se decompõem primeiro em temperaturas na faixa dos 170 e 180 °C. No segundo patamar é possível atribuir à decomposição da cadeia do poliálcool poliéter puro e também do polímero decomposto “sem purificação” utilizados na formulação das espumas e cuja degradação pode ocorrer entre 375 e 500 °C (segundo RIBEIRO, 2010).

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se que o mesmo estudo seja realizado para com as espumas flexíveis e elastômeros de poliuretano. Contudo é necessário acrescentar a realização dos ensaios de (CG-MS) para determinar a composição do produto da reação, (FTIR) para o acompanhamento da banda referente à carbonila e viscosidade Brookfield, visando o seu monitoramento ao longo dos ciclos de despolimerizações, confirmando ou não, a hipótese levantada neste estudo sobre a possível ocorrência de um sutil mecanismo de recombinação.

Um estudo detalhado sobre a cinética de sucessivas despolimerizações, também seria interessante para entendermos cada detalhe do mecanismo, e assim conseguirmos incorporar um percentual maior de polímero decomposto “sem purificação” em uma nova formulação.

Apesar do método de reciclagem química ser de baixo custo, um estudo aprofundado levando em conta os gastos com o transporte e armazenamento destes resíduos é importante, uma vez que estas dificuldades podem inviabilizar a implantação deste método de reciclagem.

7 CONCLUSÃO

O processo de sucessivas despolimerizações e expansões dos resíduos de espuma rígida de poliuretano apresentados neste estudo, mostrou-se eficiente na recuperação do polímero decomposto. A despolimerização via glicólise em uma única fase é um processo de baixo custo, que leva a obtenção de um produto final com características similares ao polioli virgem. Quando adicionados em um percentual de 10% na formulação da nova espuma, não trás comprometimento de suas propriedades térmicas e mecânicas.

O ciclo de despolimerização, polimerização e expansão foi acompanhado por até quatro vezes, e as propriedades térmicas e mecânicas da espuma produzida com um percentual de polímero decomposto “sem purificação” ao longo destes ciclos de reciclagens foram analisadas, através de ensaios de condutividade térmica, resistência à compressão, densidade de núcleo, “creep test”, DSC e TGA. Os resultados obtidos são adequados para os padrões atuais da indústria de refrigeração doméstica, confirmando a repetitibilidade do ciclo por até quatro vezes, indicando que a despolimerização via glicólise é uma excelente alternativa para tratar de forma adequada os resíduos deste segmento da indústria, reduzindo desta forma o impacto ambiental que estes resíduos geram com sua deposição no aterro industrial, tal como, a grande área necessária para a sua acomodação, que leva ao esgotamento precoce destes locais.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIMENA, M, A, L. **Estudo comparativo do coeficiente de condutividade térmica de espuma rígida de poliuretano obtida por reciclagem mecânica e química.** Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: PUCRS, 2009.

ASTM D-2849, **Methods of Testing Urethane Foam Polyol Raw Materials.**

ASTM E203 - 08, **Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration.**

BECKER, D., LOPES, E., **Reciclagem de espuma rígida de poliuretano.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Novembro de 2010. São Paulo.

BOLSONI, E. **Estudo do reaproveitamento e reutilização das espumas rígidas de poliuretano pós-consumo.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba: UFPR, 2008.

BORDA, J, PÁSZTOR, G., ZSUGA, M., **Glycolysis of polyurethane foams and elastomers.** Polymer Degradation and Stability, Hungary, 68. p.419-422, January, 2000.

BRYDSOM, J. A., **Plastics materials.** 7.ed. Butterworth-Heinemann, 1999.

FIORIO, R. **Efeitos da incorporação de oligourethanos de baixa massa molar nas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas do poliuretano termoplástico.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: UFRGS, 2007.

FUKAYA, T., WATANDO, H., FUJIEDA, S., SAYA, S., THAI, C.M., YAMAMOTO, M., **Reheating decomposition process as chemical**

recycling for rigid polyurethane foam. Polymer Degradation and Stability. 91 (2006) p. 2549-2553, Kawasaki, Japan.

IRUSTA, R. et al., **Chemical recycling of polyurethane foam waste via glycolysis.** Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, Industrial Engineering School, University of Valladolid. Spain.

ISOPA. Fact sheet, Recycling and Recovering Polyurethanes. Position paper. May, 2001.

KIM, B. K., KIM, S. H., LIM, H., **Effects of the hidroxyl value of polyol in rigid polyurethanes foams.** Polymers for Advanced Technologies; 19: 1729–1734. Korea, 2008.

KLEMPNER, D., SENDIJAREVIC, V., **Polymeric foams and foam technology.** 2^a Ed. Hanser Verlag: USA, 2004.

LOPES, E. **Influência do uso do polioli reciclado obtido pela glicólise na preparação da espuma rígida de poliuretano.** Dissertação de Mestrado. Instituto Superior Tupy, Santa Catarina, Joinville: IST, 2010.

LUCKMANN, L. **Reciclagem de resíduos de espuma rígida de poliuretano através da incorporação em polímeros termoplásticos, ABS, PSAI e EPS.** Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado de Santa Catarina, Santa Catarina, Joinville: UDESC, 2005.

MANO, B. E; PACHECO, V. A.B.E; BONELLI, C.M.C. **Meio ambiente, poluição e reciclagem.** 1. ed. Edgard Blucher, São Paulo: 2005.

MENGER, R. K., VERONESE, V. B., PETZHOLD, C. L., **Reciclagem de espumas rígidas de poliuretano a base de óleo vegetal.** In:10⁰ Congresso brasileiro de polímeros, Foz do Iguaçu, 2009.

MOLERO, C. LUCAS, RODRÍGUEZ, J. F., **Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by “split phase” glycolysis: Glycol influence.** Polymer Degradation and Stability. 91 (2006a) 221-228, Spain.

MOLERO, C., LUCAS, F., RODRÍGUEZ, J. F.; **Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by “split phase” glycolysis with new catalysts.** Polymer Degradation and Stability. 91 (2006b) 894-901. Spain.

MOLERO, C., LUCAS, A., ROMERO, F., RODRÍGUEZ, J. F.; **Influence of the Use of Recycled Polyols Obtained by Glycolysis on the Preparation and Physical Properties of Flexible Polyurethane.** Journal of Applied Polymer Science, v. 109, p. 617-626, 2008.

MOLERO, C.; LUCAS; DE A.; RODRIGUEZ, J.F. **Activities of octoate salts as novel catalysts for the transesterification of flexible polyurethane foams with diethylene glycol.** Polymer degradation and stability. 94 (2009) 533–539. Espanha, 2009.

MOTTA, S. C. B. **Estudo do efeito do uso do polioli reciclado nas propriedades mecânicas da espuma rígida de poliuretano.** Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo: USP, 2011.

MURAI, M.; SANOU, M.; FUJIMOTO, T.; et al. **Glycolysis of rigid polyurethane foam under various reaction conditions.** Polymer degradation and stability. 661-8661. Japão, 2003.

NBR 12094 - **Espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico - Determinação da condutividade térmica,** Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT.

NBR 8082 - **Espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico - Resistência à compressão,** Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT.

NBR 10: 501.07-001/1 - **Painéis e placas industrializadas com espuma rígida de poliuretano parte 1,** associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT.

NIKJE, M. M. A., HAGSHENAS, M., GARMARUDI, B. A., **Preparation na application of glycolysed polyurethane integral skin**

foams recycle from automotive wastes. Polymer Bulletin 56, 257–265. Iran, 2006.

NIKJE, M. M. A. and GARMARUDI, B. A., **Regeneration of polyol by pentaerythritol-assisted glycolysis of flexible polyurethane foam wastes.** Polymer Journal **19** (4), 2010, 287-295. Iran, 2010.

ORSIOLI, A. D. **Estudo da relação entre os parâmetros de processo de injeção em alta pressão da espuma rígida de poliuretano na indústria de refrigeração.** Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado de Santa Catarina, Santa Catarina, Joinville: UDESC, 2005.

PROCIAK, A., PIELICHOWSKI, J.; **Chemical Recycling of Polyurethanes: Source of Valuable Raw Materials for Novel Thermal Insulating Applications.** Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, v. 3, p. 2351 - 2355, 2004

PIVA, M. A; WIEBECK, H. **Reciclagem do plástico.** 1.ed. Artliber, São Paulo: 2004.

RIBEIRO, C.C.E; DE PAOLI, M-A. et al. **Reciclagem química de espumas flexíveis de poliuretano.** São Paulo: UNICAMP, 2007.

RIBEIRO, C.C. E. **Reciclagem química de espumas de poliuretano.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Campinas: UNICAMP, 2010.

SANTOS, d. M. L.; CARONE, P. L.C.; EINLOFT, S. et al. **Reciclagem química de Poliuretano.** Porto Alegre: PUCRS, 2008.

SCHEIRS, J. **Polymer Recycling.** John Wiley & Sons, 1998. p. 355-359.

SILVA, d.S.M.; FERREIRA, A. C. et al. **Reação de glicólise em espumas rígidas de PU.** Porto Alegre: PUCRS, 2005.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** Livros técnicos e científicos. Editora S.A: Rio de Janeiro, 2005.

SPINACE, M. A. S., DE PAOLI, M. A. **A Tecnologia da reciclagem de polímeros**. Química Nova, Campinas, v. 28, nº 1, p. 65-72, 2005.

SZYCHER, M. **Handbook of polyurethanes**. 1^a ed. Washington: CRC Press, 1999.

TROVATI, G. **Revestimento de poliuretano como anti- incrustante para o controle do mexilhão dourado (limnoperma fortunei)**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, São Carlos: USP, 2011.

WU, C-H.; CHANG, C-Y.; LI, J-K. **Glycolysis of rigid polyurethane waste refrigerators**. Polymer degradation and stability . Vol 75, pp 413-421.Taiwan, 2002.

WU, C.H., CHANG, C.Y., CHENG, C.M., HUANG, H.C.; **Glycolysis of waste flexible polyurethane foam**. Polymer Degradation and Stability, Taiwan, 80, p. 103-111, 2003.

WATANDO, H. et al. **Improving chemical recycling rate by reclaiming polyurethane elastomer from polyurethane foam**. Polymer Degradation and Stability, v. 91,p. 3354-3359, 2006.

ZIA, M. K; BHATTI, N. H; BHATTI, A. I. **Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: a review**. Department of Chemistry, University of Agriculture, Faisalabad-38040, Pakistan, 2007.

VILAR, W. D. **Química e tecnologia de poliuretanos**. 3.ed. Rio de Janeiro: Vilar consultoria, 2002.

< <http://www.ambientaebrazil.com.br/composer.php3?base=residuos/index.php3&conteudo=./residuos/reciclagem/plastico.html> >, acesso em: 25/08/11.

<http://www.ecopol.ind.br/eco_poliuretano.php >, acesso em: 26/08/11.

< <http://www.abiquim.org.br> >, acesso em: 12/10/11.

