

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA



Dissertação de Mestrado

“Reciclagem Química de Espumas de Poliuretano”

Elem Cristina Carlos Ribeiro
Orientação Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli
Campinas - SP

Fevereiro de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

R354r	Ribeiro, Elem Cristina Carlos. Reciclagem química de espumas de poliuretano / Elem Cristina Carlos Ribeiro. -- Campinas, SP: [s.n], 2010. Orientador: Marco-Aurelio De Paoli. Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1. Reciclagem química. 2. Poliuretano. 3. Glicólise. I. De Paoli, Marco-Aurelio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	--

Título em inglês: Chemical recycling of polyurethane foams

Palavras-chaves em inglês: Chemical recycling, Polyurethane, Glycolysis

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli (orientador), Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti (IQ-UNICAMP), Dr. Marcelo Catanoce Gandur (3M do Brasil)

Data de defesa: 19/02/2010

"O mundo é como um espelho que devolve a cada pessoa o reflexo de seus próprios pensamentos. A maneira como você encara a vida é que faz toda diferença."

Luiz Fernando Veríssimo

Dedico este trabalho aos meus pais, que me ensinaram a lutar pelos ideais com sabedoria, perseverança, honestidade e dignidade.

Ao Aloizio Junior, pelo amor, dedicação e paciência nestes anos ao meu lado.

A toda família, pelo apoio, pela motivação e pela compreensão.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Alexandre e Rosa, pelo carinho e pelos exemplos deixados.

À minha família, cada um que, à sua maneira esteve ao meu lado, e me deu bastante apoio: Alexandra, Luiza, Reginaldo, Paulo, Lourdes, Bruno, Daniele, Caroline, Caio, Mateus e Valeria.

Ao Aloízio Junior, amigo e companheiro, por me acompanhar de perto nessa longa jornada, por não me deixar desistir.

À família que adotei: Rosa, Aloízio, Rosi, Ronaldo, Luciana, João Pedro, Ângela, Andre, Lucas, Vô Vicente e Vó Cida.

Ao Prof. Marco-Aurélio por acreditar na minha capacidade e por me aceitar no grupo, concedendo-me orientação durante esses anos.

Aos amigos do laboratório, agradeço pelo companheirismo, pela prontidão e pela disposição para me ajudar sempre que precisei.

Ao Instituto de Química, por proporcionar a infra-estrutura e demais recursos para a realização desse trabalho.

Aos técnicos do IQ: Ricardo, Daniel, Diva, Sônia e Márcia, pela realização das análises.

À 3M que me concedeu a oportunidade de conciliar o trabalho com o mestrado, proporcionando meu aprimoramento técnico e científico.

Aos amigos do departamento e aos de outras áreas, que me acompanharam e que me incentivaram.

Às minhas amigas: Elaine, Renata, Guacira, Grazielle, Veruska, Gislaine, Eliana, Si Ribeiro, Si Redondo, Débora e Cristiane.

Aos técnicos da 3M: Manu, Ivan, Vânia e Bruna, agradeço pelo apoio com as análises realizadas no laboratório.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

Os poliuretanos representam uma variedade de produtos caracterizados pela presença de grupos carbamatos na cadeia principal, formados através da reação de poliadição dos compostos isocianatos com outros contendo hidrogênio ativo, assim como os alcoóis. São utilizados em diversas áreas e constituem um dos mais importantes grupos de polímeros devido à versatilidade em diferentes aplicações.

Como consequência direta do sucesso comercial tem-se, proporcionalmente, uma grande quantidade de resíduos gerados, que muitas vezes são destinados ao descarte em aterros sanitários, constituindo um problema econômico e ambiental. Sendo assim, a reciclagem química dos poliuretanos torna-se oportuna quando outros processos usuais de reciclagem não podem ser aplicados, ou constitui uma opção mais viável ao invés do descarte nos aterros.

O objetivo principal deste trabalho foi recuperar o polioliol utilizado na produção da espuma de poliuretano através de reciclagem química. Utilizou-se uma reação de glicólise em duas fases com dietilenoglicol e dietanolamina, como solvente e catalisador, respectivamente. Os parâmetros da reação foram investigados e os produtos foram caracterizados, de forma a avaliar o polioliol recuperado presente na fase superior, bem como os subprodutos presentes na fase inferior.

A caracterização do polioliol reciclado foi realizada através de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, Cromatografia de Permeação em Gel, Ressonância Magnética Nuclear, titulação Karl Fischer e índice de acidez. O polioliol recuperado foi utilizado na produção de espumas e as amostras comparadas à espuma submetida ao processo de reciclagem. A caracterização das espumas foi realizada por análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, análise dinâmico-mecânica e microscopia eletrônica de varredura.

ABSTRACT

Polyurethanes are characterized by the presence of carbamate groups in the polymer chain, that are originated by polyaddition reaction of isocyanates with others compounds having an active hydrogen, like alcohols. Polyurethanes are applied in different areas of the industry and represent one of the most important polymer groups due to its versatile application.

As direct consequence of the its successful applications, it has generates a lot of wastes of polyurethanes that sometimes are discarded in landfillings. Due to the environmental and economic issues, polyurethane chemical recycling became suitable when other recycling processes are not applicable to polyurethanes, being an alternative to landfillings.

The main proposal of this work is to recover the constituent polyol from the polyurethane scrap, since it is a valuable raw material, through a chemical recycling process. Among the existing processes, it was considered the “split-phase” glycolysis using diethylene glycol (DEG), as a glycolysis agent, and diethanolamine (DEA), as a catalyst, in order to obtain better quality products by reactants activity. Reaction parameters were investigated and the products of the glycolysis reaction were characterized in order to evaluate the glycol recovered and present on the upper phase, while the by-products, like amides and urea; and excess of DEG and DEA excess composed the bottom lower phase.

The characterization of recycled polyol was done by Gel Permeation Chromatography, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance, water content by Karl Fisher titration and acidity index.

Recovered polyol was used to produce new foams and their characterizations were compared to the original one. The characterizations of the foams were done by Thermogravimetric Analysis, Differential Scanning Calorimetry, Dynamic Mechanic Analysis and Scanning Electron Microscopy.

CURRICULUM VITAE

1. IDENTIFICAÇÃO

Nome: Elem Cristina Carlos Ribeiro
Data de Nascimento: 28/11/1979
E-mail: elem_ribeiro@yahoo.com.br

Local: Pirassununga - SP

2. ESCOLARIDADE

Mestrado em Química
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – SP
Conclusão: Fevereiro 2010

Bacharel em Química Tecnológica
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – SP
Conclusão: Julho 2003

3. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

3M do Brasil Ltda.
Química de Desenvolvimento
Período: desde 07/2003

3M do Brasil Ltda.
Estagiária de Desenvolvimento
Período: de 07/2002 a 06/2003.

4. Participação em Congressos

XVII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, Campinas, SP
“Reciclagem química de Espumas flexíveis de Poliuretano”, Laura C. E. da Silva,
Elem C. C. Ribeiro, Marco-Aurélio De Paoli, Setembro/2009.

IX Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Campina Grande – PB
“Reciclagem Química de Espumas Flexíveis de Poliuretano”, Elem C. C. Ribeiro,
Marco-Aurélio De Paoli , Outubro/2007

X Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, Campinas, SP
“Variação dos parâmetros de síntese de SAPO-17 com diferentes fontes de
alumínio”, Elem C. C. Ribeiro, Setembro/2002.

25a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG
“Variação dos parâmetros de síntese do SAPO-17”, Elem C. C. Ribeiro,
Maio/2002.

IX Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, Campinas, SP
“Extração Alcalina do Direcionador em Aluminofosfatos Mesoestruturados”, Elem
C. C. Ribeiro, Setembro/2001.

24a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG
“Estudo da Influência da Natureza da Base Orgânica na Extração do Direcionador
de Aluminofosfatos Mesoestruturados”, Elem C. C. Ribeiro, Maio/2001.

VIII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, Campinas, SP
“Estudo da Variação da Concentração de Mercúrio Total na Vegetação da Bacia
do Rio Negro”, Elem C. C. Ribeiro, Setembro/2000.

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras	xxi
Índice de Tabelas	xxv
Lista de Abreviações	xxvii
Capítulo 1: Introdução	1
1.1. Histórico	3
1.2. Química dos poliuretanos	4
1.3. Espumas flexíveis de poliuretano	8
1.4. Matérias-primas utilizadas na fabricação de espumas de poliuretano	11
1.4.1. Polióis	11
1.4.2. Isocianatos	12
1.4.3. Catalisadores	15
1.4.4. Surfactantes	18
1.4.5. Agentes de expansão	19
1.5. Mercado e produção mundial de poliuretano	21
1.6. Processos de obtenção de espumas de poliuretano	23
Capítulo 2: Justificativa	27
2.1. Reciclagem	29
2.2. Processos de Reciclagem de Poliuretano	32
2.3. Reciclagem química de espumas de poliuretanos	33
Capítulo 3: Objetivo	39
Capítulo 4: Procedimento Experimental	41
4.1. Reciclagem química das espumas flexíveis	43
4.1.1. Materiais e métodos	43

4.1.2.	Purificação do poliol reciclado	45
4.2.	Caracterização do poliol reciclado	45
4.2.1.	Cromatografia de Permeação em Gel	45
4.2.2.	Infravermelho com Transformada de Fourier	46
4.2.3.	Ressonância Magnética Nuclear	46
4.2.4.	Titulação Karl-Fisher para determinação do Teor de Umidade	47
4.2.5.	Determinação do Índice de Acidez	47
4.3.	Preparação de espumas flexíveis utilizando poliol reciclado	47
4.3.1.	Materiais e métodos	47
4.3.2.	Caracterização das espumas flexíveis	48
4.3.2.1.	Análise Termogravimétrica acoplada ao Infravermelho com transformada de Fourier	48
4.3.2.2.	Análise Termogravimétrica	48
4.3.2.3.	Calorimetria Diferencial de Varredura	49
4.3.2.4.	Análise Dinâmico Mecânica	49
4.3.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura	50
Capítulo 5: Resultados e Discussão		51
5.1.	Reciclagem química das espumas flexíveis	53
5.1.1.	Reação de glicólise	53
5.1.2.	Purificação do poliol reciclado	66
5.2.	Caracterização do poliol reciclado	68
5.2.1.	Cromatografia de Permeação em Gel	68
5.2.2.	Infravermelho com Transformada de Fourier	72
5.2.3.	Ressonância Magnética Nuclear	75
5.2.4.	Titulação Karl-Fisher para determinação do Teor de Umidade	78

5.2.5.	Determinação do Índice de Acidez	79
5.3.	Preparação de espumas flexíveis utilizando poliol reciclado	80
5.3.1.	Preparação das espumas	80
5.3.2.	Caracterização das espumas flexíveis	84
5.3.2.1.	Análise Termogravimétrica	84
5.3.2.2.	Calorimetria Diferencial de Varredura	92
5.3.2.3.	Análise Dinâmico Mecânica	96
5.3.2.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura	101
Capítulo 6:	Conclusão	107
Capítulo 7:	Referências	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de poliadição entre um isocianato e um polioli para formação de poliuretano.....	4
Figura 2 – Estruturas de ressonância do grupamento isocianato.....	5
Figura 3 – Principais reações químicas e produtos envolvidos na formação de poliuretanos.....	6
Figura 4 – Reação entre o isocianato e a água, originando uréia e gás carbônico...7	
Figura 5 – Morfologia das espumas flexíveis convencionais.....	9
Figura 6 – Etapas de formação das espumas flexíveis convencionais.....	10
Figura 7 – Estrutura química do 2,4-toluenodiiisocianato (a) e 2,6-toluenodiiisocianato (b).....	13
Figura 8 – Estruturas químicas dos isômeros de MDI e MDI polimérico.....	14
Figura 9 – Reação de obtenção do pré-polímero.....	15
Figura 10 – Interação do catalisador com o polioli.....	16
Figura 11 – Interação do catalisador com o isocianato.....	17
Figura 12 – Reação da água com o isocianato.....	20
Figura 13 – Consumo de poliuretano por segmento no Brasil em 2000 (A) e em 2009 (B).....	22
Figura 14 – Consumo mundial de poliuretano per capita em 2003.....	23
Figura 15 – Representação do processo de Moldagem por Injeção Reativa sob baixa pressão.....	24
Figura 16 – Tanques das pré-misturas (A) e o preenchimento das cavidades do molde com a mistura reativa produzida na cabeça misturadora (B).....	25

Figura 17 – Curva termogravimétrica e a primeira derivada para amostra de espuma de PU do protetor auditivo, obtido sob atmosfera inerte de nitrogênio, taxa de aquecimento de 20°C/min e variação de 25 a 1000° C.....	54
Figura 18 – Conjunto de espectros de FTIR obtidos através do acomplamento com análise termogravimétrica.....	55
Figura 19 – Espectros de FTIR dos produtos da decomposição da espuma de poliuretano por aquecimento.....	56, 57, 58
Figura 20 – Reações de transesterificação propostas para a glicólise das espumas flexíveis de PU.....	61
Figura 21 – Reações secundárias de descarboxilação propostas para as espumas flexíveis de PU.....	62
Figura 22 – Cromatograma obtido por GPC para o polioliol puro.....	69
Figura 23 – Cromatograma obtido por GPC para o polioliol reciclado na reação 3.1.....	70
Figura 24 – Estrutura do monômero do polioliol poliéter.....	71
Figura 25 – Espectros de Infravermelho do polioliol puro e das alíquotas da reação de glicólise 6.1, obtidos através de janela de KBr.....	73
Figura 26 – Espectros de ¹ H RMN do polioliol puro (a) e recuperado (b).....	76
Figura 27 – Curvas termogravimétricas e diferenciais das espumas de poliuretano na composição original com polioliol puro (a), e as espumas feitas com polioliol reciclado: teste 2 (b), teste 3 (c) e teste 4 (d). As análises foram feitas sob atmosfera inerte de nitrogênio, taxa de aquecimento de 20°C/min e variação de 25 a 600°C.....	85, 86
Figura 28 – Reações de decomposição térmica do uretano e uréia na cadeia de PU.....	89
Figura 29 – Reações de dissociação na cadeia de PU.....	90
Figura 30 – Determinação da temperatura de transição vítrea.....	93

Figura 31 – Curvas de DSC das espumas formuladas com poliois puro e polioli reciclado, obtidas sob atmosfera inerte de nitrogênio, a partir do segundo aquecimento de -100 a 200°C e taxa de 20°C/min.....	93
Figura 32 – E' x Temperatura para as espumas original, teste 2, teste 3 e teste 4.....	97
Figura 33 – E'' x Temperatura para as espumas original, teste 2, teste 3 e teste 4.....	98
Figura 34 – Curvas de Log Tan δ em função da Temperatura para as espumas original, teste 2, teste 3 e teste 4.....	99
Figura 35 – Micrografias eletrônicas de varredura das espumas obtidas a partir dos polióis puro (A), e reciclado nas concentrações de (B) 13,80 % (teste 2); (C) 5,24 % (teste 3) e (D) 21,42 % (teste 4), com aumento de 100 vezes.....	101
Figura 36 – Representação das lamelas e das bordas de Plateau presentes na estrutura das paredes celulares das espumas.....	102

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Resultados das reações de glicólise, todas realizadas com 40 g de espuma de poliuretano.....	44
Tabela 2 – Resultados das reações de glicólise, sendo todas elas realizadas com quantidade inicial de espuma igual a 40 g.....	64
Tabela 3 – Cálculo de rendimento de polioli obtido nas reações de glicólise.....	65
Tabela 4 – Resultados das análises de GPC do polioli puro e dos produtos das reações de glicólise.....	69
Tabela 5 – Resultados das análises de GPC dos produtos da reação de glicólise.....	71
Tabela 6 – Resultados de teor de umidade por Karl Fischer.....	78
Tabela 7 – Resultados de índice de acidez.....	79
Tabela 8 – Matérias-primas utilizadas nas espumas flexíveis com polioli recuperado.....	81
Tabela 9 – Matérias-primas utilizadas nas espumas rígidas com a fase inferior (resíduos).....	83
Tabela 10 – Temperatura e variação de massa para os processos térmicos observados para as espumas sintetizadas com polioli puro e polioli recuperado.....	87
Tabela 11 – Picos de temperatura de perda de massa para os processos térmicos observados para as espumas sintetizadas com polioli puro e polioli recuperado.....	91
Tabela 12 – Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL) e variação da capacidade calorífica.....	94

Tabela 13 – Temperaturas correspondentes às transições determinadas por DMA e DSC.....	100
---	-----

LISTA DE ABREVIÇÕES

ASTM – American Standard and Test Method
CFC – clorofluorocarbono
CG-MS – cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa
DEA – dietanolamina
DEG – dietilenoglicol
DMA – análise dinâmico mecânica
DMAEE – 2-(2-dimetilaminoetoxi)-etanol
DMEA – dimetiletanolamina
DMSO - dimetilsulfóxido
DPG – dipropilenoglicol
DSC – calorimetria diferencial de varredura
E – módulo de armazenamento
E'' – módulo de perda
EG – etilenoglicol
EO – óxido de etileno
Fc – fator de correção da solução KOH
FTIR – infravermelho com transformada de Fourier
GPC – cromatografia de permeação em gel
HR – alta resiliência
¹ H RMN – ressonância magnética nuclear de próton
M – massa da amostra
MDI – 4,4'-difenilmetano diisocianato
MEG – monoetilenoglicol
MEV – microscopia eletrônica de varredura
MM – Massa Molar
Mn – massa molar média numérica
MPG – monopropilenoglicol
Mw – massa molar média ponderada
Mz – massa molar de cada fração

NAFTA – do inglês “*North America Free Trade Agreement*” (tratado Norteamericano de livre comércio)

P.A. – para análise

PDMS – polimetilsiloxano

pH – potencial de hidrogênio

PPG – poli (óxido de propilenoetileno) glicóis

PU – poliuretano

PVDF – poli(fluoreto de vinilideno

RIM – moldagem por injeção e reação

TDA – tolueno diamina

TDI – tolueno diisocianato

T_g – temperatura de transição vítrea

TGA – análise termogravimétrica

THF - tetrahidrofurano

TMAEE – trimetilaminoetilanolamina

t_0 – tempo inicial de reação

u.a. – unidade arbitrária

V_a – volume de KOH consumido durante a titulação

ΔC_p – variação da capacidade calorífica na transição

ΔL – largura de transição vítrea

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

1.1. Histórico

Os poliuretanos foram desenvolvidos inicialmente por Otto Bayer e cols. em 1937, nos laboratórios do German I. G. Farben Institute, na Alemanha, e aplicados na fabricação de espumas rígidas, adesivos e tintas [1-5]. Na década seguinte, na Alemanha e Inglaterra surgiram os elastômeros, porém os desenvolvimentos nessa área perderam força durante a Segunda Guerra Mundial [1]. Neste período os poliuretanos existentes serviram como isoladores térmicos e acústicos. A retomada das pesquisas ocorreu no final da década de 1940 e o mercado passou a crescer [1, 3]. A década de 1950 registrou o desenvolvimento comercial dos PU em espumas flexíveis e elastômeros. [1]

A partir da década de 1960 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 1970, registrou-se o emprego de espumas semi-rígidas e semi-flexíveis revestidas com materiais termopolímeros [1-3].

A moldagem por injeção e reação (RIM) começou nos anos de 1980 e proporcionou a obtenção de artigos de poliuretano moldados em grande escala através das primeiras automações. O crescimento dos estudos em relação às propriedades dos poliuretanos relacionadas à estrutura estendeu-se pela década de 1990, assim como a preocupação com os efeitos ao meio ambiente, iniciando-se com as pesquisas voltadas para a substituição dos CFC, considerados danosos à camada de ozônio, bem como de sistemas que não possuíssem compostos orgânicos voláteis [1-3]. Nessa época também aumentou a atenção aos processos de reciclagem de materiais polímeros e, entre eles os poliuretanos, que são o foco deste trabalho.

Atualmente é possível obter variações de produtos pela combinação de diferentes tipos de matérias-primas como polióis, isocianatos e aditivos e centenas de formulações foram desenvolvidas para atender as necessidades de diversos

segmentos de mercado. Com o advento das espumas flexíveis, os poliuretanos se popularizaram nos segmentos de colchões, estofados e assentos automotivos, enquanto que os semi-rígidos encontraram aplicação na indústria automotiva na forma de apoiadores de braço, painés, pára-choques; os micro-celulares na indústria calçadista e os rígidos em aplicações para isolamento térmico e como painéis na construção civil. Além dessas finalidades, os poliuretanos sólidos encontraram larga aplicação como elastômeros, tintas e revestimentos, adesivos, selantes e impermeabilizantes, encapsulamento elétrico, fibras etc [1 - 4]. Conseqüentemente, o poliuretano constituiu-se como um dos materiais mais versáteis, com larga aplicação e geração de resíduos.

1.2. Química dos poliuretanos

A química dos poliuretanos está baseada na polimerização em adição, os quais são produzidos pela reação de um isocianato (di ou polifuncional) com um polioliol e outros reagentes como: agentes de cura ou extensores de cadeia, contendo dois ou mais grupos reativos; catalisadores; agentes de expansão; surfactantes; cargas e aditivos. A reação que ilustra a poliadição é mostrada na Figura 1 [1-3, 5-8].



Figura 1 - Reação de poliadição entre um isocianato e um polioliol para formação de poliuretano.

A natureza química, bem como a funcionalidade dos reagentes, deve ser escolhida e considerada de acordo com as propriedades finais desejadas. Isso proporciona a obtenção de materiais com diversas propriedades físicas e químicas, e faz com que os poliuretanos ocupem posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho [1, 5, 8].

A obtenção dos poliuretanos advém das reações de isocianatos com compostos que contenham hidrogênios ativos, cuja reatividade pode ser explicada pelas possíveis estruturas de ressonância apresentadas na Figura 2.

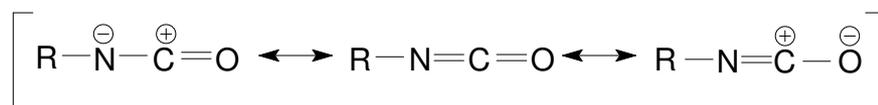


Figura 2 - Estruturas de ressonância do grupamento isocianato [1,2].

A densidade de elétrons é menor no átomo de carbono, intermediária no nitrogênio e maior no oxigênio. Nos poliuretanos a maioria das reações dos isocianatos ocorre através da adição à dupla ligação C=N. Um centro nucleofílico contendo um átomo de hidrogênio ativo ataca o carbono eletrofílico e o átomo de hidrogênio ativo é então adicionado ao nitrogênio.

Nesses compostos, os grupos aceptores de elétrons, ligados aos grupos NCO do isocianato, aumentam sua reatividade enquanto que os grupos doadores a reduzem, sendo este o motivo pelo qual os isocianatos aromáticos são mais reativos que os alifáticos em grande parte das reações. Outro fator que afeta a reatividade dos compostos na reação de obtenção de poliuretanos é o impedimento estérico, tanto no grupo isocianato como no composto contendo o átomo de hidrogênio ativo [1, 2]. Dessa forma, os grupos NCO têm reatividades diferentes, dependendo da estrutura do isocianato, e reagem com taxas diferentes com os diversos compostos contendo átomos de hidrogênio ativos [1].

Na poliadição que origina o poliuretano pode ocorrer uma série de reações simultâneas até resultar na formação do polímero final. Na Figura 3 estão representadas as cinco reações principais dos isocianatos com: (1) polióis formando poliuretanos; (2) aminas dando poliuréias; (3) água originando poliuréia e gás carbônico, que é o principal agente expensor; (4) grupos uretano e (5) uréia resultando na formação de ligações cruzadas alofanato e biureto.

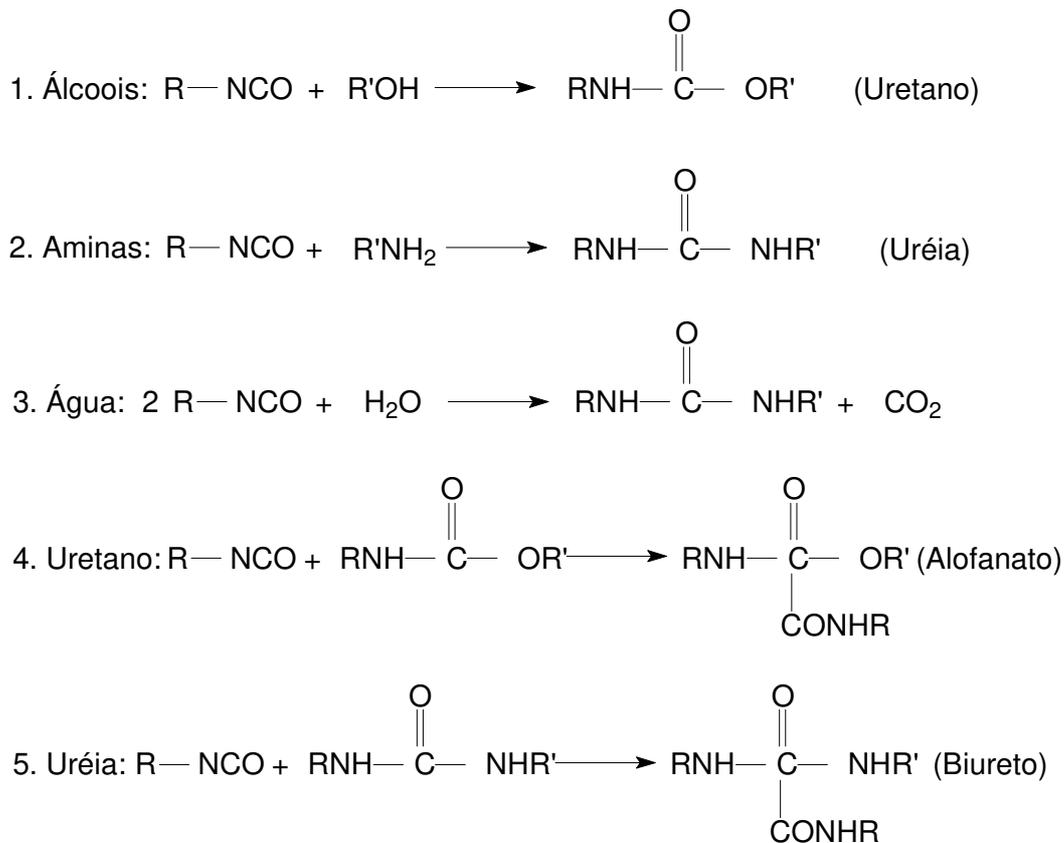


Figura 3 - Principais rea\u00e7\u00f5es qu\u00edmicas e produtos envolvidos na forma\u00e7\u00e3o de poliuretanos [1].

A rea\u00e7\u00e3o de polimeriza\u00e7\u00e3o entre um \u00e1lcool (poliol) e um isocianato, formando o poliuretano (Rea\u00e7\u00e3o 1, Figura 3), \u00e9 exot\u00e9rmica e libera cerca de 24 kcal/mol por uretano formado, ocorre \u00e0 taxa moderada e \u00e9 normalmente catalisada por bases, como aminas terci\u00e1rias e organometais. A estrutura do poliol exerce influ\u00eancia na reatividade e as hidroxilas prim\u00e1rias, secund\u00e1rias e terci\u00e1rias t\u00eam reatividade decrescente devido ao efeito est\u00e9rico dos grupos met\u00edlicos vizinhos. Em rela\u00e7\u00e3o \u00e0s aminas utilizadas como catalisadores, a basicidade desses compostos exerce efeito catal\u00edtico e compostos hidroxilados que contenham grupamentos amino terci\u00e1rios como a trietanolamina apresentam efeito catal\u00edtico [1].

As rea\u00e7\u00f5es de aminas para formar poliur\u00e9ias (Rea\u00e7\u00e3o 2, Figura 3) s\u00e3o muito r\u00e1pidas e n\u00e3o necessitam de cat\u00e1lise. As aminas alif\u00e1ticas reagem mais rapidamente que as aminas arom\u00e1ticas de menor basicidade, desde que n\u00e3o haja

impedimento estérico muito significativo, enquanto que as aminas aromáticas apresentarão menor reatividade à medida que a eletronegatividade dos substituintes do anel aromático aumenta [1].

Considerando-se ainda as reações de formação de poliuretanos, a reação de expansão de isocianato com água (Reação 3, Figura 3) resulta na formação de uréia e gás carbônico, cuja difusão para as bolhas de ar promove a expansão da espuma. Trata-se de uma reação exotérmica, que desprende cerca de 47 kcal/mol de água, e cuja taxa é comparável àquela medida durante a reação entre o isocianato e o álcool primário, porém muito menor que a taxa da reação do isocianato e a amina. Na reação do isocianato com a água, mostrada na Figura 4, inicialmente forma-se ácido carbâmico, o qual se decompõe em gás carbônico e na amina correspondente, que reage imediatamente com o diisocianato formando uréia [1].

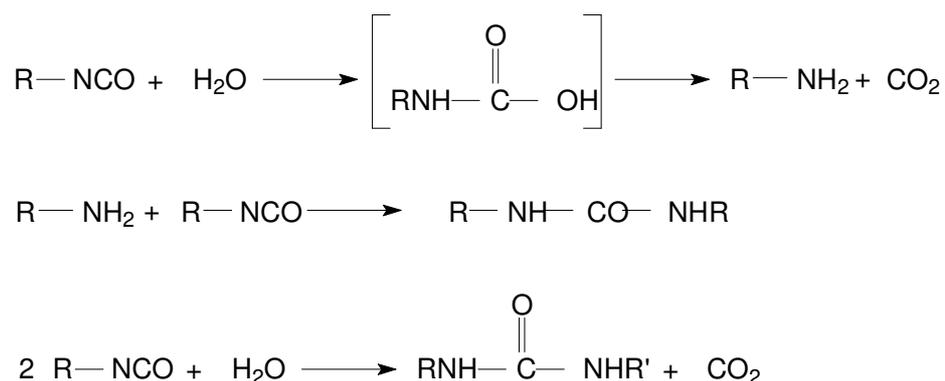


Figura 4 - Reação entre o isocianato e a água, originando uréia e gás carbônico [1].

Nas reações do isocianato com uretano (Reação 4, Figura 3) e uréia (Reação 5, Figura 3), os hidrogênios desses grupos podem reagir com o NCO do isocianato formando ligações cruzadas alofanato e biureto. São reações reversíveis e ocorrem sob temperaturas superiores a 110 °C, sendo possível classificá-las, quando não catalisadas, como lenta e muito lenta, respectivamente. Estas reações ocorrem principalmente na etapa de pós-cura dos poliuretanos quando permanecem por bastante tempo sob temperaturas elevadas (como por exemplo a 70 °C por 22 horas) ou à temperatura ambiente dependendo do sistema empregado [1].

1.3. Espumas flexíveis de poliuretano

As espumas flexíveis de poliuretano possuem células abertas permeáveis ao ar, são elásticas (reversíveis à deformação) e podem ser produzidas numa grande faixa de propriedades, incluindo maciez, firmeza e resiliência. As primeiras espumas flexíveis comerciais foram fabricadas em 1951, utilizando polióis poliésteres, enquanto que as espumas produzidas a partir de poliálcool poliéter foram obtidas em 1958, tendo como componentes da formulação catalisadores à base de estanho e aminas terciárias, além de surfactantes de siliconas com a função de estabilizadores das paredes das células formadas durante a espumação [1, 2].

As espumas de alta resiliência, também chamadas de HR (do inglês “*high resilience*”), surgiram em 1964 através da mistura entre tolueno diisocianato (TDI) e metileno-difenil-isocianato (MDI) polimérico com polióis poliésteres de alta reatividade terminados com hidroxilas primárias. As espumas semi-rígidas surgiram na mesma época e destacaram-se pelas propriedades específicas de amortecimento, obtidas pelo uso de MDI polimérico [1].

As espumas flexíveis podem ser moldadas ou obtidas em blocos, sendo este o maior segmento de mercado e que proporciona a fabricação por processo contínuo ou descontínuo, além de permitir a produção em grande escala. Dependendo do poliálcool utilizado, as espumas podem ser classificadas como convencionais, alta resiliência, semi-flexíveis e de pele integral. Atualmente, a maioria das espumas flexíveis é produzida com poliálcool poliéter devido à resistência à hidrólise e durabilidade [1, 2, 6].

Em uma espuma flexível as propriedades mecânicas dependem tanto da geometria macroscópica das células quanto da morfologia microscópica da espuma. Na Figura 5, é possível verificar a morfologia das espumas flexíveis convencionais de poliálcool poliéter com células abertas (Figura 5 A e B), preparadas com alto e baixo teor de água (Figura 5 C e D, respectivamente). Durante a formação das espumas flexíveis, após a mistura do poliálcool com o isocianato TDI forma-se uma mistura homogênea, na qual a água é solúvel até 3,5 partes, dependendo do teor de óxido de etileno (EO) do poliálcool. Acima desta proporção a

água fica emulsionada na mistura polioliol/isocianato e permanece estabilizada pelo surfactante de sílica [1].

Quando utilizada em baixos teores, a água solubiliza-se e reage com o isocianato formando poliuréia, que no início é completamente solúvel. Em uma determinada concentração e/ou massa molar, ocorre a separação de fases e a formação de domínios rígidos de poliuréia, mostrados por “g” na Figura 5. Em altos teores de água, forma-se uma terceira fase constituída dos domínios rígidos aglomerados de poliuréia, as esferas de poliuréia representadas por “f” na Figura 5.

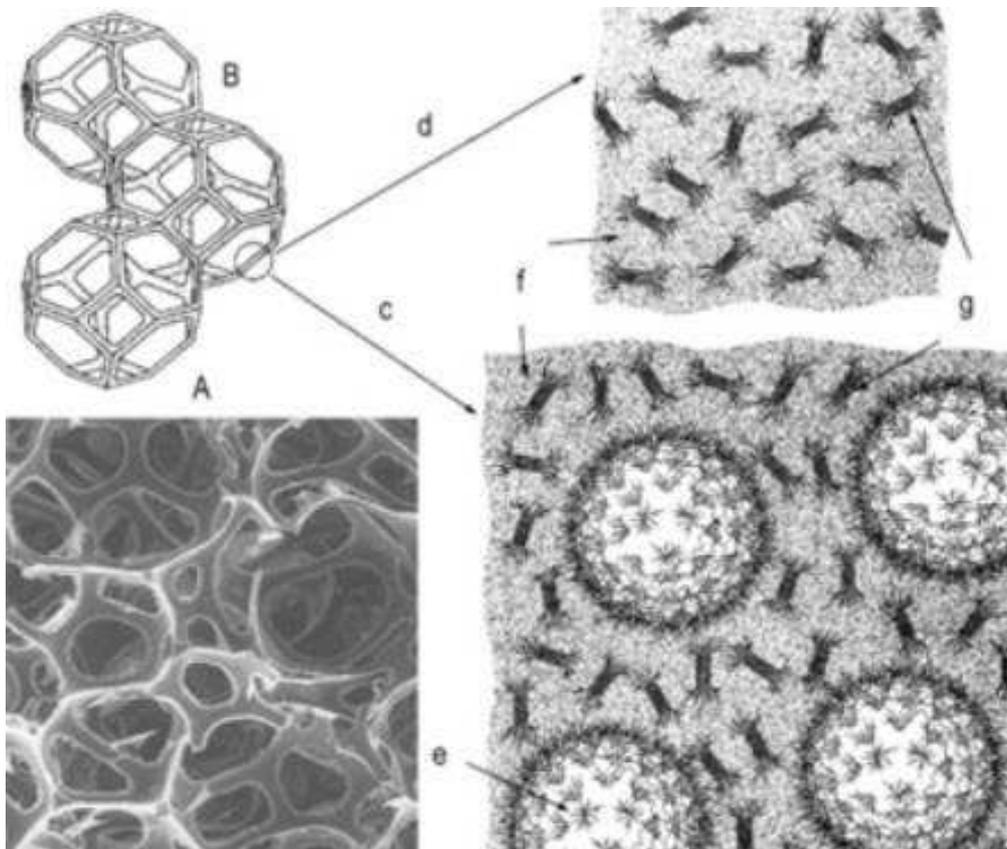
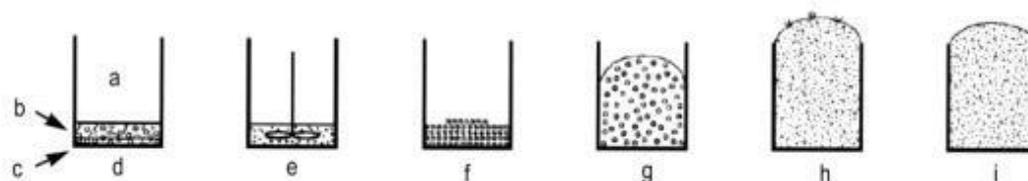


Figura 5 - Morfologia das espumas flexíveis convencionais. A) Micrografia da estrutura com células abertas; B) representação esquemática da estrutura celular; c) espuma feita com alto teor de água; d) espuma feita com baixo teor de água; e) esfera de poliuréia; f) fase contínua; g) domínios rígidos [1].

Na formação das espumas flexíveis 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 espumação. As etapas de formação da espuma estão ilustradas na Figura 6, bem como os fenômenos associados a cada uma delas [1].



a) ar; b) polioliol, água 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

Etapas	Mistura	Creme	Crescimento	Suspiro	Cura e pós-cura
Tempo (s)	0	10		60	Horas e dias
Fenômenos físicos	Dispersão das bolhas e reagentes	Mudança de cor	Aumento de viscosidade	Abertura das células e aumento do módulo	Aumento do suporte de carga
Fenômenos cinéticos	Colisões das moléculas	Reação entre água e isocianato		Reação polioliol + isocianato e aumento da Massa Molar	Difusão
Morfologia		Expansão das bolhas	Formação dos domínios rígidos	Precipitação da poliuréia	Ruptura da membrana das células

Figura 6 - Etapas de formação das espumas flexíveis convencionais [1].

Durante a etapa de mistura ocorre a dispersão do ar nos componentes líquidos e, devido à ação do surfactante, a tensão superficial da mistura reativa diminui, promovendo a emulsificação e a compatibilização entre os reagentes. Essa etapa é conhecida como nucleação, na qual se tem a formação de bolhas de ar durante a homogeneização da mistura. O surfactante estabiliza a expansão da espuma permitindo a diminuição da espessura das paredes das células sem que

ocorra ruptura e coalescência. Decorrido um curto período de tempo da ordem de segundos, e dependendo da formulação, a mistura começa a adquirir aspecto de creme, indicando o início da reação entre a água e o isocianato. A reação gera gás carbônico, que se difunde para as bolhas de ar formadas, e promove a expansão da espuma a qual terá o número de células finais igual ao número de núcleos inicialmente formados [1].

Na etapa de crescimento os gases se expandem como consequência do calor despreendido pela massa reagente, que tem viscosidade aumentada à medida que a polimerização acontece. No crescimento total o gás presente nas células está expandido e, com isso, a espuma pode ocupar cerca de 70 vezes o volume inicial, dependendo da formulação da espuma. Na seqüência ao crescimento tem-se o suspiro, no qual as células abertas são formadas pela ruptura das membranas celulares, as quais não resistem à pressão dos gases em expansão e, conseqüentemente, a espuma relaxa [1].

1.4. Matérias-primas utilizadas na fabricação de espumas de poliuretano

Nos processos de fabricação de espumas flexíveis de poliuretano geralmente são utilizadas as seguintes matérias-primas: polioli, isocianato, água, catalisador, surfactante, agente de expansão, pigmentos e, dependendo da necessidade e aplicação da espuma, também são utilizados aditivos como cargas, retardantes de chama, anti-amarelecimento e bactericidas. Será dada ênfase às matérias-primas e suas contribuições na formulação de uma espuma flexível.

1.4.1. Polióis

Uma grande variedade de polióis é empregada na fabricação de poliuretanos. Os polióis poliésteres são os mais utilizados e são obtidos através da polimerização dos óxidos de propileno, etileno e butileno. Os mais utilizados são

derivados de poli(óxido de propileno) glicol e copolímeros de poli(óxido de propileno/etileno) glicóis, conhecidos comercialmente por PPG. Além desses, os polióis poliésteres, poliálcool de óleo de mamona, polibutadieno líquido hidroxilado também constituem exemplos de polióis utilizados na fabricação de espumas flexíveis [1, 2, 6].

Normalmente, os polióis de massas molares maiores são poliéteres e poliésteres, podendo ser oligoméricos ou poliméricos de baixa massa molar terminados por grupos hidroxila. O processo de fabricação de polióis permite a obtenção de uma grande variedade de diferentes polióis de massas molares, estrutura, cadeia, funcionalidade e reatividade diferentes. Dessa forma, polióis com massa molar entre 1000 e 6000, funcionalidade entre 1,8 e 3,0 originam espumas flexíveis e elastômeros. Polióis de cadeia curta, com massa molar entre 250 e 1000, e alta funcionalidade (de 3 a 12) contribuem para a formação de cadeias rígidas e com alto teor de ligação cruzada, características de espumas rígidas e tintas de alto desempenho [1, 2, 6]. Além da massa molar e da funcionalidade, os polióis podem ser caracterizados pelo número de hidroxilas totais, número de hidroxilas primárias, equivalente em massa (massa molar/funcionalidade), viscosidade, pH, solubilidade em água e reatividade [2, 9].

1.4.2. Isocianatos

Os isocianatos são compostos químicos com grupos NCO e que podem ter diferentes reatividades, dependendo da estrutura. Esses compostos podem ser divididos em dois grandes grupos: aromáticos e alifáticos. Os isocianatos aromáticos são largamente utilizados na fabricação de poliuretanos e o mais utilizado é o toluenodiiisocianato, conhecido como TDI, e que se apresenta nas formas dos isômeros 2,4-toluenodiiisocianato e 2,6-toluenodiiisocianato, conforme mostrado na Figura 7 [2, 6, 9].

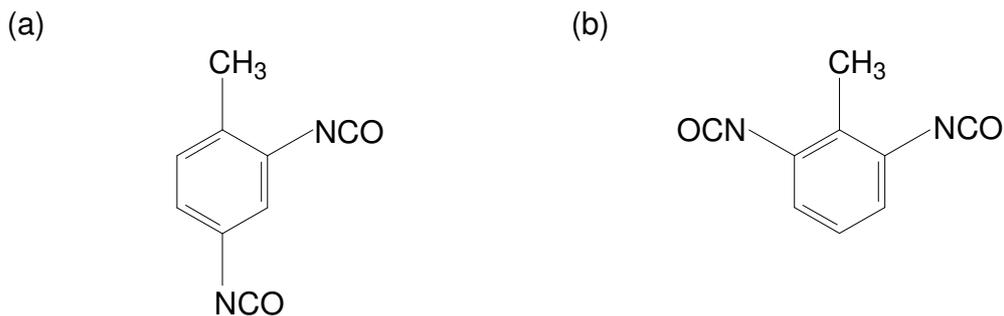


Figura 7 – Estrutura química do 2,4-toluenodiisocianato (a) e 2,6- toluenodiisocianato (b) [2,6,9].

No TDI, o grupo NCO na posição para reage mais rapidamente que o grupo NCO na posição orto. Na temperatura ambiente, se considerarmos a reatividade do NCO na posição para igual à 100 no 2,4-TDI, a reatividade do grupo NCO na posição orto seria igual a 12. No 2,6-TDI, a reatividade do primeiro NCO seria igual a 56 e a do segundo cairia para 17. Entretanto, sob temperatura igual a 100 °C, os efeitos estéricos ocorrem em ambas posições nos TDI e adquirem reatividade equivalentes [9].

Outro isocianato utilizado na fabricação de poliuretanos é o difenilmetano diisocianato (MDI). Inicialmente, o MDI foi desenvolvido para ser aplicado como alternativa em sistemas nos quais a volatilidade do TDI causa problemas, devido à toxicidade e conseqüentes problemas de higiene industrial. É o segundo isocianato mais empregado na fabricação de espumas semi-flexíveis e de alta resiliência, depois do TDI. [1] O MDI pode ser encontrado na forma de isômeros e MDI polimérico (Figura 8) [9].

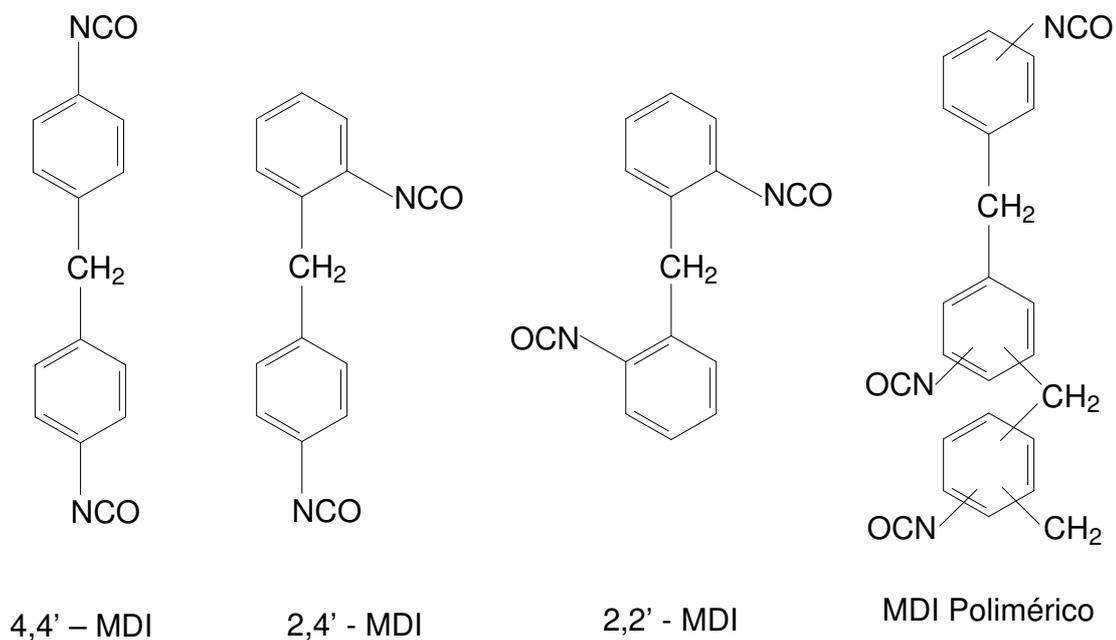


Figura 8 – Estruturas químicas dos isômeros de MDI e MDI polimérico [2, 9].

Os MDI possuem diferentes aplicações dependendo da estrutura química. Assim, o isômero puro 4,4'-MDI é utilizado na fabricação de poliuretanos elastoméricos de alto desempenho. O MDI polimérico constitui a base da formulação de espumas rígidas, enquanto o 2,4'-MDI e 2,2'-MDI podem ser utilizados na fabricação de espumas flexíveis de poliuretano [9].

Além do uso de isocianatos puros, podem ser utilizados também os pré-polímeros. Estes constituem o produto de uma reação feita com polioli e excesso de isocianato, formando um intermediário entre monômeros e polímeros com terminação NCO, conforme proposto na reação da Figura 9 [1, 2].

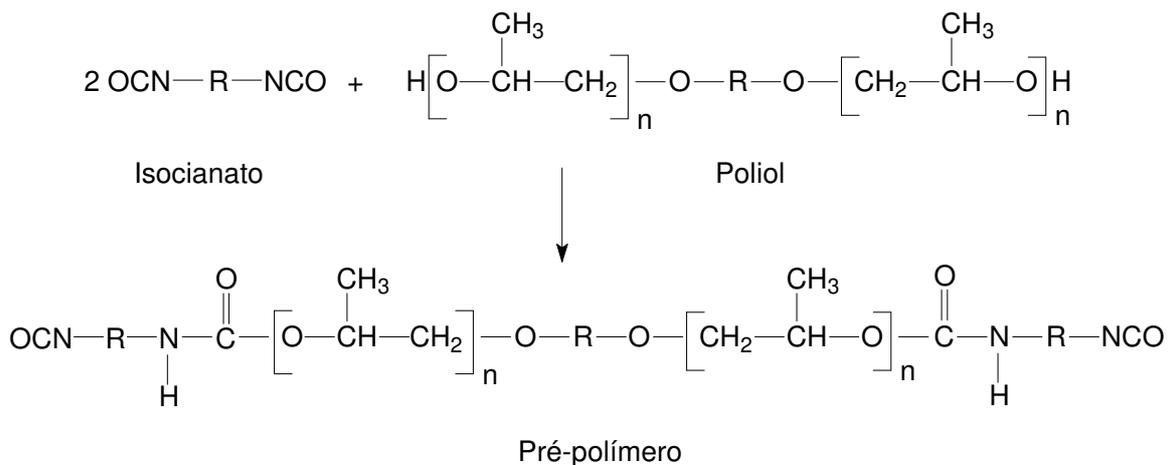


Figura 9 – Reação de obtenção do pré-polímero [2].

Há algumas vantagens relacionadas ao uso de pré-polímeros como:

- Redução de emissão de vapores nocivos devido ao aumento da massa molar do isocianato;
- Aumento da viscosidade da mistura, promovendo melhor homogeneização com outros componentes da espuma;
- Melhor controle de reações desejáveis e indesejáveis pela reação prévia de alguns reagentes [2].

1.4.3. Catalisadores

Os catalisadores são utilizados com a finalidade de aumentar a seletividade quando diferentes reações químicas ocorrem ao mesmo tempo, como no caso da fabricação dos poliuretanos. Podem ser divididos em:

- Catalisadores de polimerização ou geleificação (aminas terciárias não impedidas estericamente e octoato de estanho);
- Catalisadores de expansão (aminas terciárias não impedidas estericamente e com dois centros ativos);
- Catalisadores de ação retardada (aminas terciárias bloqueadas com ácidos carboxílicos);

b) Através da interação com o isocianato (Figura 11):

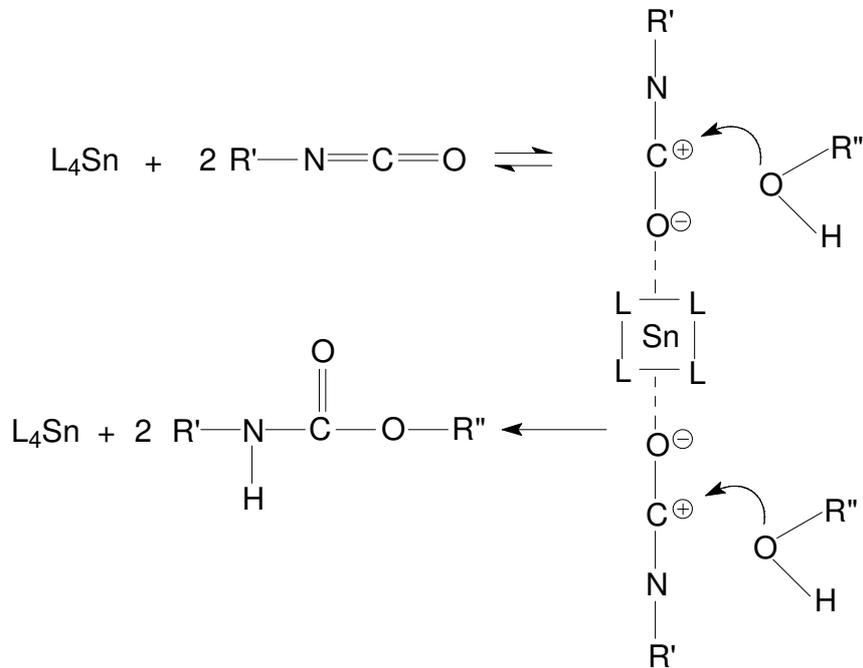


Figura 11 – Interação do catalisador com o isocianato. L = corresponde ao substituinte no átomo de estanho; R' e R'' = representam a cadeia orgânica da molécula de polioli ou isocianato [2].

Os catalisadores de expansão promovem fortemente a ligação entre o isocianato e a água, resultando na formação de uréia e a liberação de gás carbônico, o qual é responsável pela expansão da espuma. Esses catalisadores formam quelato com a água e a tornam mais reativas [1, 2, 6, 9].

Os catalisadores de ação retardada podem ser tanto de expansão como de geleificação. São utilizados quando a taxa de polimerização é muito grande, diminuindo a viscosidade da mistura reagente de forma a permitir o preenchimento da cavidade do molde, por exemplo. Outra aplicação consiste em casos nos quais se deseja diminuir a taxa da reação de polimerização para evitar colapso da estrutura da espuma [1,2].

Os catalisadores de cura de pele são utilizados para promover a cura da superfície da espuma, reduzindo o tempo de pega. Existem duas categorias destes catalisadores. A primeira inclui aminas terciárias de alta pressão de vapor e

que são volatilizadas durante o crescimento da espuma, concentrando-se na superfície mais fria do molde. Dessa forma, o catalisador promove um efeito catalítico mais eficiente na superfície da espuma. O segundo grupo inclui aminas terciárias, que são imiscíveis na mistura de componentes da espuma em crescimento, e migram para a superfície do molde apresentando o mesmo efeito catalítico da amina de alta pressão de vapor [1,2].

Os catalisadores reativos são capazes de reagir com isocianatos, tornando-se parte da matriz polimérica. A desvantagem do uso desse tipo de catalisadores é que eles podem provocar a deterioração das propriedades físicas das espumas, especialmente quando elas ficam expostas a climas úmidos e quentes [1,2].

1.4.4. Surfactantes

Os surfactantes são utilizados na manufatura de muitos poliuretanos, atuando no controle do tamanho das células, estabilizando as bolhas formadas durante a nucleação e auxiliando o crescimento da espuma, através da redução das tensões nas paredes finas das células sem que ocorra ruptura. As primeiras espumas de PU utilizavam um ou mais surfactantes orgânicos, normalmente não iônicos. Algumas espumas flexíveis de baixa densidade ou semi-rígidas de base poliéster utilizavam surfactantes orgânicos como ácidos graxos e nonilfenóis etoxilados, ou sal sódico de ácido ricinoléico sulfonado. Todavia, a maioria das espumas flexíveis e rígidas é fabricada atualmente utilizando-se organossilanos ou surfactantes a base de silicóna [1, 2, 6].

Os primeiros surfactantes de silicóna empregados na fabricação de espumas foram o polidimetilsiloxano (PDMS) e o polifenilmetilsiloxano, utilizados em sistemas flexíveis e semi-rígidos. Alguns surfactantes podem apresentar variação tanto no comprimento da cadeia principal (parte hidrofóbica), quanto no tamanho e composição dos segmentos pendentes de poliéter (parte hidrofílica). Como exemplo, nos surfactantes de silicóna, o aumento do teor de EO na cadeia de poliéter, aumenta a solubilidade em água e o aumento do tamanho da cadeia

lateral do poliéter, resulta em maior poder estabilizador da espuma feita com poliálcool poliéter [1].

O mecanismo de ação dos surfactantes de silicone inclui: dispersão dos reagentes, nucleação, crescimento e coalescência das bolhas, estabilização das bolhas e abertura das células. As principais funções são: baixar a tensão interfacial, promover a miscibilidade das matérias-primas de maneira uniforme, estabilizar as bolhas durante a espumação, facilitar a incorporação do ar durante a mistura, reduzir o tamanho, aumentar o número e prevenir a coalescência das bolhas [1, 2, 6].

No processo de fabricação de espumas de PU, a primeira etapa é a mistura de reagentes e, em seguida, inicia-se a nucleação. Nesta etapa as bolhas de ar são introduzidas na mistura de reagentes, sendo que a quantidade de ar, o número e tamanho dos núcleos presentes são determinados pela atividade superficial do surfactante [1, 6]. Através da diminuição da energia superficial, o surfactante aumenta a quantidade de ar presente na mistura e previne a difusão do gás das bolhas pequenas para as grandes durante o crescimento das células [1].

Durante a etapa de crescimento, diversas etapas levam ao crescimento e coalescência das células. Inicia-se com a expansão e difusão do gás dentro das bolhas, que ocorre devido ao calor desprendido nas reações exotérmicas de formação de PU. A baixa tensão superficial favorece a redução da pressão entre diferentes bolhas de diferentes tamanhos, resultando numa maior uniformidade de tamanho das células [1, 2, 6].

1.4.5. Agentes de expansão

Na fabricação de poliuretanos, além do uso de polióis, isocianatos e demais aditivos, utilizava-se também os agentes de expansão. Até a década de 1980, os agentes de expansão mais utilizados eram os compostos de clorofluorcarbonos, conhecidos como CFC [1, 2, 6]. Entretanto, com o aumento das evidências de que os CFC contribuem fortemente para a destruição da

1.5. Mercado e produção mundial de poliuretano

O mercado dos poliuretanos registrou crescimento ao longo de 60 anos, desde o início da produção registrado na década de 1930. No ano de 2000, o consumo mundial atingia a ordem de 8,5 milhões de toneladas, com previsão de 9,5 milhões de toneladas em 2002 e 10,8 milhões de toneladas em 2004 [1]. Neste mesmo ano, o Brasil projetava um consumo recorde de 285 mil toneladas de poliuretano devido à demanda crescente do mercado local e também pelo aumento das exportações de produtos acabados que agregam o uso do poliuretano [10]. Em 2009 a previsão de consumo de poliuretano no mercado brasileiro poderá alcançar a margem de 350 mil toneladas, próxima ao resultado registrado em 2008. O motivo do crescimento não ter sido tão pronunciado em 2009 está relacionado à crise econômica, que atingiu o mercado mundial no último trimestre de 2008, e que avançou até o final do primeiro trimestre de 2009. Acredita-se que os setores automobilístico, de espumas flexíveis (com predominância do mercado de colchões) e de linha branca tenham contribuído consideravelmente para o fechamento dos resultados de consumo de poliuretano durante a fase econômica mais crítica [11].

Em 2002 os poliuretanos ocupavam a sexta posição com cerca de 5 % em vendas no mercado mundial de polímeros, comprovando ser um dos mais versáteis e com aplicações no mercado industrial. Os maiores centros consumidores de poliuretano são: América do Norte (34 %), Europa (34 %) e Ásia (16 %); seguidos do Japão (6 %), América do Sul (5 %) e África/Oriente Médio (5 %). É possível obter infinitas variações de produtos pela combinação de diferentes tipos de matérias-primas como polióis, isocianatos e aditivos, cada uma delas para atender às necessidades diversas em segmentos de mercados distintos, como por exemplo, 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 descansa-braços, pára-choques, painéis e outras partes aplicadas ao interior de veículos; os micro-celulares em calçados; os rígidos como isolamento térmico em geladeiras, freezers e caminhões de transporte

refrigerado, e também aplicados como isolamento acústico e painéis divisórios na construção civil [1].

Os consumos percentuais no ano 2000, nos diferentes segmentos industriais apresentaram-se conforme mostrado na Figura 13 (A), com destaque para o segmento de estofados e colchões [1]. Atualmente, esse segmento ainda contribui com parcela importante de participação na demanda de poliuretano, conforme mostrado na Figura 13 (B) [11].

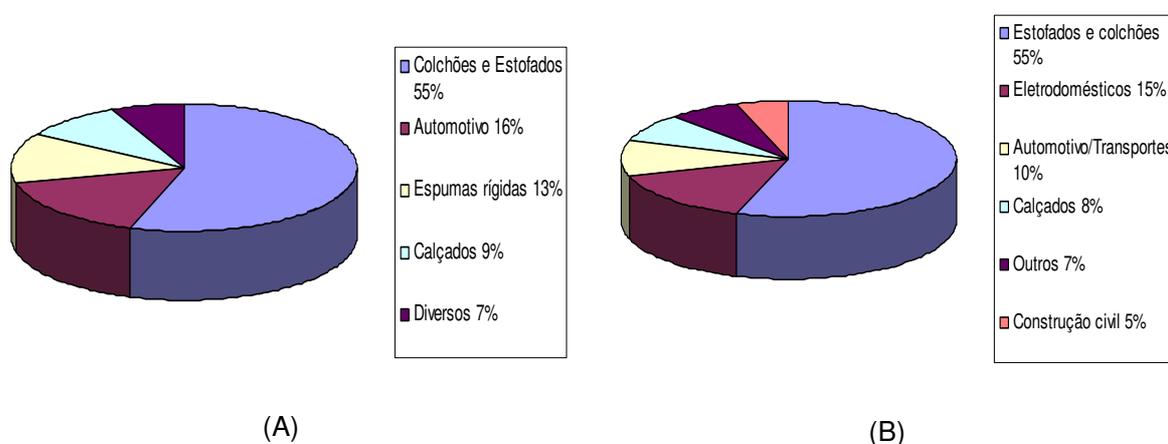


Figura 13 – Consumo de poliuretano por segmento no Brasil em 2000 (A) e em 2009 (B) [1, 11].

As espumas flexíveis têm no Brasil e nos países da América Latina maior relevância no mercado de poliuretano que nos Estados Unidos e Europa. Entretanto, em comparação com os países desenvolvidos, o consumo nacional de poliuretano *per capita* brasileiro ainda é muito pequeno, atingindo a ordem de 1,3 kg por habitante, enquanto que na Europa e nos Estados Unidos o consumo está acima de 4 kg por habitante. Uma razão para essa diferença deve-se ao setor de construção civil, especialmente aos isolantes térmicos, bem como à indústria automotiva, os quais possuem maior demanda de poliuretano quando comparado ao mercado local [11]. Na Figura 14 tem-se o consumo *per capita* por região registrado em 2003.

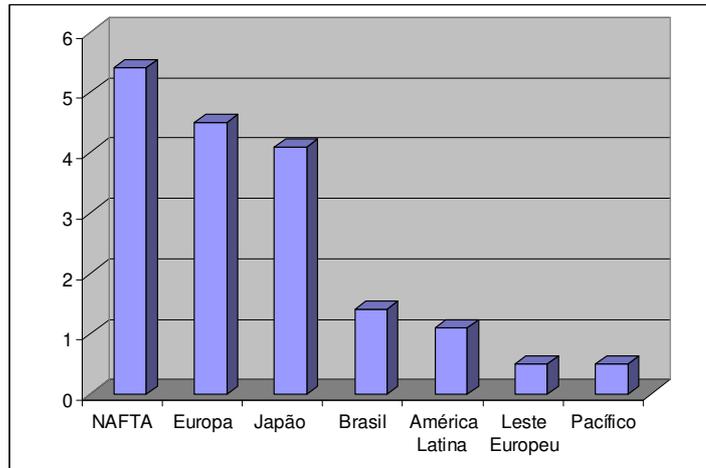


Figura 14 – Consumo mundial de poliuretano per capita em 2003 [11].

1.6. *Processos de obtenção de espumas de poliuretano*

Existem diferentes processos de obtenção de espumas de poliuretano, dependendo do tipo de material que se deseja produzir: espumas flexíveis, rígidas, semi-rígidas ou viscoelásticas.

As espumas consideradas neste projeto são moldadas, flexíveis e de alta resiliência. São produzidas na planta da 3M do Brasil Ltda e normalmente formuladas em sistemas que empregam o uso de pré-misturas de polióis, catalisadores, aditivos e pré-polímero, cujo processo é conhecido como sendo Moldagem por Injeção Reativa (RIM) em sistema de baixa pressão. Na Figura 15 tem-se um esquema para representar esse processo.

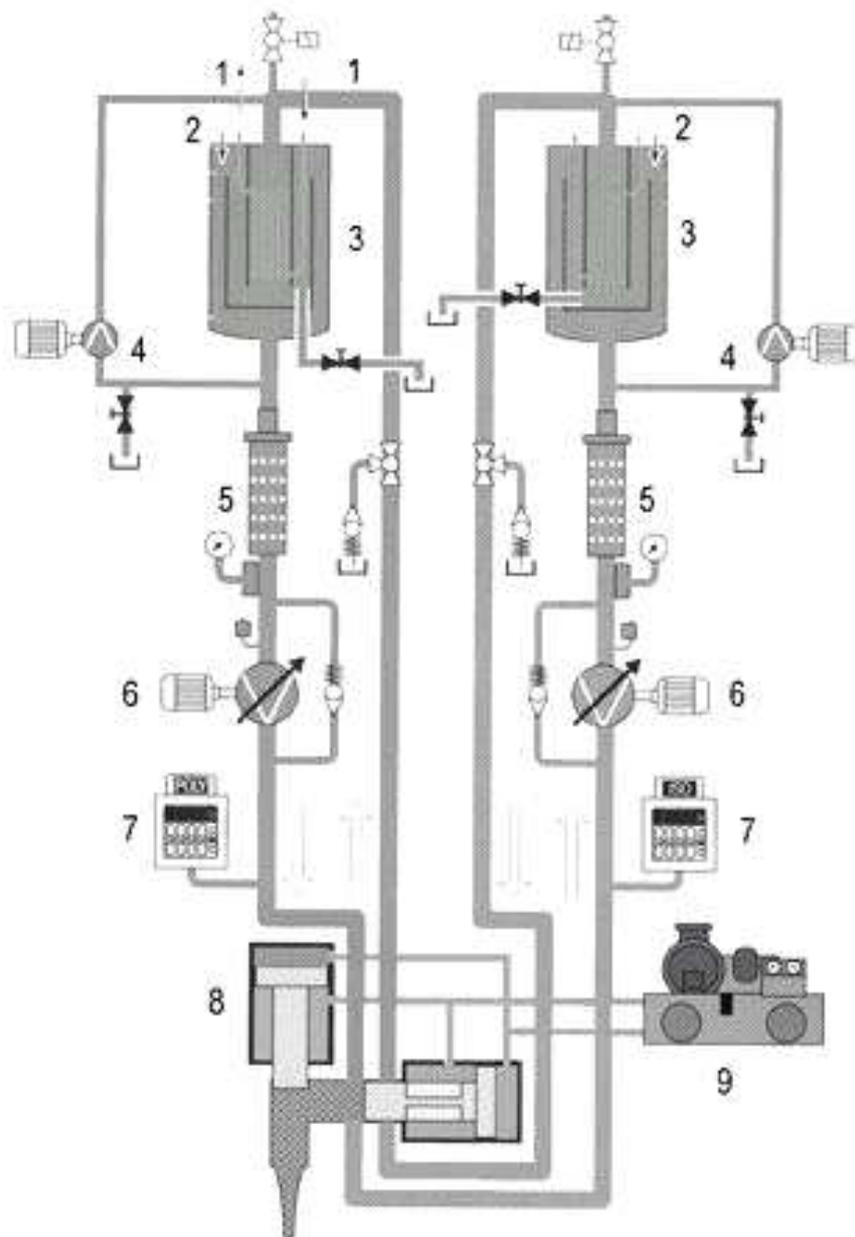


Figura 15 - Representação do processo de Moldagem por Injeção Reativa sob baixa pressão.

- 1 - Sistema de controle de temperatura; 2 - Pressurização com ar ou nitrogênio; 3 - Tanques de uso diário; 4 - Bombas para recirculação; 5 – Filtros; 6 - Bombas dosadoras; 7 - Indicador digital; 8 - Cabeça misturadora; 9 - Sistema hidráulico de acionamento da cabeça misturadora [1].

A operação desse sistema depende da viscosidade dos reagentes e das pré-misturas empregadas, uma vez que será necessário o uso de bombas de engrenagem de baixa vazão e equipamentos de baixa pressão (cerca de 40 atm).

Ao todo são quatro tanques, cada um contendo uma bomba e um controlador de fluxo, reservados para conter as seguintes pré-misturas: solução de polióis; solução de água e reticulante; solução de catalisador e extensor de cadeia; solução de pré-polímeros contendo grupos NCO livres. A foto dos tanques está na Figura 16 A. O sistema de funcionamento é o mesmo que o ilustrado na Figura 15, entretanto, com quatro tanques ao invés de apenas dois.

Durante a operação, os materiais são bombeados simultaneamente para a cabeça misturadora e seus fluxos são controlados de forma a permitir a passagem de material para a câmara de mistura. O excedente é bombeado de volta para os tanques de origem através da linha de refluxo. A cabeça misturadora possui um agitador interno, o qual gira ao redor de um eixo central dentro de um cilindro polido, com rotação próxima a 5000 rpm.

No momento em que ocorre a mistura no interior da câmara, sob agitação, forma-se a mistura reativa, que é derramada nos moldes pré-aquecidos, onde serão formados os protetores auditivos, como mostra a Figura 16 B. Logo após a injeção, a câmara de mistura deve ser purgada imediatamente com solvente e, seguidamente, por ar seco.



(A)



(B)

Figura 16 - Tanques das pré-misturas (A) e o preenchimento das cavidades do molde com a mistura reativa produzida na cabeça misturadora (B).

Os moldes contendo a espuma ainda geleificada são conduzidos para a estufa com temperatura controlada, de forma a promover a cura. Decorrido esse período, o excedente de espuma sobre o molde é cortado e os protetores são retirados das cavidades dos moldes por jatos de ar comprimido. Os protetores são então comprimidos em cilindros convergentes, a fim de promover a abertura mecânica das células. Posteriormente coletam-se amostras de protetores para a realização de testes para o controle do processo de fabricação: tempo de retorno, força de equilíbrio e densidade aparente. As rebarbas são descartadas como resíduos do processo e constituem-se como objeto de estudo fundamental para o presente trabalho, o qual visa à reciclagem química de espumas de poliuretano.

Capítulo 2

JUSTIFICATIVA

2. Justificativa

2.1 Reciclagem

Muitos países vêm enfrentando há décadas o sério problema da geração e do descarte de lixo urbano e industrial, constituindo-se como um grande desafio em termos de saúde pública e ambiental [4,12]. A pressão sobre os governantes ao redor do mundo para utilização de meios mais seguros para descarte de resíduos polímeros industriais e de pós-consumo vem crescendo, bem como a procura por rotas alternativas aos aterros sanitários. O custo para a manutenção e descarte nesses locais aumentou muito, proporcionalmente à resistência das comunidades, e isso se intensificou pela limitação cada vez maior em absorver todo o volume de lixo gerado no mundo [4, 12–14].

Existem opções de tecnologias que podem ser aplicadas, as quais permitem a preservação dos recursos naturais. Na última década muitos esforços foram dedicados para desenvolver tecnologias de reciclagem capazes de utilizar resíduos para a geração de novos produtos. Em se tratando dos resíduos polímeros, estes são conhecidos como os mais versáteis e de grande utilidade para a geração de produtos úteis, e podem ser submetidos a diferentes processos e tecnologias disponíveis atualmente, tais como reciclagem, reutilização e incineração, a qual contempla a geração de energia [13]. Dependendo do tipo do material, os resíduos podem ser submetidos a diferentes processos de reciclagem [12, 13].

Seguindo os critérios de solubilidade considerados na reciclagem, os materiais poliméricos foram classificados como polímeros termopolímeros e termorrígidos. Essa classificação também considera a natureza química desses materiais e as mudanças físicas que ocorrem quando sujeitos ao aquecimento e resfriamento. Os termopolímeros são conhecidos como materiais que:

- Tornam-se macios ou polímeros quando aquecidos;
- São moldáveis ou tomam forma sob pressão, quando plastificados;
- Solidificam e tomam forma quando resfriados (de acordo com o molde usado)

Quando as mudanças físicas não acarretam mudanças químicas na cadeia polimérica, o processo torna-se reversível e pode ser repetido. Entretanto, vários ciclos seguidos envolvendo aquecimento acarretam na degradação do polímero, limitando o número de ciclos de reciclagem. Considerando-se o nível molecular, os termopolímeros são polímeros lineares ou com pequenas ramificações. Os termopolímeros ainda se subdividem como materiais “*commodities*” e polímeros de engenharia [12, 13, 15].

Os termorrígidos (do inglês “*thermosetting polymer*”) são polímeros insolúveis e não fundíveis. São obtidos por meio de reações de cura, induzidas por ação do calor ou de agentes químicos. Nesses materiais, o processo de cura é irreversível e responsável pela formação de ligações cruzadas. Os termorrígidos são materiais sólidos que se decompõem ao serem submetidos ao aquecimento. Como exemplos têm-se as resinas fenólicas, epóxidos e os poliuretanos [12].

A reciclagem de resíduos polímeros industriais tem encontrado aplicação no meio industrial, embora tenha limitações como interesse econômico, bem como número e tipo de polímeros reciclados. No caso dos termopolímeros, a versatilidade é maior do que para os termorrígidos, uma vez que esses materiais não são reciclados apenas por processos convencionais com aquecimento, tais como extrusão e injeção. Entretanto, atualmente os termorrígidos conquistaram seu espaço no ramo de reciclagem, assim como se tem resultados de sucesso para processos de reciclagem química e mecânica envolvendo os poliuretanos [4].

A reciclagem de resíduos de materiais pode ser classificada de acordo com as categorias que seguem:

Reciclagem primária:

Refere-se à reciclagem de resíduos que retornam para a aplicação original, sendo que possuem características e desempenho equivalentes ao polímero virgem antes de ser processado. A presença de contaminantes no produto reciclado, mistura de resíduos de polímeros e a degradação parcial do material como resultado de processo térmico repetitivo constituem um dos problemas nesse processo.

Reciclagem secundária:

Compreende a utilização do material reciclado aplicado em menores quantidades e em processos cujo material obtido não necessite das mesmas propriedades físicas e desempenho do material original.

Reciclagem terciária:

Envolve a degradação de resíduos de materiais, através de processos térmicos e químicos, nos monômeros básicos ou em oligômeros de menor massa molar. Nessa categoria classifica-se ainda a decomposição de materiais em combustíveis e produtos químicos (líquidos e gases).

Reciclagem quaternária:

Trata-se da conversão em energia através da incineração controlada de resíduos. É geralmente empregada quando nenhum outro processo de reciclagem é viável. A combustão deve ocorrer em plantas com filtros adequados para evitar impactos ambientais com emissão de poluentes [4, 12].

No Brasil existe um centro tecnológico de tratamento térmico chamado Usina Verde e que está em funcionamento desde 2002. Localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro, o centro investiu recursos próprios na

criação da primeira usina destinada ao tratamento térmico e geração de energia. Desde setembro de 2005, a usina está operando em regime constante, tratando em média 30 toneladas de lixo urbano por dia. Isso gera em torno de 440 kWh em energia, que é consumida na própria unidade [16].

2.2 Processos de Reciclagem de Poliuretano

A reciclagem de poliuretano (PU) pode ser classificada como:

Reciclagem física ou mecânica:

Os processos utilizados podem ser categorizados como:

- Colagem de flocos ou partículas (especialmente usado em costados de carpetes feitos com espumas flexíveis de PU);
- Uso de grânulos de PU para preenchimentos;
- Moldagem por compressão;
- Processamento termopolímero (quando aplicável);
- Termoformagem (exemplo: espumas flexíveis, semi-rígidas e rígidas, elastômeros e compósitos) [4, 14, 15, 17, 18].

Reciclagem química:

Consiste na recuperação dos componentes químicos do poliuretano e cujos processos são diversificados. Pode-se classificar como:

- Pirólise;
- Hidrólise;
- Glicólise;
- Recuperação com alcanolaminas;
- Processamento químico-petroquímico.

É possível também utilizar uma combinação desses processos, como a hidropirólise e a hidroglicólise. Em geral, a reciclagem química envolve o tratamento dos resíduos da manufatura e pós-consumo com um reagente glicol ou álcool, além de água, amina ou alcanolamina, ou a mistura destes, sob elevadas temperaturas, a fim de gerar materiais que serão utilizados novamente para gerar outro poliuretano [4,15, 17, 18].

Geralmente utilizam-se catalisadores nos processos químicos. Os produtos resultantes consistem em misturas complexas de produtos, as quais são difíceis de segregar em processos primários ou secundários.

Conversão de energia:

Constitui um importante processo no gerenciamento de resíduos de poliuretano, assim como para os demais polímeros. Inclui o tratamento térmico e a geração de energia a partir de resíduos industriais, lixo urbano etc. Os incineradores utilizados atualmente para a conversão de materiais em energia deve ocorrer em condições controladas, seguindo os padrões para evitar emissão de poluentes [4, 14, 15, 17, 18].

Em relação aos poliuretanos, esse tipo de tratamento de resíduos pode ser empregado quando a reciclagem química não é possível de ser aplicada. Em alguns casos, a conversão de energia é viável quando há contaminação das espumas, ou quando se trata de materiais compósitos de PU com outros polímeros, de forma que o tratamento prévio desses resíduos ou a separação deles não é economicamente favorável [4, 17, 18].

2.3 Reciclagem química de espumas de poliuretanos

Os poliuretanos representam uma grande variedade de produtos caracterizados pelos grupos carbamatos (-NH-CO-O-) na cadeia principal, formados pela reação de isocianatos com compostos contendo hidrogênio ativo assim como nos álcoois. Geralmente os poliuretanos podem conter na cadeia

principal outros grupos funcionais, tais como: uréia, amida, éster, alofanatos e isocianuratos. A reciclagem química dos poliuretanos é particularmente oportuna e atrativa quando os processos usuais de reciclagem não podem ser aplicados, especialmente no caso de polímeros termorrígidos, como são classificados os poliuretanos [13, 17 - 20].

Vários métodos de reciclagem química aplicados aos poliuretanos têm sido publicados e patenteados tais como: hidrólise, glicólise e aminólise. Esses processos de reciclagem envolvem a reação de substituição na ligação uretano, que controla a degradação do poliuretano. Deve-se incluir também a degradação que ocorre nas ligações cruzadas tridimensionais entre as cadeias, as quais formam fragmentos de baixa massa molar e que também podem ser reutilizados completa ou parcialmente na formulação de um novo poliuretano [13 – 36].

Destacando-se a reciclagem via glicólise, nesse processo as cadeias de poliuretano são degradadas em sucessivas reações de transesterificação da ligação uretano com polióis de baixa massa molar e com ajuda de catalisadores [4, 17-20, 22-25]. A reação leva à conversão das espumas de PU e de reagentes numa mistura líquida e bifásica, sendo que o polioliol compõe a fase superior, enquanto a fase inferior é formada por aminas aromáticas, excesso de reagentes e catalisador. Depois de separados e purificados, os polióis recuperados podem ser utilizados novamente como matéria-prima em outros processos, representando benefícios com custos de purificação e toxicidade [4, 17-20, 22-25, 27, 37].

No trabalho de C Molero *et al.* [20] o grupo estudou a decomposição de espumas flexíveis de poliuretano através da glicólise em duas fases distintas, sendo a superior correspondente ao polioliol recuperado semelhante ao inicialmente utilizado na produção da espuma, e a inferior composta pelo excesso do glicol, usado como agente de glicólise, e do catalisador, além de sub-produtos da reação como uréia, amidas aromáticas, cargas e pigmentos presentes na composição da espuma reciclada. Utilizou-se como reagente o dietilenoglicol (DEG) na presença de diferentes catalisadores, com o objetivo de estudar a influência deles no processo: dietanolamina (DEA), n-butóxido de titânio, octoato de potássio e de cálcio. Através dos resultados constatou-se que o tempo para completar a

conversão da espuma em mistura líquida, as propriedades químicas dos polióis obtidos e a pureza dos mesmos dependiam dos catalisadores empregados. Dessa forma, com os novos catalisadores desenvolvidos foi possível encontrar viabilidade e alternativa econômica para as catálises tradicionais. Entre os compostos estudados, a dietanolamina apresentou-se como o mais ativo entre os demais.

Em outro trabalho, C Molero *et al.* [19] estudaram a dietanolamina como catalisador na reação de decomposição de espumas flexíveis de poliuretano com diferentes glicóis, a fim de verificar a influência de cada um e estudar sistemas que resultassem em polióis em maior quantidade e qualidade, garantindo a viabilidade para uso industrial. Os glicóis utilizados foram: monoetilenoglicol (MEG), dietilenoglicol (DEG), 1,2-propilenoglicol (MPG) e mistura de isômeros de dipropileno glicol (DPG). O tempo para conversão completa da espuma em mistura líquida, as propriedades do poliól obtido na fase superior e a pureza dos produtos mostraram dependência em relação ao glicol empregado. Entre eles, o DEG mostrou-se o mais adequado na obtenção de poliól com maior pureza, obtido através da completa degradação das cadeias do polímero, e com propriedades químicas do poliól recuperado semelhantes às conferidas ao poliól inicialmente utilizado para compor a espuma de poliuretano usada na reação de glicólise.

H Benes *et al.* [27] estudaram reações de glicólise de espumas de poliuretano feitas com dietilenoglicol, dipropilenoglicol e etilenoglicol (EG) usados como reagentes, além de dietanolamina como catalisador. Os resultados mais representativos foram obtidos com uso de DEG e DPG. A partir das fases obtidas em cada reação, eles testaram formulações de espumas rígidas de PU, conseguindo incorporar até 36 % de material reciclado nas formulações. Os autores não utilizaram apenas o poliól recuperado na fase superior da reação com DEG para produzir novas espumas, mas também a fase inferior, composta por excesso dos reagentes da glicólise e os subprodutos. Em relação à glicólise com DPG, os autores obtiveram uma solução de fase única e com ela também produziram espumas rígidas.

A Nikje *et al.* [30] usaram resíduos de espumas flexíveis de PU na reação de glicólise com duas fases (“*split-phase glycolysis*”) utilizando DEG e DEA como reagentes e hidróxido de sódio como catalisador da reação. No final da reação, eles caracterizaram as fases obtidas e usaram-nas na formulação de espumas flexíveis (usando a fase superior) e rígidas (utilizando a fase inferior), comparando as espumas obtidas com aquelas preparadas utilizando-se polióis virgens. Obtiveram excelentes resultados na formulação de novas espumas incorporando de 30 até 50 % em massa de polióis reciclados combinados com polióis puros.

Capítulo 3

OBJETIVO

3. Objetivo

Neste trabalho propõe-se aplicar a um resíduo industrial o processo de reciclagem química de espuma de poliuretano por glicólise. Para isso será feita a reciclagem química de espumas flexíveis de poliuretano, remanescentes do processo de produção de protetores auditivos na planta da 3M do Brasil, localizada em Itapetininga, São Paulo.

Isto será realizado através de reações de glicólise em duas fases (“*split-phase glycolysis*”), utilizando-se dietilenoglicol como solvente e dietanolamina como catalisador. Os parâmetros a serem considerados no trabalho serão o tempo e a temperatura da reação aplicada a esse resíduo industrial.

Após a caracterização do polioli recuperado, prosseguiremos com a purificação do material e o reutilizaremos na fabricação de novas espumas de poliuretano, que também serão caracterizadas e comparadas com a espuma que não foi submetida ao processo de reciclagem.

Capítulo 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4. Procedimento Experimental

4.1. Reciclagem química das espumas flexíveis

4.1.1 Materiais e métodos

As amostras utilizadas neste trabalho são resíduos remanescentes do processo de fabricação de protetores auditivos de espuma de poliuretano na planta da 3M-Itapetininga/SP. Trata-se de espuma flexível produzida a partir de polioli poliéter, toluenodiisocianato (TDI), surfactante, agente expensor, catalisador e pigmentos orgânicos. As espumas foram picotadas em pequenos pedaços para facilitar a dissolução na mistura de reagentes.

A quantidade de espuma utilizada na reação obedeceu a razão de 1:1,5 em massa com o solvente dietilenoglicol (P.A., Vetec), enquanto o catalisador dietanolamina (P.A., Synth) seguiu a razão de 1:6 em massa com o solvente. As reações foram efetuadas em balão de três bocas de 500 mL, aquecido em banho de óleo, sob agitação mecânica e atmosfera inerte de nitrogênio. As condições e a identificação das reações realizadas estão apresentadas na Tabela 1.

Os reagentes foram adicionados ao balão, aquecidos e, quando a temperatura da mistura alcançou o valor conforme listado na Tabela 1, iniciou-se a adição lenta dos pedaços de espuma. A mistura permaneceu sob agitação mecânica até os pedaços de espuma dissolverem-se totalmente. A partir de então, considerou-se este como sendo o tempo inicial da reação (t_0) e, posteriormente, a cada hora no decorrer da reação, recolheu-se alíquotas de 2 mL da parte superior para análise e caracterização.

O produto da reação restante no balão foi transferido para um erlenmeyer, deixado em repouso por 24 horas para resfriar lentamente até atingir temperatura ambiente e também para que a mistura final da reação se separasse em duas fases. Como resultado, obteve-se a fase superior translúcida de cor amarelada,

correspondente ao polioli reciclado, e a fase inferior mais viscosa e de cor marrom escuro, a qual contém excesso de reagentes e subprodutos da reação de glicólise.

Tabela 1 – Resultados das reações de glicólise, todas realizadas com 40 g de espuma de poliuretano.

Reação	Temperatura (°C)	Condições
1.1	160 a 180	Agitação magnética.
1.2		Razões PU:DEG = 1:1,5 e DEA:DEG = 1:6 Tempo total = 4 horas
2.1	180 a 190	Agitação magnética
2.2		Razões: iguais ao experimento 1.
2.3		Tempo total = 4 horas
3.1	180 a 200	Agitação mecânica com haste de vidro e pá de Teflon.
3.2		Rotação de 55 rpm.
3.3		Aquecimento: placa e resistência elétrica. Razões: iguais ao experimento 1 Tempo total = 4 horas
4.1	185 a 195	Agitação mecânica com haste de vidro e pá de Teflon.
4.2		Rotação de 55 rpm.
4.3		Razões: PU:DEG = 1:3 e DEA:DEG = 1:6 Tempo total = 4 horas
5.1	190 a 210	Agitação mecânica com haste de vidro e pá de Teflon.
5.2		Rotação de 55 rpm.
5.3		Aquecimento: placa e resistência elétrica. Razões: iguais ao experimento 1 Tempo total = 4 horas

Outras reações de glicólise foram feitas em triplicata (Reações T-1, T-2 e T-3), repetindo-se as condições dos experimentos 5.1, 5.2 e 5.3, porém sem a retirada de alíquotas a cada hora da reação. Também foi feita uma reação com quantidade maior de espuma (100 g) para gerar quantidade suficiente de polioli para prosseguir com a caracterização, purificação e testes de formulação de espumas de PU contendo polioli reciclado. Essa reação foi chamada de MQ-1.

4.1.2 Purificação do polioli reciclado

O procedimento para purificação do polioli obtido na reação de glicólise foi descrito no trabalho de Molero *et al.* [37] e consiste em uma extração líquido-líquido. De acordo com os resultados reportados pelos autores, as condições com maior rendimento no trabalho de Molero *et al.* [37] foram seguidas para a purificação do polioli reciclado obtido neste trabalho.

No procedimento de purificação, utilizou-se uma solução aquosa de ácido clorídrico e com pH igual a 4,00. Essa solução foi misturada com as alíquotas de polioli reciclado nas razões de polioli:solução iguais a 1:1 e 1:2 em massa. As misturas permaneceram sob agitação magnética a 300 rpm, durante 5 minutos e com temperatura de aquecimento igual a 60 °C.

4.2. Caracterização do polioli reciclado

As amostras das fases superiores obtidas nas reações de glicólise foram caracterizadas por GPC, FTIR, ¹H RMN, titulação Karl Fisher e determinação do índice de acidez. Os resultados foram comparados àqueles obtidos para polioli puro, que é utilizado na fabricação das espumas de poliuretano consideradas neste trabalho.

4.2.1 Cromatografia de Permeação em Gel

As análises de GPC do polioli puro e as alíquotas das amostras de polioli reciclado foram realizadas em equipamento de cromatografia líquida *Waters*, bomba modelo 510 e conjunto de três colunas TOSOH-H445 7,8 x 300 mm, PVDF, 10 µm, condicionadas em THF, sendo este solvente usado como fase

móvel. O detector utilizado foi o refratrômetro diferencial *Waters 410*. A calibração se deu com padrões de polietileno glicol. A vazão empregada foi de 1 mL/min e a temperatura da coluna e do detector foi de 30 °C.

Neste trabalho todas as amostras de polioli reciclado não purificado foram analisadas por GPC e os resultados das massas molares e a polidispersidade foram comparados aos valores obtidos para o polioli puro. Os valores de massa molar determinados nas análises foram calculados de acordo com o software disponível no equipamento e através da equação obtida pela curva de calibração. Esta foi construída com uso de padrões de massas molares conhecidas e, a partir dessa curva, obteve-se uma equação de terceiro grau, a qual foi usada para estimar a massa molar das alíquotas de polioli puro e polioli reciclado.

4.2.2 Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos do equipamento Bomem MB Series Modelo B-100 no modo de transmitância, utilizando-se filmes de amostras em janelas de KBr.

4.2.3 Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ^1H RMN foram obtidos no espectrômetro Varian GEMINI 300 a 300 MHz. O solvente utilizado na preparação da solução contendo a amostra de polioli reciclado foi clorofórmio deuterado (CDCl_3) e a concentração foi igual a 30 mg/mL. O padrão utilizado foi o sinal referente ao solvente clorofórmio deuterado.

4.2.4 Titulação Karl-Fisher para determinação do Teor de Umidade

A titulação foi feita no equipamento titulador Karl Fischer KF Titrino Metrohm 701, conforme previsto na norma ASTM D 1364-02 [38]. A solução Karl Fisher utilizada era do fabricante Merck.

4.2.5 Determinação do Índice de Acidez

O índice de acidez foi determinado dissolvendo-se cerca de 20 g de polioli em 100 mL de solução 1:1 de tolueno e etanol. Para a titulação foi usada uma solução de hidróxido de potássio (KOH) na concentração igual a 0,1 N e, como indicador, utilizou-se 4 gotas de fenolftaleína, conforme descrito na norma ASTM D 4274-88 [39].

4.3. Preparação de espumas flexíveis utilizando polioli reciclado

4.3.1 Materiais e métodos

Utilizou-se um agitador mecânico com haste helicoidal de metal para a produção de espumas contendo material reciclado. A reação foi realizada sob temperatura ambiente e sistema aberto, sendo que os copos descartáveis de papelão siliconado de 200 mL serviram de molde para as espumas. As misturas de matérias-primas continham polióis virgens, TDI, catalisador e surfactante, bem como a fase superior e inferior obtidas na reação de glicólise. Os itens puros usados na síntese das espumas não serão especificados por se tratar de sigilo industrial.

Inicialmente, foram produzidas 4 amostras de espuma contendo diferentes quantidades da fase superior não purificada e 4 amostras de formulações contendo a fase inferior não purificada. Uma amostra de espuma com a mesma composição dos protetores auditivos também foi produzida, a fim de ser usada como padrão para comparação de resultados.

4.3.2 Caracterização das espumas flexíveis

4.3.2.1 Análise Termogravimétrica acoplada ao Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento *TGA Q500 TA Instruments* (Laboratório Analítico Corporativo da 3M do Brasil, em Sumaré-SP), utilizando-se porta-amostra de platina e sob fluxo de nitrogênio. A rampa de aquecimento utilizada foi igual a 20 °C/min e a variação de temperatura foi de 25 a 900 °C. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos através do uso do equipamento FTIR Nexus 470 (Laboratório Analítico Corporativo da 3M do Brasil, em Sumaré-SP), varredura de 128 e resolução de 4 cm⁻¹. O equipamento de TGA foi acoplado ao FTIR por meio de um software de interface “TGA Interface”.

4.3.2.2 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento *TGA Q500 TA Instruments* (Laboratório Analítico Corporativo da 3M do Brasil, em Sumaré-SP), utilizando-se porta-amostra de platina e sob fluxo de nitrogênio. A rampa de aquecimento utilizada foi igual a 20 °C/min e a variação de temperatura foi de 25 a 600 °C.

4.3.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura

Para a realização das medidas, a amostra de espuma foi colocada no porta-amostra de alumínio e este foi acondicionado em atmosfera de nitrogênio. O equipamento usado foi o *Q100 TA Instruments* (Laboratório Analítico Corporativo da 3M do Brasil, em Sumaré-SP) nas condições listadas abaixo:

1. Aquecimento de 25 °C até 200 °C, sob taxa de aquecimento de 20 °C/min;
2. Resfriamento até -100 °C, sob taxa igual a 20 °C /min;
3. Aquecimento de -100 °C a 200 °C à taxa de aquecimento igual a 20 °C/min.

As curvas de DSC apresentadas na seção de resultados e discussão foram normalizadas em relação à massa e correspondem ao segundo aquecimento realizado.

4.3.2.3 Análise Dinâmico Mecânica

Os ensaios foram realizados no equipamento *DMTA V Rheometric Scientific*, utilizando-se o modo de compressão. A variação de temperatura durante a análise correspondeu ao intervalo de -100 a 100 °C, com taxa de aquecimento igual a 2 °C/min, frequência fixa de 1 Hz e amplitude de deformação fixa de 1 %. As amostras foram cortadas em forma de discos com diâmetro aproximado de 1,5 cm e espessura igual a 0,5 cm.

4.3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas no microscópio JEOL JSM-6360 com aceleração de elétrons igual a 20 kV. As amostras de espumas analisadas foram cortadas em retângulos de 0,5 x 0,6 x 0,5 cm e metalizadas com ouro/paládio (80/20 % em massa) durante 200 s e 13 mA, correspondendo à cobertura de aproximadamente 4 a 6 nm .

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. Resultados e Discussão

5. 1. Reciclagem química das espumas flexíveis

5.1.1 Reação de glicólise

Antes de iniciar as reações de glicólise, realizou-se a análise termogravimétrica com a finalidade de determinar a temperatura de início de perda de massa em atmosfera inerte, referente à espuma poliuretano dos protetores auditivos estudada neste trabalho. Essa análise foi acoplada ao FTIR, de forma a identificar os voláteis originados da decomposição da espuma durante o aquecimento.

Embora a degradação térmica da espuma de poliuretano na presença e na ausência de solventes dietilenoglicol e dietanolamina não seja necessariamente igual, a análise térmica acoplada ao FTIR consistiu em uma ferramenta útil para confirmar a ordem de ruptura das ligações da estrutura da espuma durante o aquecimento na ausência de solventes.

A curva termogravimétrica da amostra de espuma está apresentada na Figura 17 e o conjunto de espectros de FTIR está apresentado na Figura 18.

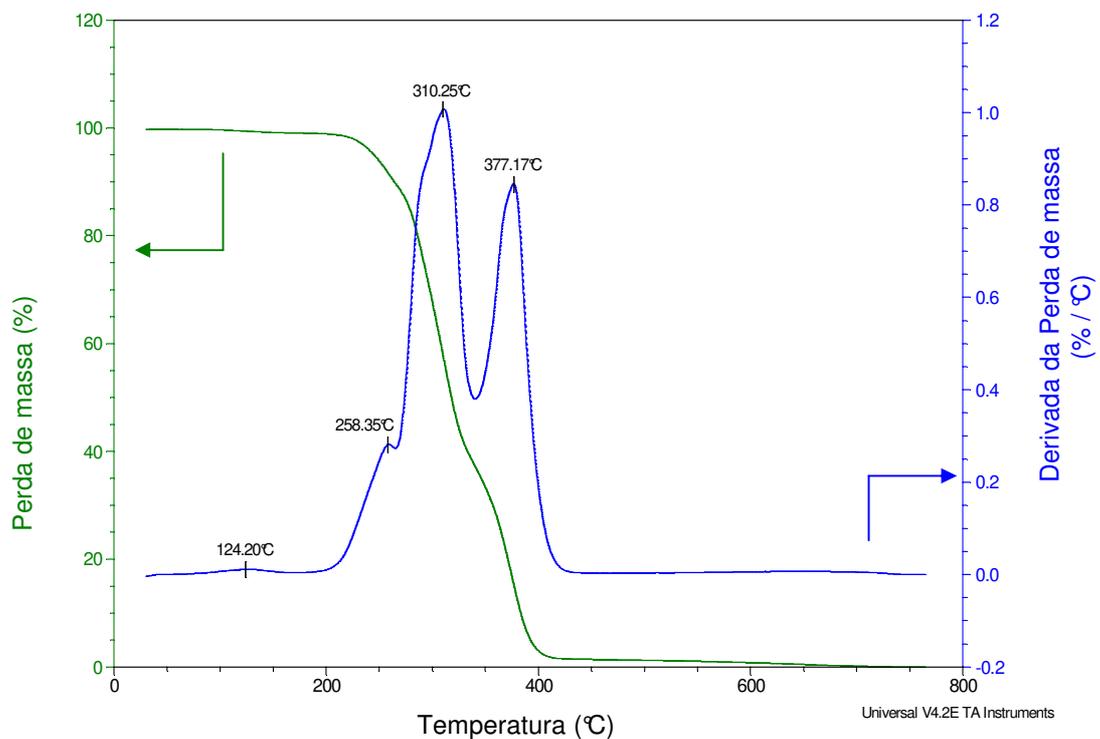


Figura 17 – Curva termogravimétrica e sua primeira derivada para amostra de espuma de PU do protetor auditivo, obtido sob atmosfera inerte de nitrogênio, taxa de aquecimento de 20°C/min e variação de 25 a 1000°C.

Conforme a curva apresentada na Figura 17 verificou-se que a degradação da espuma com perda de massa iniciou-se em 200 °C e terminou por volta de 330 °C. A segunda perda de massa que se iniciou perto de 380 °C pode ser atribuída à degradação do restante da estrutura, conforme previsto para poliuretanos poliéteres no intervalo de temperatura entre 375 e 500 °C [28, 40-44].

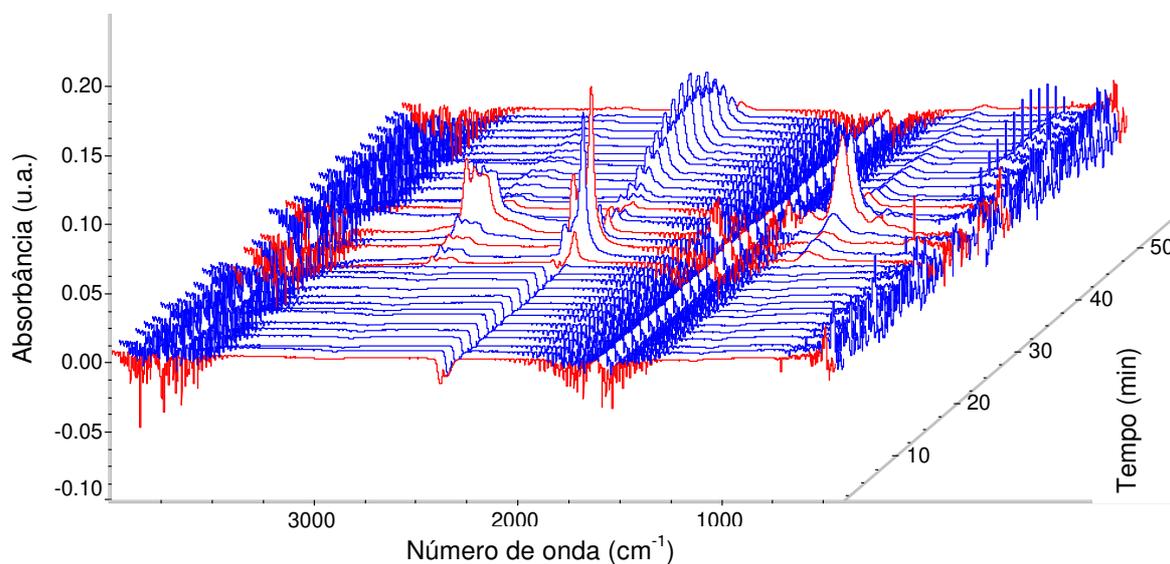
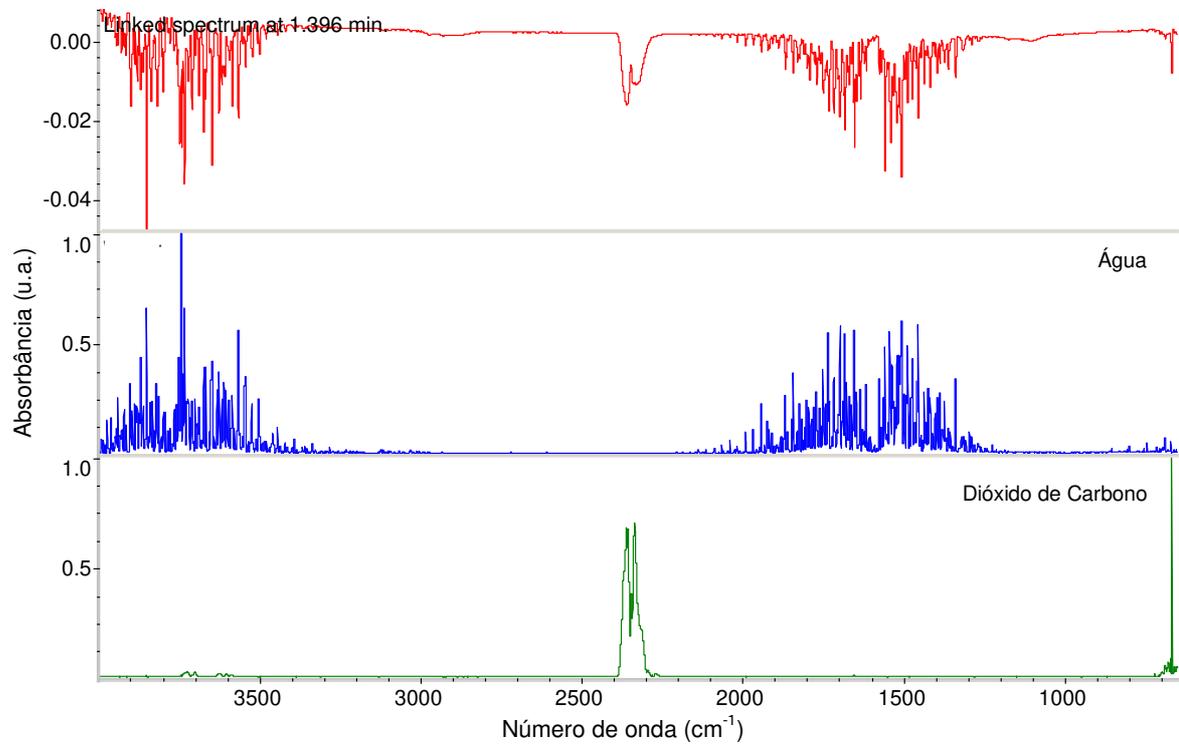
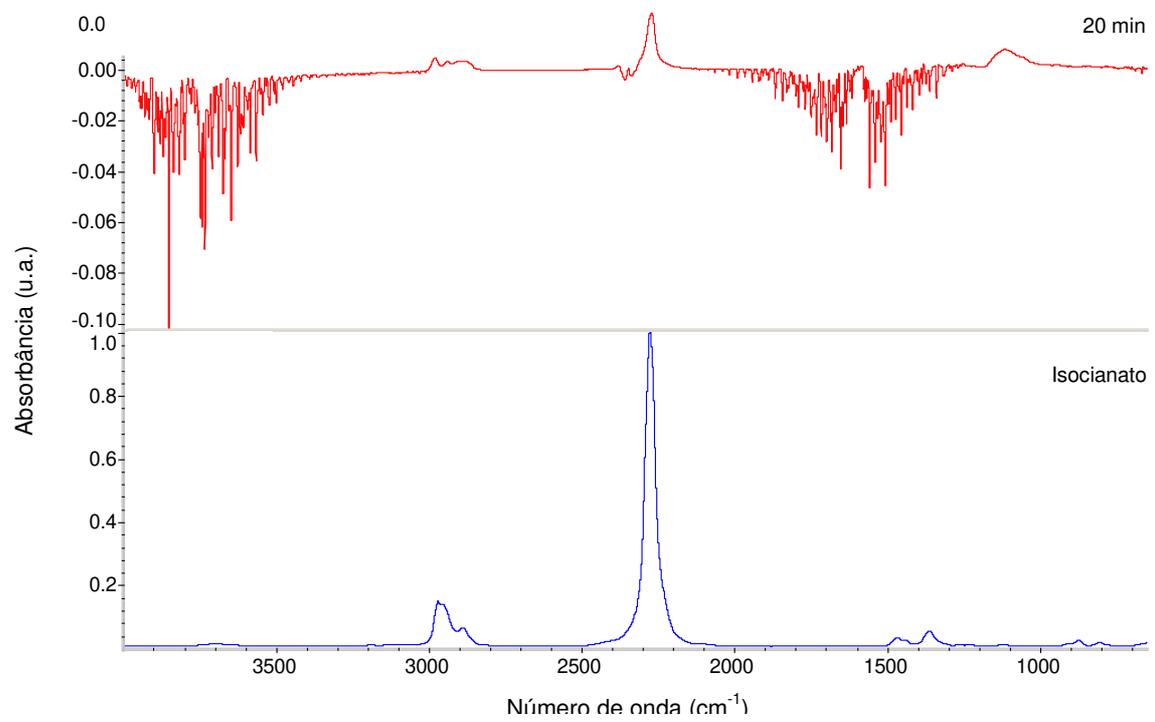


Figura 18 – Conjunto de espectros de FTIR obtidos através do acoplamento com análise termogravimétrica. Cada minuto corresponde a um incremento de 20 °C.

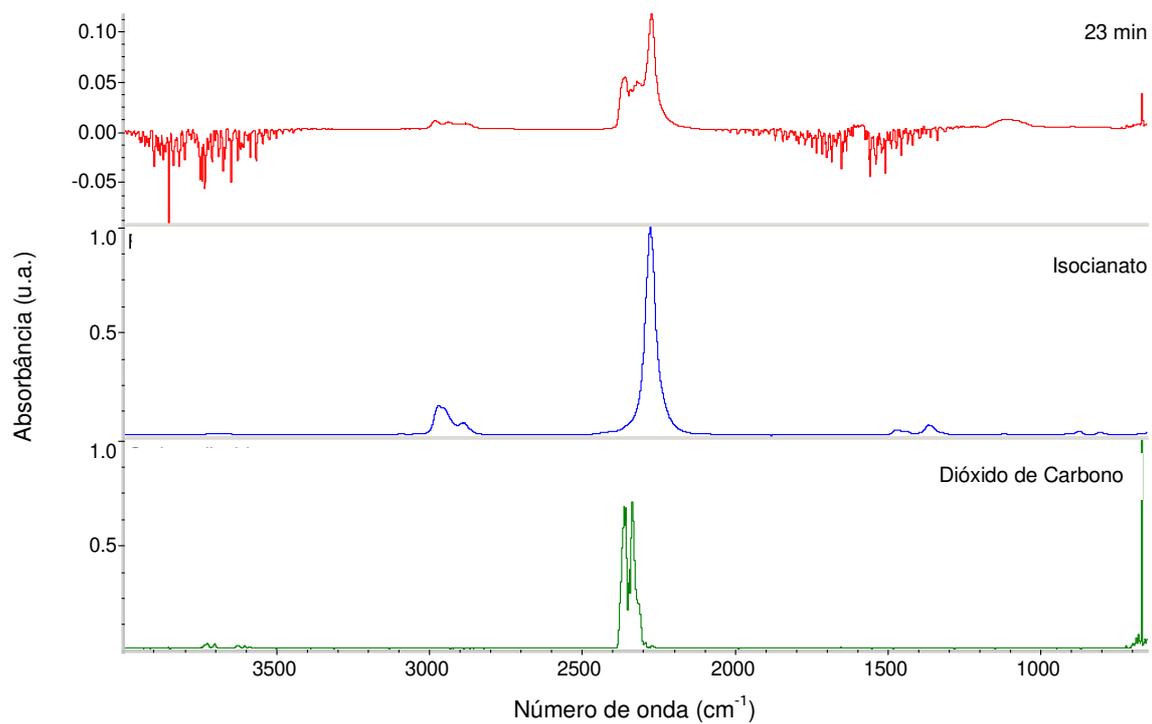
Ficaria inviável atribuir todas as bandas de cada espectro e, portanto, foram selecionados apenas seis, os quais estão assinalados em vermelho no conjunto mostrado na Figura 18. Os espectros foram comparados à biblioteca disponível no equipamento e estão apresentados na Figura 19. As atribuições foram complementadas com base na literatura [45 – 47].



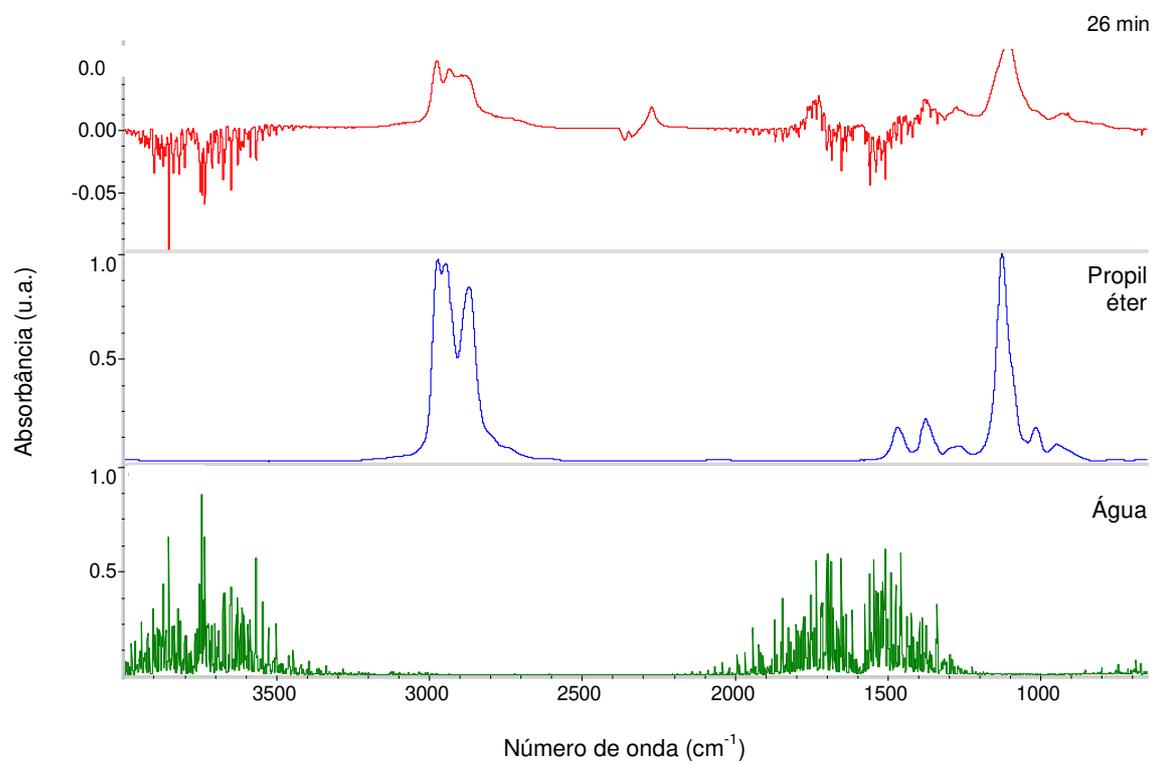
(A)



(B)



(C)



(D)

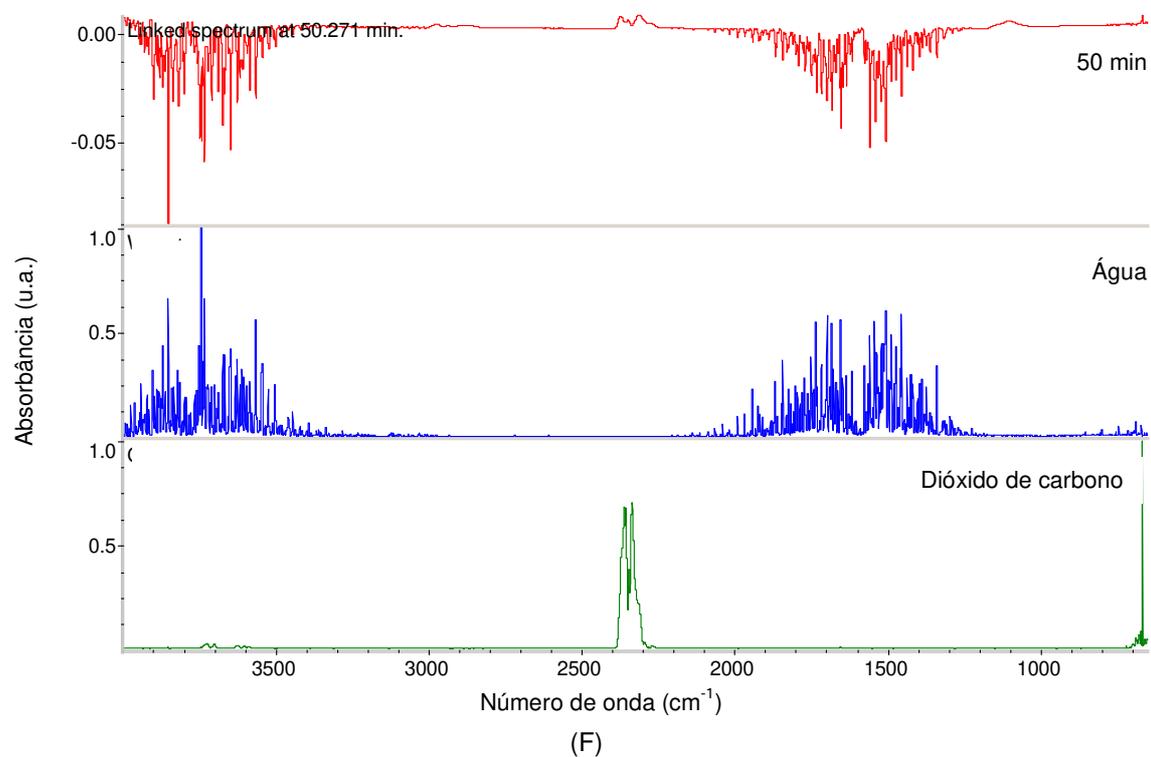
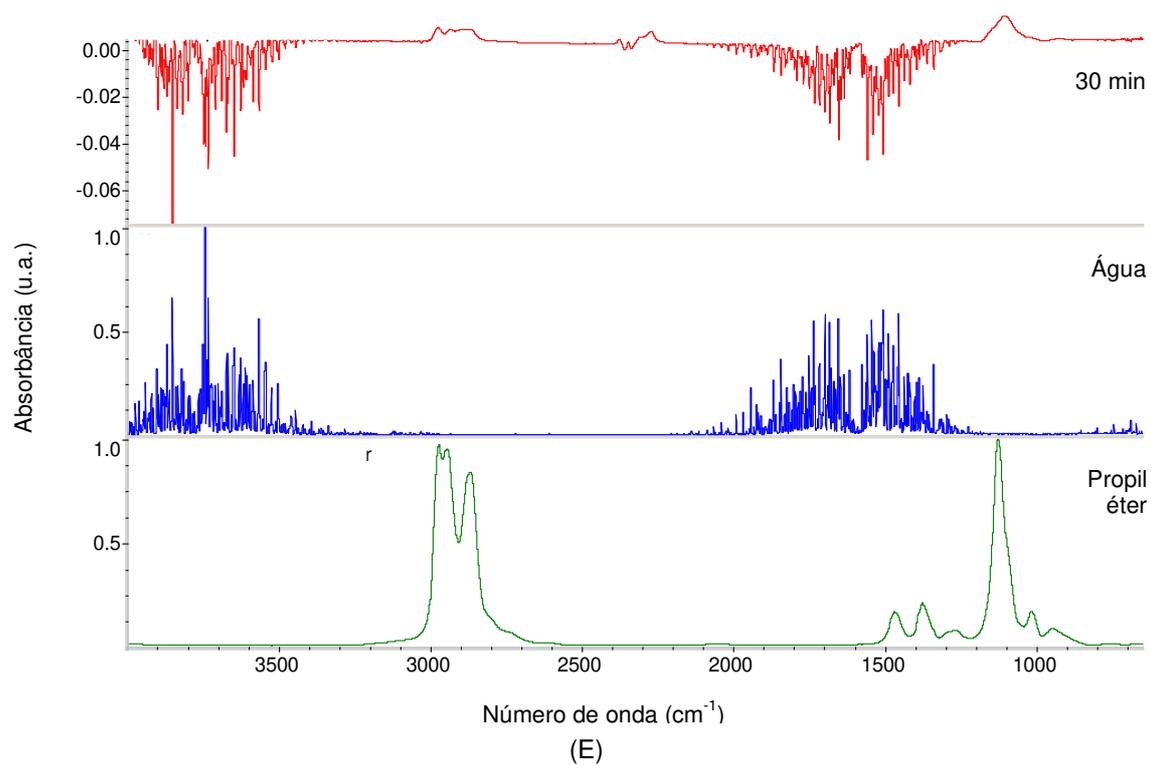


Figura 19 – Espectros de FTIR dos produtos da decomposição da espuma de poliuretano sob aquecimento, comparados aos dados da biblioteca do equipamento.

Considerando os espectros das Figuras 18 e 19, é possível atribuir a ordem de degradação da espuma, iniciando-se com água, que provavelmente foi absorvida do ambiente, seguida pelo isocianato e depois pelo poliálcool poliéter. O espectro A (Figura 19) foi registrado decorrido o intervalo de cerca de 1 minuto, a partir do início da análise. Os espectros B e C (Figura 19) foram registrados após 20 minutos de análise e foram atribuídos a espécies contendo grupo isocianato. Nesses espectros foi possível verificar a ocorrência de banda de absorção por volta de 2270 cm^{-1} atribuída à carbonila do grupo isocianato (R-N=C=O). As bandas de absorção que aparecem por volta de 2900 e 2800 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento das ligações C-H da parte alifática ligada ao grupo isocianato [45 – 47].

Os espectros D e E (Figura 19), que foram registrados entre 26 e 30 minutos da análise, podem ser atribuídos aos resíduos dos segmentos contendo o poliálcool poliéter presente na estrutura da espuma de poliuretano. Isso pode ser confirmado pelas bandas de absorção características do grupo éster C-O-C que aparecem por volta de 1110 e 1000 cm^{-1} . As bandas que aparecem entre 2900 e 2800 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento das ligações C-H da parte alifática ligada à cadeia de poliálcool poliéter [45 – 47]. No espectro F (Figura 19) há a indicação de que não restou resíduo de material no final da análise, cuja temperatura encontra-se por volta de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Conforme relatado em trabalhos na literatura, o início da degradação térmica de espumas de poliuretanos geralmente ocorre no intervalo de 120 a 250°C [4, 17-36, 40-44]. Porém essa variação pode ser influenciada por características da espuma tais como quantidade de ligações uréia, uretano, isocianuratos e ligações cruzadas (alofanatos e biuretos) as quais estão presentes na estrutura da espuma [40-44]. O intervalo de temperatura proposto para as reações de glicólise varia entre 180 e $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4, 17-36, 40-44]. Entre os tipos de ligações existentes na estrutura das espumas, as ligações alofanatos e biuretos são menos estáveis e a degradação pode acontecer entre 170 e $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ [41,42]. Na seqüência de estabilidade, as ligações uréia e uretano, seguidas pelos isocianuratos, são as que sofrem decomposição sob temperatura maior e,

dependendo das condições da reação, o valor pode ultrapassar 250 °C [28]. Se considerarmos os espectros da Figura 18, é possível confirmar a ordem de decomposição proposta para a espuma estudada neste trabalho e embasar com dados da literatura.

Em relação às ligações uretano derivadas de polióis poliéter de massa molar em torno de 3000 g mol⁻¹, Ravey and Pearce [41] observaram que a degradação iniciou-se em 200 °C, enquanto que Lefebvre *et al.* [43] verificaram que a degradação de um poliuretano similar iniciou-se em 250 °C. Este poliuretano rígido também produzido com poliálcool poliéter foi submetido à glicólise e sua degradação iniciou-se em 230 °C [43].

Caso a temperatura do sistema estivesse próxima de 250 °C, poderia ocorrer a reação de pirólise, a qual gera produtos diferentes daqueles propostos nas reações de glicólise, hidrólise e descarboxilação relatadas na literatura [17-36, 40-44]. Dessa forma, o intervalo de temperatura definido para efetuar a reação neste trabalho entre 180 e 200 °C está adequado.

Para a reação de glicólise estudada neste trabalho foram selecionados os reagentes DEG e DEA como solvente e catalisador, respectivamente, nas proporções estabelecidas em trabalhos anteriores de Molero *et al.* [19,20] como sendo nas razões em massa iguais a 1:1,5 para PU:DEG e 1:6 para DEA:DEG. O motivo para iniciar os experimentos nessas razões consistiu na semelhança entre a composição da espuma relatada nos trabalhos com a espuma de PU dos protetores auditivos utilizados, sendo compostas de poliálcool poliéter com faixas de massas molares próximas.

Conforme relatado na literatura, a reação de glicólise pode sofrer influência da temperatura e da concentração dos reagentes (solvente e catalisador), e as condições da reação podem variar dependendo da espuma que está sendo submetida ao processo de reciclagem [17-36].

Na Figura 20 está mostrada a reação de glicólise nas ligações uretano (A) e uréia (B) propostas neste trabalho. De acordo com os autores C Molero *et al.* [19,20], a glicólise ocorreu através da ação dos grupos hidroxila terminais do dietilenoglicol (DEG) usado como reagente. A reação de transesterificação nas

ligações uretano (A) levou à recuperação do polioliol e à formação de carbamatos, enquanto a transesterificação nas ligações uréia (B) levou à formação de diaminas aromáticas [19].

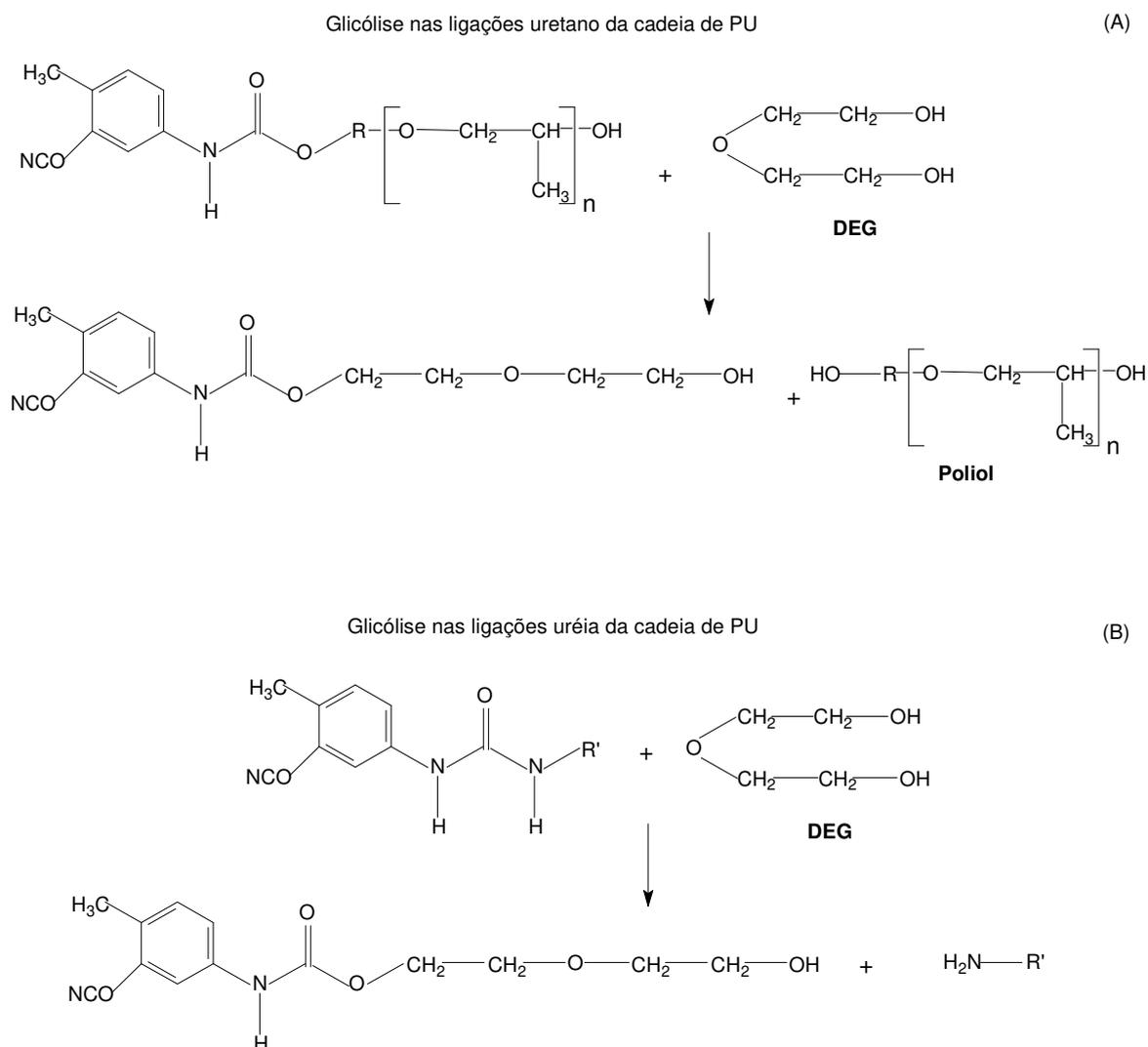


Figura 20 - Reações de transesterificação propostas para a glicólise das espumas flexíveis de PU [19,20].

Em virtude da presença de água nos reagentes, e também pela umidade absorvida pela espuma, é possível que ocorra também a reação de hidrólise, paralelamente à glicólise, conforme proposto na reação C da Figura 21. Neste caso, juntamente com o polioliol, forma-se um carbamato instável como produto da

reação, que se decompõe rapidamente formando diaminas aromáticas e CO_2 , uma vez que estes carbamatos são afetados pela temperatura do meio reacional [19,20].

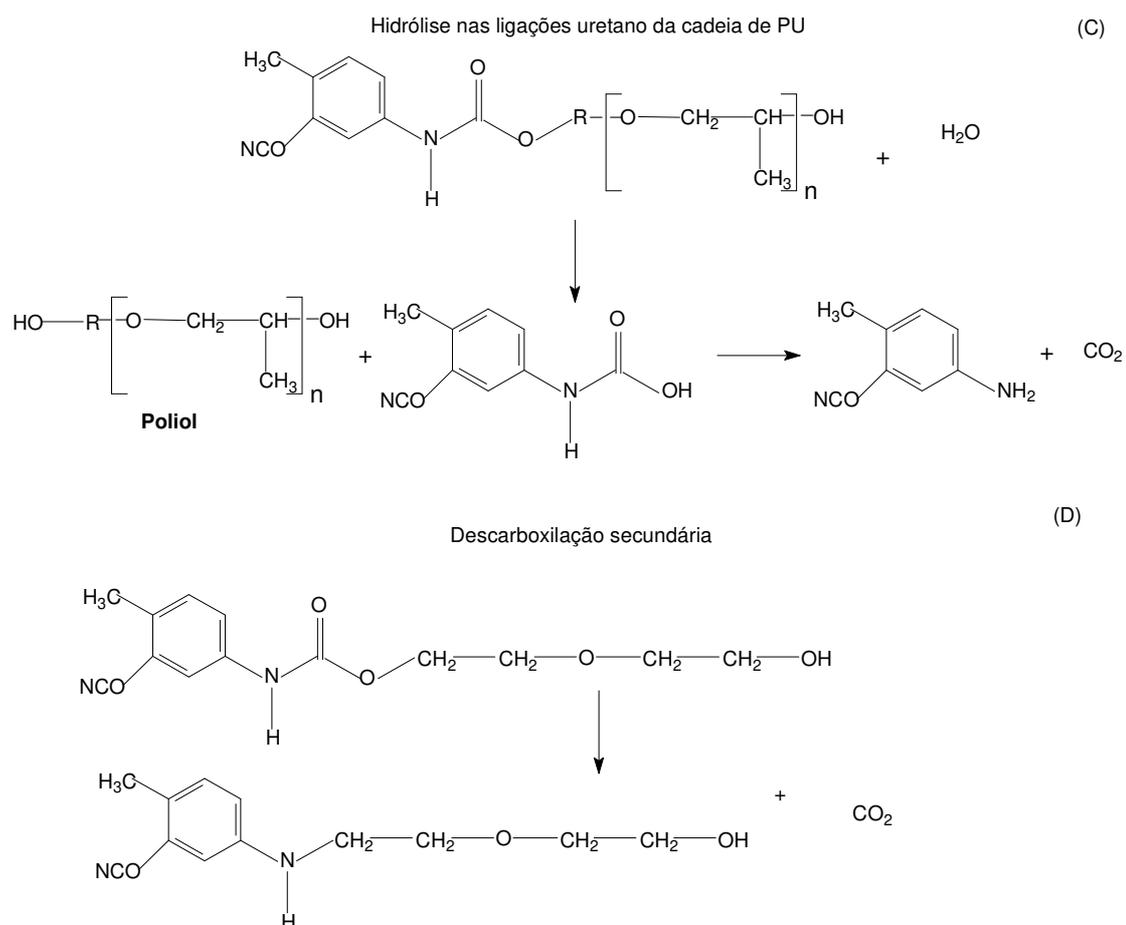


Figura 21 - Reações secundárias de descarboxilação propostas para as espumas flexíveis de PU [19,20].

A conversão do grupo uretano é uma consequência das reações de hidrólise e descarboxilação secundárias, conforme sugerido na reação D da Figura 21. Durante a dissolução das espumas nos reagentes DEG e DEA observou-se a formação de bolhas que são provavelmente de CO_2 , formado devido à descarboxilação dos grupos carbonila da espuma. Essas bolhas puderam ser

vistas em grande quantidade durante a dissolução dos pedaços de espuma na mistura de reagentes, especialmente nas duas primeiras horas de reação. Após 3 horas de reação, as bolhas atribuídas à liberação de CO₂ não eram mais vistas, propondo que as reações de hidrólise e descarboxilação já haviam cessado. Ao completar-se o período de 4 horas de reação o aquecimento foi desligado.

Além da temperatura, a reação de glicólise também pode sofrer influência da concentração dos reagentes. Em uma reação de glicólise em duas fases, a quantidade de solvente adicionada deve ser maior que a quantidade estequiométrica requerida para promover a transesterificação. O excesso de reagente é usado não apenas para deslocar o equilíbrio da substituição do poliálcool pelo glicol empregado como reagente, mas também para auxiliar na separação de fases no final da reação, na qual a fase superior obtida é rica em poliálcool recuperado. Entretanto, quantidade muito maior de glicóis pode acarretar problemas como a necessidade de se empregar um equipamento maior, aumentar o consumo de energia, reagentes e resíduos, correspondente à fase superior da reação de glicólise, rica em excesso de glicol, catalisador e sub-produtos [28]. O aumento na quantidade de fase inferior advinda do aumento no uso de glicol também acarreta no tratamento dessa fase, seja por destilação, seja pela incorporação em novos materiais, tais como espumas rígidas e adesivos [27, 30].

Com o objetivo de determinar a quantidade apropriada de glicol a ser utilizada na reação de glicólise, Molero *et al.* [19,20] avaliaram as razões em massa de PU:DEG e DEA:DEG, as quais proporcionaram resultados aceitáveis para a espuma de PU fabricada com poliálcool poliéter. No trabalho de Modesti *et al.* [48] foram realizados experimentos nos quais os autores variaram a razão de DEG em relação à espuma de PU de 0,75 a 2. Nesses experimentos, a concentração de catalisador não foi alterada. Ao utilizar a menor quantidade de glicol, verificou-se que o contato dos pedaços de espuma com os reagentes ficou limitado e a reação não foi completa, pois restaram pedaços de espuma no meio reacional. Ao testar a razão 1:1 até atingirem a razão de 1:2 de PU:DEG, os autores verificaram que a dissolução de espuma ocorreu mais facilmente e que houve a formação de suas fases no final da reação.

Baseando-se nos resultados dos estudos citados acima, os experimentos realizados neste trabalho com as espumas de PU dos protetores auditivos foram feitos variando-se a temperatura e também a quantidade de glicol. Os resultados estão resumidos na Tabela 2 e as condições das reações estão descritas na Tabela 1.

Tabela 2 – Resumo dos resultados das reações de glicólise, todas realizadas com 40 g de espuma.

Reação	Resultados
1.1	Fase superior muito escura e em quantidade pequena. Presença de pedaços de espuma. Fase inferior muito viscosa.
1.2	
2.1	Maior quantidade de fase superior e sem pedaços de espuma.
2.2	
2.3	
3.1	Dissolução da espuma mais rápida.
3.2	Aumento da quantidade da fase superior, que apresentou coloração mais clara.
3.3	
4.1	Obtenção de fase única com coloração escura.
4.2	
4.3	
5.1	Maior quantidade de fase superior formada e coloração igual ao experimento 4.
5.2	
5.3	

Nos experimentos nos quais a agitação da mistura foi magnética, não ocorreu dissolução total da espuma em virtude da agitação não ter sido adequada o suficiente para promover o contato dos reagentes com a espuma, como visto nos experimentos 1.1 e 1.2. Nos experimentos 2.1, 2.2 e 2.3, mantendo o mesmo mecanismo de agitação magnética, porém com aumento da temperatura, houve a formação de maior quantidade de fase superior e com coloração mais clara que os experimentos anteriores. Dessa forma, a temperatura influenciou o resultado da reação. Nos experimentos 3.1, 3.2 e 3.3, a alteração feita foi em relação ao

sistema de agitação, passando de magnética para mecânica, utilizando uma pá de teflon e haste de vidro. O resultado refletiu no rendimento da reação, pois a quantidade de fase superior formado foi maior e a velocidade de dissolução da espuma também aumentou.

Nos experimentos seguintes, verificou-se a razão entre o DEG e a quantidade de espuma. O resultado obtido não foi conforme o esperado, uma vez que não se obteve uma glicólise em duas fases. O produto foi uma fase única, de coloração escura e semelhante ao aspecto das fases inferiores obtidas nas reações em duas fases realizadas anteriormente.

Por fim, nos experimentos 5.1, 5.2 e 5.3 reportados na Tabela 2, a condição de agitação do experimento 3 foi mantida e a temperatura média passou de 190 para 200 °C. Obteve-se maior quantidade de fase superior, a qual corresponde ao polioli recuperado na reação de glicólise em duas fases.

Conforme descrito na parte experimental, outras reações de glicólise foram feitas em triplicata (Reações T-1, T-2 e T-3), repetindo-se as condições dos experimentos 5.1, 5.2 e 5.3, porém sem a retirada de alíquotas a cada hora da reação. Foi feita uma reação com quantidade maior de espuma (Reação MQ-1) para gerar quantidade suficiente de polioli para prosseguir com a caracterização, purificação e testes de formulação de espumas de PU contendo polioli reciclado. A identificação e o rendimento de cada reação estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Cálculo de rendimento de polioli obtido nas reações de glicólise.

Reação	Massa de PU (g)	Massa de Polioli Recuperado (g)	Rendimento em relação à massa de PU (%)	Rendimento real (%)
Reação T-1	40,00	6,92	17,30	55
Reação T-2	40,00	4,31	10,80	31
Reação T-3	40,00	5,39	13,50	39
Reação MQ-1	100,00	21,38	21,38	65

Calculou-se o rendimento real da reação de glicólise considerando-se a quantidade de polioliol presente na espuma dos protetores auditivos. O valor médio calculado foi igual a 48 %. Entre os resultados obtidos, a reação MQ-1 realizada com 100g de espuma mostrou maior rendimento. Nessa reação, a interface formada entre a camada superior, correspondente ao polioliol recuperado, e a inferior, contendo os sub-produtos da reação e excesso dos reagentes, mostrou-se mais homogênea. Isso tornou a separação das fases mais fácil e eficiente. O mesmo foi observado na reação T-1.

Nas reações T-2 e T-3, a interface de separação entre a fase superior e inferior apresentou maior quantidade de partículas de pigmento, o que dificultou a separação em relação às demais reações. Em consequência, parte da fase superior contendo partículas de pigmento foi descartada e, dessa forma, isso influenciou diretamente no cálculo do rendimento das reações T-2 e T-3.

5.1.2 Purificação do polioliol reciclado

Existem diferentes métodos reportados na literatura que descrevem a purificação de polioliol reciclado para, posteriormente, ser utilizado como matéria-prima na formulação de novas espumas de poliuretano. Em alguns métodos, as impurezas são neutralizadas utilizando-se soluções aquosas contendo sais inorgânicos, de forma a remover as impurezas do polioliol reciclado [49 - 54]. Nos trabalhos de Lucas *et al.*, os autores descrevem a utilização de extração líquido-líquido com adição de solvente orgânico para purificar polioliols reciclados, com posterior separação de fases obtidas por centrifugação [55 – 56].

Conforme descrito em trabalhos anteriores [55], os processos mais comuns e selecionados para a purificação de polioliol usam solventes tais como acetona, benzeno, tolueno, pentano e dimetilsulfóxido (DMSO). Outra alternativa que também é empregada para remoção de contaminantes do polioliol é o uso de querosene. Embora os processos de purificação demonstrem eficiência, estes solventes são tóxicos e ambientalmente mais agressivos [55 – 57].

No trabalho de Molero *et al.* [37], os autores estudaram as condições de extração líquida com solução aquosa acidificada como alternativa para a purificação do poliol recuperado através da reação de glicólise. Conduziram os experimentos em condições diferentes de pH, temperatura e razões solvente:poliol, de forma a verificar os efeitos desses parâmetros no processo de purificação. Para a separação das fases obtidas, os autores também estudaram os efeitos da centrifugação a 3000 rpm durante 5 minutos, com controle de temperatura. O pH das soluções utilizadas variou de 1 a 7, enquanto as razões solvente:poliol foram de 2:1; 1:1; 1:2. A temperatura sob a qual ocorreu a mistura do poliol e a solução aquosa foi de 25 e 60 °C.

Segundo os autores, quando o sistema estava sob a temperatura de 25 °C, utilizando-se valores baixos de pH e aumentando a concentração de poliol, não foi possível obter a pureza desejada. Entretanto, quando realizaram o experimento a 60°C, obtiveram um poliol mais puro que o anterior.

Considerando-se as razões entre poliol e a solução aquosa acidificada, verificou-se que a quantidade de poliol não pode ser superior à quantidade de solução. A purificação foi mais efetiva nos sistemas de razão solvente:poliol iguais a 1:1 e 2:1. Em relação aos valores de pH da solução, os resultados mais significativos ocorreram no valor igual a 4.

Quanto aos efeitos da centrifugação, este processo não exerceu influência na separação entre as fases, se comparado à decantação. Ao finalizar a agitação para promover a mistura entre a solução aquosa e o poliol recuperado, as fases separaram-se quase que imediatamente, tornando desnecessária a etapa de centrifugação [37]. Ao realizar a centrifugação do poliol reciclado neste trabalho, os resultados obtidos foi o mesmo descrito pelos autores de Molero *et al.* [37].

Baseando-se nos resultados obtidos por Molero *et al.* [37], considerou-se os parâmetros: pH igual a 4 para a solução acidificada com ácido clorídrico; temperatura de mistura igual a 60 °C; separação das fases por decantação e razões solução:poliol iguais a 1:1 e 2:1. Houve algumas tentativas para aplicar a metodologia descrita pelos autores, porém não foi obtido resultado considerável, uma vez que não ocorreu separação entre fases. Portanto, decidiu-se utilizar as

fases superiores obtidas nas reações de glicólise sem purificação e prosseguir com os experimentos para incorporá-las entre as matérias-primas e compor novas espumas.

5.2 Caracterização do polioli reciclado

5.2.1 Cromatografia de Permeação em Gel

A cromatografia de permeação em gel (do inglês GPC, *Gel Permeation Chromatography*), também conhecida como cromatografia por exclusão de tamanho, é geralmente utilizada para determinar a massa molar e a distribuição de massa molar de polímeros. Baseia-se no princípio de fracionamento das cadeias de um polímero, o qual envolve a separação do polímero a ser analisado em um número muito grande de frações com diferentes massas molares [58, 59].

Conforme descrito na parte experimental, todas as amostras de polioli reciclado não purificado foram analisadas por GPC e os resultados das massas molares e a polidispersidade foram comparados aos valores obtidos para o polioli puro. Entretanto, para a discussão dos resultados foi selecionado apenas o conjunto das reações 3.1 e 5.1, conforme listados na Tabela 4. O motivo deve-se pela repetição nos resultados obtidos para as amostras de polioli reciclado, sendo que todos apresentaram comportamento bi-modal, em relação ao polioli puro analisado.

Tabela 4 - Resultados das análises de GPC do polioli puro e dos produtos das reações de glicólise.

Descrição da amostra	Mn	MP	Mw	Mz	Polidispersidade (Mw / Mn)	% Área 1º pico	% Área 2º pico
Polioli puro	1974	2124	2115	2254	1.071	-	100
Reação 3.1 – 1ª hora	2212	2274 4168	2254	2296	1.018	49	51
Reação 3.1 – 2ª hora	4146	4126 2250	4211	4278	1.016	48	52
Reação 3.1 – 3ª hora	2206	2274 4126	2249	2291	1.019	46	54
Reação 3.1 – 4ª hora	2183	2250 4126	2229	2274	1.021	25	75
Reação 5.1 – 1ª hora	4011	4003 2203	4074	4139	1.015	56	44
Reação 5.1 – 2ª hora	4032	4003 2203	4094	4157	1.015	58	42
Reação 5.1 – 3ª hora	4014	4003 2203	4079	4147	1.016	58	42
Reação 5.1 – 4ª hora	3987	3962 2203	4049	4113	1.015	58	42

O cromatograma obtido para o polioli puro, que está mostrado na Figura 22, apresentou apenas 1 pico, enquanto nos cromatogramas dos polióis reciclados observaram picos bimodais. Na Figura 23 está o cromatograma da amostra de polioli reciclado da reação 3.1 – 1ª hora, de forma a ilustrar o comportamento bimodal apresentado pelas amostras de polioli reciclado. O primeiro pico corresponde ao menor tempo de eluição, enquanto o segundo corresponde ao maior tempo de eluição.

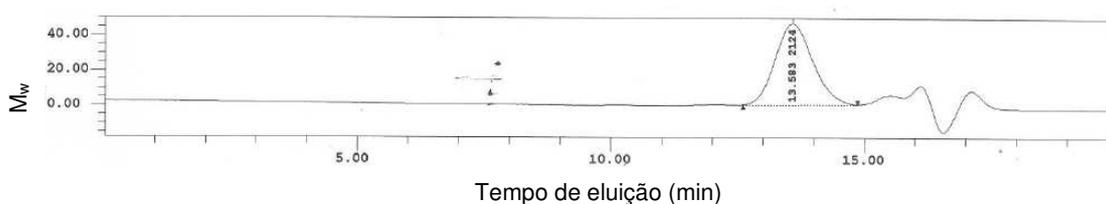


Figura 22 – Cromatograma obtido por GPC para o polioli puro.

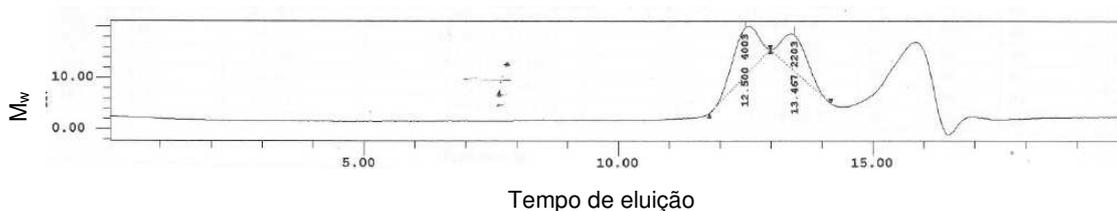


Figura 23 – Cromatograma obtido por GPC para o polioli reciclado na reação 3.1.

Os valores das massas molares média, ponderada e a polidispersidade foram calculados apenas para os picos com maior área no cromatograma dos poliois reciclados.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 4, as alíquotas da Reação 3.1 mostraram valores de massa molar ponderada média dos oligômeros do segundo pico maiores que a massa molar ponderada média do polioli puro e, de acordo com a área correspondente, a quantidade também aumentou ao longo do tempo da reação. Os valores de polidispersidade permaneceram próximos entre as alíquotas, indicando que nesta fração a distribuição de massa molar permaneceu estreita.

Conforme os resultados mostrados na Tabela 4, as alíquotas da Reação 5.1 apresentaram comportamento inverso: os picos com maior área corresponderam àqueles com massa molar ponderada média quase duas vezes maior que o polioli puro. Os valores de polidispersidade calculados também praticamente não variaram entre si, indicando que a distribuição da massa molar dos oligômeros presentes nesta fração também não foi grande.

Uma possível explicação para o aparecimento de pico bimodais nos produtos das reações de glicólise deve-se à ocorrência de recombinação entre os oligômeros por influência da temperatura. De acordo com a estrutura molecular proposta para o polioli puro, que é um polioli poliéter (Figura 24), tem-se grupos hidroxila que podem se recombinar por ação da temperatura e formar oligômeros com massas molares maiores que polioli puro obtidas no GPC.

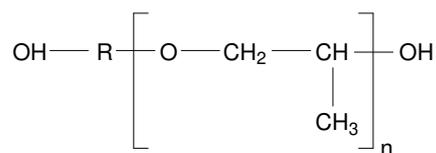


Figura 24 – Estrutura do monômero do poliálcool poliéter.

O poliálcool reciclado nas demais reações feitas a 200 °C também foi analisado por GPC e os cromatogramas obtidos também apresentaram picos bimodais. Os resultados estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados das análises de GPC dos produtos da reação de glicólise.

Descrição da amostra	Mn	MP	Mw	Mz	Polidispersidade (Mw / Mn)	% Área 1º pico	% Área 2º pico
Reação T-1	3653	3650 1801	3757	3870	1.029	64	36
Reação T-2	3871	3828 1880	3964	4061	1.024	52	48
Reação T-3	3872	3828 1857	3987	4120	1.030	58	42
Reação MQ-1	3336	3339 1526	3448	3570	1.034	73	27

Conforme observado anteriormente e mostrado na Tabela 4, a polidispersidade e os valores de massa molar média e ponderada foram calculados apenas para o primeiro oligômero. Nas amostras das Reações T-1, T-2, T-3 e MQ-1 o comportamento foi o mesmo e ambas as faixas de massa molar média estimada compreenderam o valor estimado para o poliálcool puro. A partir disso é possível concluir que na reação de glicólise a cadeia de poliuretano foi quebrada e que oligômeros com massa molar cujo intervalo compreende o poliálcool puro estão sendo liberados no meio reacional.

5.2.2 Infravermelho com Transformada de Fourier

Neste trabalho todas as reações de glicólise tiveram as alíquotas das fases superiores submetidas à análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para caracterização, salientando que o poliol reciclado está sem purificação. O comportamento apresentado entre elas foi semelhante, conseqüentemente, foi selecionado apenas um conjunto de amostra para ser mostrado na discussão dos resultados.

Dessa forma, tem-se o conjunto de espectros das alíquotas da reação 5.1, realizada sob temperatura média de 200 °C. As alíquotas foram coletadas a cada hora da reação, a partir do início chamado t_0 , até 4 horas de reação totalizando 4 amostras. As alíquotas de poliol reciclado foram analisadas sem processo de purificação. O poliol puro utilizado na produção das espumas também foi analisado de forma a servir de base para comparação dos resultados obtidos.

Na Figura 25 está o espectro de FTIR do poliol puro e das alíquotas da primeira reação de glicólise 5.1, realizada a 200 °C.

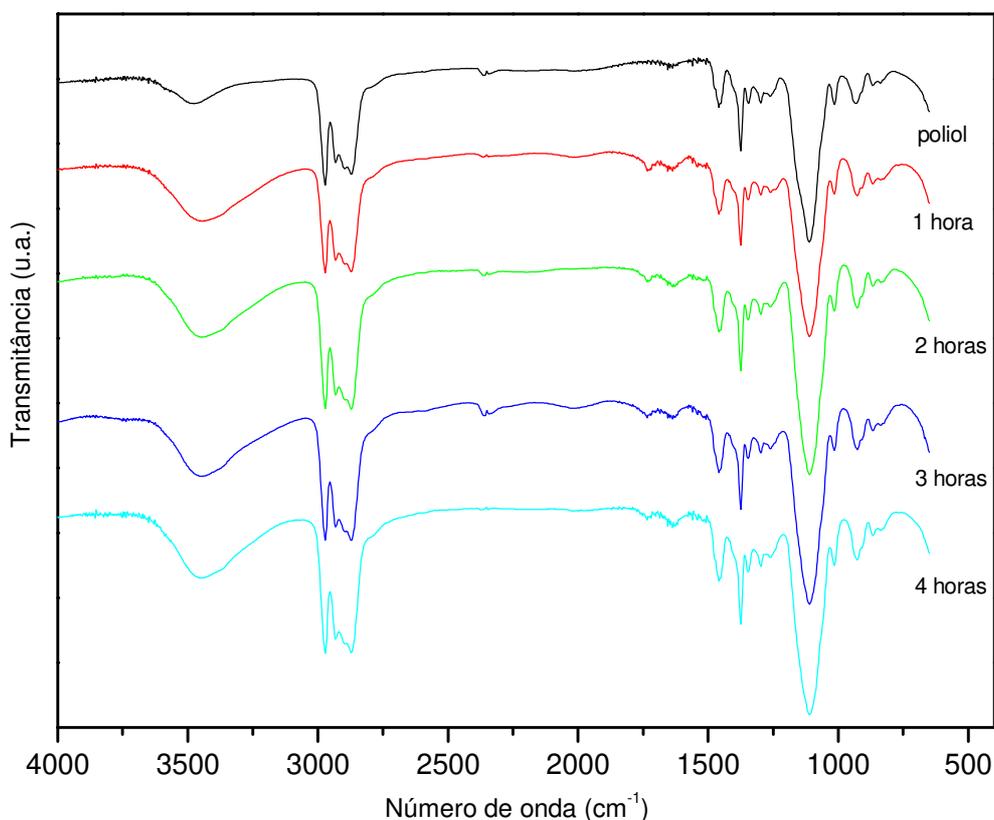


Figura 25 - Espectros de Infravermelho do poliol puro e das alíquotas da reação de glicólise 5.1, obtidos através de janela de KBr.

Nos espectros da Figura 25 observaram-se bandas por volta de 1104 a 1110 cm^{-1} . Estas podem ser atribuídas às ligações (-C-O-C-) do grupo éter alifático presente na cadeia do poliol poliéter puro e também no poliol reciclado liberados durante a reação. Na região de 1350 a 1470 cm^{-1} observaram bandas que podem ser atribuídas às deformações angulares dos grupos metileno existentes na cadeia do poliol. As bandas entre 2970 e 2870 cm^{-1} podem ser relacionadas às vibrações correspondentes ao estiramento das ligações C-H nos carbonos alifáticos da cadeia do poliol [19, 20, 24, 26, 34, 35, 45-47].

No espectro do poliol puro, a banda de absorção na região 3480 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo OH do poliol [19, 20, 24, 26, 28, 29, 32, 34, 35]. Nos espectros das alíquotas, observou-se o deslocamento e alargamento da banda de

absorção para a região entre 3440 e 3430 cm^{-1} . Considerando a presença de contaminantes no polioliol reciclado, é possível atribuir o alargamento à presença de grupos N-H, conforme atribuído nos trabalhos de Molero *et al.* [19, 20, 28, 29, 32]. É possível que o alargamento da banda na região entre 3440 e 3430 cm^{-1} também possa ser atribuído à presença de água no polioliol recuperado.

Na região entre 1750 e 1625 cm^{-1} dos espectros de FTIR da Figura 25, observaram-se bandas de absorção que não estão presentes no espectro do polioliol puro. Essas bandas podem ser atribuídas à contaminação da fase superior obtida na reação de glicólise causada pelos subprodutos da reação. As bandas de estiramento das ligações C=O existentes nos grupos uretano podem ocorrer no intervalo de 1690 a 1749 cm^{-1} , [19, 20, 28, 45, 46] tornando possível propor a atribuição das bandas de absorção por volta de 1736 cm^{-1} aos subprodutos que contenham os grupos uretano (NHCOO), da cadeia da espuma de PU [19].

Esses subprodutos podem ser explicados segundo a reação A mostrada na Figura 20, na qual o segmento correspondente ao polioliol puro é substituído pelo DEG, tendo como produtos o polioliol puro e um fragmento com o segmento contendo o anel aromático e o grupo NHCOO. Além da reação A, também ocorre formação do carbamato através da glicólise na ligação uréia (Reação B, Figura 20), ilustrando a formação do carbamato e amina. O carbamato formado a partir dessas reações é instável à temperatura, decompondo-se e originando CO_2 e aminas aromáticas [19, 20, 28]. Conseqüentemente, considerando que este subproduto esteja presente na fase superior da glicólise, é possível que venha contribuir para o aparecimento de tais bandas de absorção observadas nos espectros das alíquotas da reação de glicólise.

5.2.3 Ressonância Magnética Nuclear

Na espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN), uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequências em uma frequência regida pelas características estruturais da amostra. Isso ocorre sob condições apropriadas em um campo magnético e a absorção é função de determinados núcleos da molécula [47, 60].

Em 1902 o físico Zeeman recebeu o Prêmio Nobel ao descobrir que determinados núcleos de átomos possuíam comportamento diferente quando sujeitos a um forte campo magnético externo [60]. Os efeitos da RMN sobre a matéria foram detectados pela primeira vez em 1945, de forma independente, por Purcell, Torrey e Pound, em Havard, e por Bloch, Hansen e Packard, em Standford. Em 1952, 50 anos após a descoberta de Zeeman, Purcell e Bloch obtiveram o Prêmio Nobel em Física por suas descobertas: colocaram a teoria de Zeeman em prática e construíram o primeiro espectrômetro de RMN [47, 60].

A utilização de RMN em polímeros foi iniciada na década de 1960 com a RMN de próton (^1H). O interesse aumentou nos anos de 1970, devido à aplicação da RMN de carbono 13 (^{13}C), juntamente com a tecnologia da transformada de Fourier. Atualmente, as técnicas avançadas que vêm sendo utilizadas são a RMN em duas dimensões e a RMN multinuclear, sendo que a RMN no estado sólido está em desenvolvimento [58].

Os espectros de ^1H RMN mostrados na Figura 26 foram obtidos a partir da amostra de polioliol recuperado sem purificação na reação de glicólise após 4 horas a 200°C e do polioliol puro. O sinal que aparece por volta de 7.2 ppm nos dois espectros corresponde ao solvente usado na preparação da amostra, o clorofórmio deuterado (CDCl_3).

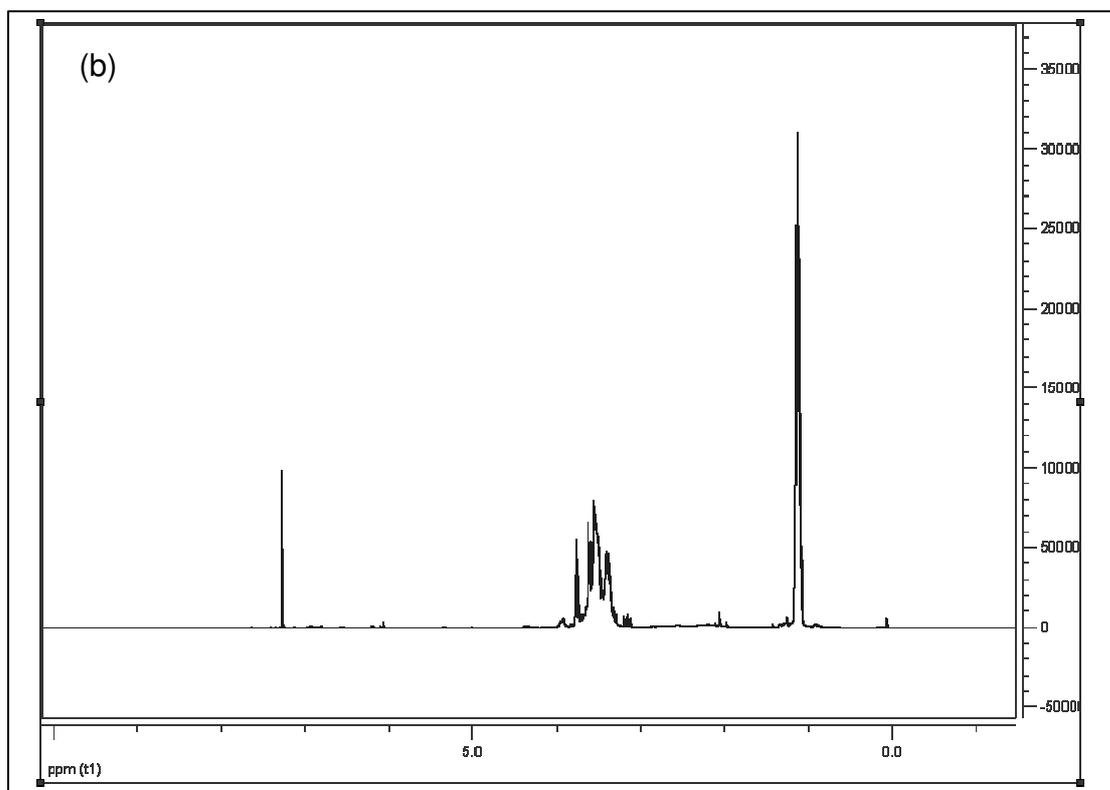
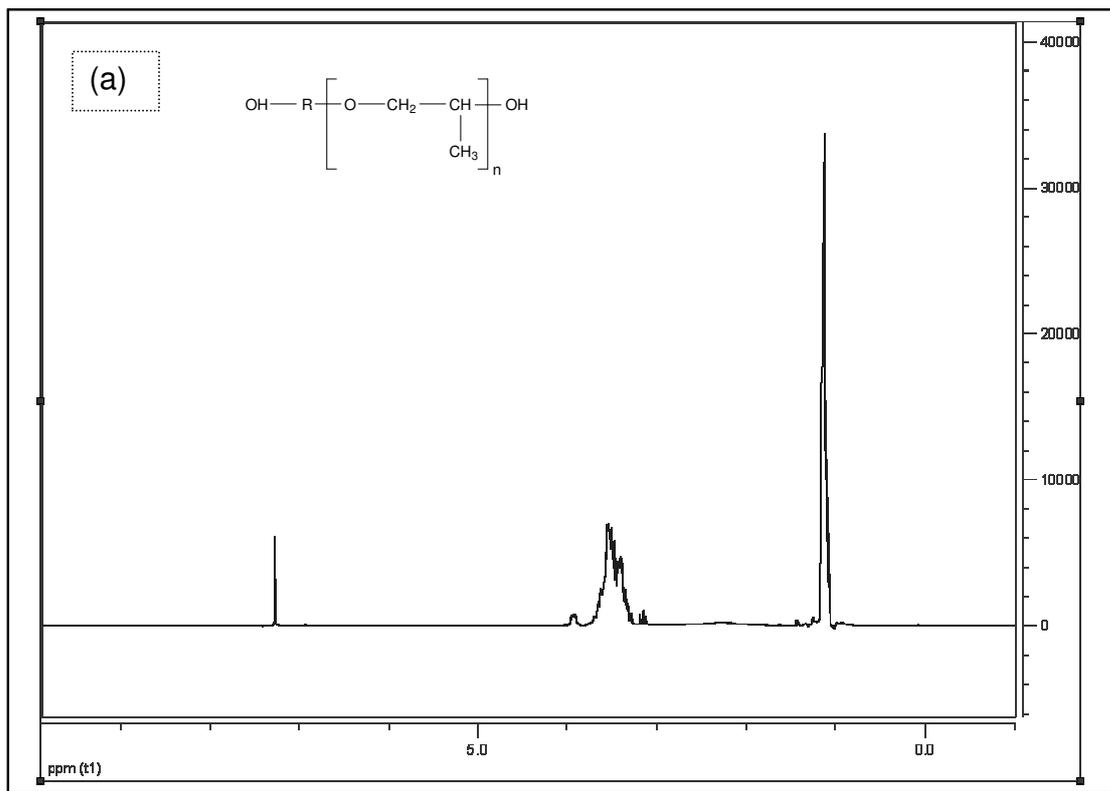


Figura 26 - Espectros de ^1H RMN do poliol puro (a) e recuperado (b).

Em ambos os espectros de ^1H RMN (Figura 26) é possível observar na região próxima a 1.1 ppm o sinal correspondente aos hidrogênios do grupo metila presentes nas estruturas do polioliol poliéter puro e polioliol recuperado. Outra semelhança entre os dois espectros consiste no agrupamento de sinais que aparecem entre 3.2 e 3.8 ppm, aproximadamente, que correspondem aos hidrogênios de grupos $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ligados à cadeia do polioliol. Nesse intervalo também podem estar presentes sinais atribuídos ao hidrogênio $-\text{CH}-\text{O}-$ próximo ao grupo éter do polioliol. [33-36]

Por outro lado, ao observar a região por volta de 2 ppm e o intervalo de 6 a 6,25 ppm no espectro do polioliol reciclado, observam-se sinais que podem ser atribuídos à contaminação. Se considerarmos um dos possíveis sub-produtos formados na reação de glicólise, pode haver contaminação do polioliol recuperado com parte de aminas aromáticas, cujos sinais aparecem entre 3.0 e 5.0 ppm. Porém esses sinais podem sofrer deslocamento para campo mais alto, quando estão na presença de água. Devido ao fato da amostra de polioliol reciclado não ter sido submetida a nenhum processo de purificação, isso torna possível a existência de contaminação e que pode justificar o sinal entre 3.0 e 5.0 ppm. [33-36]

Outro ponto a ser ressaltado é que no espectro do polioliol puro não foi observado nenhum sinal na região de 4.5 a 7.5 ppm correspondente a H ligado ao nitrogênio presente na ligação uretano (RNHCOOR). Dessa forma, a glicólise ocorreu de maneira efetiva na ligação uretano e liberou oligômeros de estrutura semelhante ao polioliol puro. [47]

5.2.4 Titulação Karl-Fisher para determinação do Teor de Umidade

Os resultados da determinação do teor de umidade por Karl Fischer das fases superior, inferior e do polioliol puro estão reunidos na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados de teor de umidade por Karl Fischer

Material	Teor de umidade (%)
Polioliol virgem	Máximo 0,10
Polioliol Recuperado (Fase superior)	0,60
Resíduos (Fase Inferior)	1,98

Em relação ao teor de água encontrado, ambas as fases apresentam quantidade de água maior que o produto virgem. Nos poliolióis usados na formulação de espumas, a quantidade de água presente deve ser considerada uma vez que consiste em uma fonte de hidrogênios que reagem com o isocianato. Essa reação é de extrema importância na fabricação das espumas de PU, uma vez que a difusão de gás carbônico para as bolhas de ar previamente nucleadas é responsável pela expansão da espuma, enquanto a uréia tem contribuição nas propriedades finais da espuma [1, 2, 30]. Os hidrogênios dos grupos uretano e uréia podem reagir com o NCO do isocianato formando ligações cruzadas alofanato e biureto, que ocorrem principalmente na pós-cura das espumas de PU [1].

Considerando-se a utilização do polioliol recuperado na fabricação de uma espuma, a quantidade de água a ser utilizada na formulação deverá ser menor, se comparada à formulação da espuma do protetor auditivo, que está sendo utilizado como referencial para comparação em relação às espumas que serão produzidas com o polioliol reciclado.

5.2.5 Determinação do Índice de Acidez

O índice de acidez expressa a quantidade residual de material ácido no polioliol e é utilizado como um fator de correção no cálculo do número de hidroxilas que estarão disponíveis na reação, conforme a norma ASTM D 4274-88 [39].

O cálculo realizado para determinar o índice de acidez está expresso abaixo, conforme a reação:

$$\text{Índice de acidez (mg KOH/g)} = \frac{V_a \cdot N \cdot F_c \cdot 56,1}{M}$$

Onde:

V_a = Volume de KOH consumido durante a titulação (mL)

N = Normalidade da solução de KOH

F_c = Fator de correção da solução de KOH

M = Massa da amostra (g)

Os resultados da determinação do índice de acidez das fases superior, inferior e do polioliol puro estão reunidos na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados de índice de acidez.

Material	Índice de acidez (mg KOH/g)
Polioliol virgem	Máximo 0,06
Polioliol Recuperado (Fase superior)	0,27
Resíduos (Fase Inferior)	0,55

O índice de acidez do polioliol recuperado apresentou 4,5 vezes a quantidade de residual ácido que o polioliol virgem. Em relação à fase inferior, contendo os subprodutos da reação de glicólise, o índice de acidez mostrou-se cerca de nove

vezes maior. O índice de acidez do polioliol possui influência negativa na reação de formação de cadeia de poliuretano, pois diminui a ação do catalisador [7].

Ao utilizar o polioliol recuperado e a fase inferior obtidas na reação de glicólise na fabricação de uma espuma, os cálculos da nova formulação deverão considerar a quantidade de catalisador maior que a mesma utilizada na espuma de referência. Essa corresponde à espuma do protetor auditivo reciclado neste projeto.

5.3 Preparação de espumas flexíveis utilizando polioliol reciclado

5.3.1 Preparação das espumas

As amostras de espuma foram produzidas através da combinação das matérias-primas usadas na composição original da espuma de PU e as fases obtidas na reação de glicólise, baseando-se nos trabalhos de Benes *et al.* [27] e A Nikje *et al.* [30] que utilizaram a fase superior para produzir espumas flexíveis e a fase inferior para produzir espumas rígidas, sendo essa combinação com polioliol de massa molar menor. Também se levou em consideração o teor de água determinado por Karl Fisher e o índice de acidez nos cálculos e definição das proporções das matérias-primas utilizadas na produção das espumas.

Os valores de massa e porcentagem de cada matéria-prima utilizada com a fase superior, chamada de polioliol recuperado, estão apresentados na Tabela 8. O referencial para a concentração das matérias-primas baseou-se na formulação original dos protetores auditivos cujos resíduos foram reciclados. Essa formulação e espuma serão tratadas como referência na comparação dos produtos obtidos de reação com o polioliol recuperado.

Tabela 8 - Matérias-primas utilizadas nas espumas flexíveis com polioli recuperado

RM	Teste 1		Teste 2		Teste 3		Teste 4	
	massa (g)	%	massa (g)	%	massa (g)	%	massa (g)	%
Poliol Virgem	4,89	43,34	3,77	39,77	4,90	50,56	2,90	25,20
Poliol Rec	2,45	21,68	1,31	13,80	0,51	5,24	2,47	21,42
Surfactante	0,04	0,38	0,37	3,90	0,36	3,71	0,38	3,32
Catalisador	0,38	3,32	0,39	4,14	0,39	4,06	0,41	3,53
TDI	3,53	31,28	3,64	38,40	3,53	36,43	5,36	46,54
TOTAL	11,28	100,00	9,48	100,00	9,69	100,00	11,51	100,00

As amostras de espuma dos testes de 1 a 4 foram preparadas pesando-se a massa de polioli virgem, seguida da pesagem do polioli recuperado, surfactante e catalisador, conforme os valores da Tabela 8. As matérias-primas foram misturadas durante 3 minutos em um agitador mecânico e essa mistura foi chamada de pré-mistura de polioli. Sobre a mesma adicionou-se a massa de TDI, misturou com o auxílio do agitador mecânico por cerca de 1 minuto até iniciar a espumação.

No teste 1, utilizou-se 21,68 % de polioli recuperado e a reação de espumação demorou a acontecer. O produto final apresentou excesso da pré-mistura de polioli. Aparentemente, é possível supor que a quantidade de TDI não foi suficiente para reagir com todo o polioli presente na pré-mistura, somando-se o fato de que o polioli recuperado adicionado nessa pré-mistura apresenta alto teor de água quando comparado ao polioli virgem. Outra hipótese também pode ser aplicada ao fato da quantidade de surfactante e catalisador adicionados ter sido menor que o necessário. Em uma formulação de espuma flexível, o surfactante é responsável por controlar o processo de formação da espuma, especialmente os surfactantes de sílica, que foram utilizados neste trabalho. Este exerce a função importante como emulsificante e estabilizador da espuma e, a exemplo do surfactante de sílica, possui a capacidade de auxiliar na nucleação, estabilizar

as células formadas na espuma em crescimento e promover a abertura das mesmas. Esse tipo de surfactante provoca a diminuição da tensão superficial, permitindo a introdução de ar na mistura e com isso formam-se os núcleos das células da espuma. O aumento da quantidade de surfactante de silicóna na formulação da espuma tem influência direta na diminuição do tamanho das células e no aumento das mesmas em número. Utilizando-se os surfactantes em concentrações adequadas torna-se possível alcançar a estabilidade das células, diminuindo a possibilidade de ocorrer o rompimento das paredes formadas entre elas. Caso o surfactante seja usado em excesso, o sistema será estabilizado demais e isso tende a dificultar a abertura das células, tornando a espuma menos flexível [1,2].

Neste trabalho, utilizou-se catalisador organometálico que é bastante empregado em espumas flexíveis porque possuem forte efeito na reação de polimerização. Em relação à quantidade de catalisador, quando usado em menor quantidade promove diminuição na taxa da reação e, conseqüentemente, o tempo de gelificação aumenta. O tempo de gelificação corresponde ao período no qual a mistura permanece com aparência de gel antes do crescimento das células precursoras da espuma [1,2]. No caso do produto do teste 1, é possível supor que a quantidade de catalisador tenha sido insuficiente.

A reação do teste 2 foi mais rápida a partir da adição e mistura do TDI com a pré-mistura de polioliol. Nessa formulação aumentou-se a quantidade de catalisador para avaliar a influência do tempo de gelificação e de espumação. Aparentemente assemelhou-se à reação da espuma original, ocorrendo de forma rápida e exotérmica, porém a espuma obtida com 13,80 % de polioliol recuperado apresentou-se menos flexível que o produto da formulação de referência.

Considerando a influência do polioliol recuperado, realizou-se o teste 3 com a concentração do polioliol reciclado igual a 5,24 % na composição final. A espuma obtida apresentou-se flexível e com aspecto próximo à espuma original. No teste 4, a quantidade de polioliol recuperado utilizada foi de 21,42 %, sendo bem próxima à concentração no teste 1, porém utilizou-se quantidade maior de TDI com o

objetivo de verificar se a reação seria completa. Após a adição do TDI na pré-mistura de polioliol, a reação do teste 4 foi semelhante às reações dos testes 2 e 3, porém o produto obtido apresentou-se mais flexível e próximo da espuma de referência.

Com relação ao uso da fase inferior obtida na reação de glicólise, anteriormente chamada de resíduos da reação, foram feitas algumas formulações com o intuito de verificar a possibilidade de obter espumas rígidas, conforme previsto no trabalho de H Benes *et al.* [27] Os valores de massa e de porcentagem de cada matéria-prima utilizada com a fase inferior (resíduos) na produção de espumas rígidas estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Matérias-primas utilizadas nas espumas rígidas com a fase inferior (resíduos)

RM	Teste 1		Teste 2		Teste 3		Teste 4	
	Massa (g)	%	Massa (g)	%	Massa (g)	%	Massa (g)	%
Polioliol								
Virgem	2,55	16,36	2,55	17,37				
Polioliol 2*	2,34	14,97	3,27	22,28	2,45	27,72	5,08	44,19
Fase inferior	4,89	31,33	4,89	33,33	2,45	27,72	2,45	21,31
Surfactante	0,10	0,64	0,05	0,35	0,05	0,58	0,05	0,44
Catalisador	0,43	2,75	0,39	2,62	0,39	4,36	0,39	3,35
TDI	5,30	33,95	3,53	24,05	3,50	39,63	3,53	30,71
TOTAL	15,61	100,00	14,68	100,00	8,83	100,00	11,50	100,00

* Polioliol 2 baixa massa molar (PM = 620)

Manteve-se a etapa de preparação da pré-mistura de polióis, fase inferior, surfactante e catalisador, mantendo o tempo de agitação de 3 minutos com uso de agitador mecânico. No passo seguinte adicionou-se a quantidade de TDI e observou-se a ocorrência da reação de espumação.

No primeiro teste considerou-se o uso de 31,33 % de fase inferior e 33,95 % de TDI. O resultado foi uma reação de espumação rápida e exotérmica. Formou-se uma fase rígida no centro do recipiente usado e ao redor restou excesso de pré-mistura de polioliol sem reagir. No segundo teste ocorreu o mesmo.

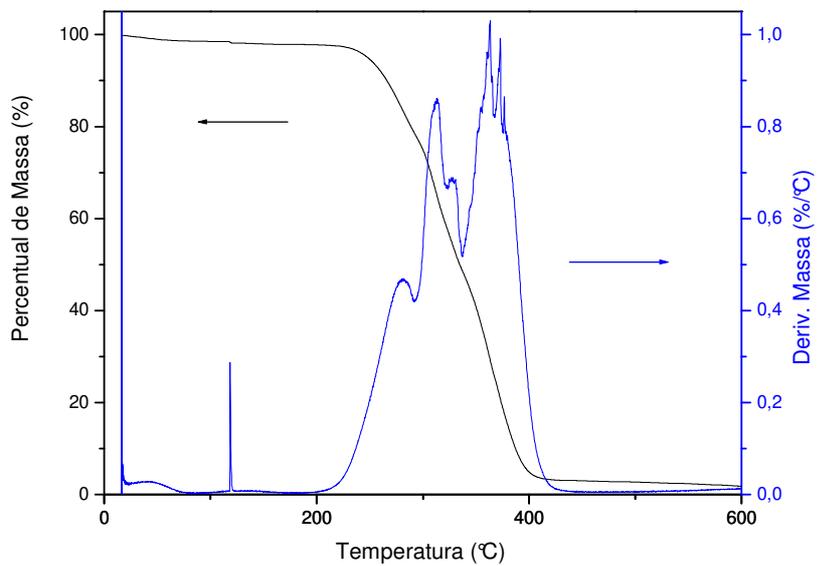
Nos testes 3 e 4, eliminou-se o polioliol virgem e as reações foram feitas apenas com o polioliol de menor massa molar (polioliol 2). Na reação do teste 3, utilizou-se a proporção de 1:1 de polioliol 2 e fase inferior. O resultado foi uma reação rápida, bastante exotérmica e com fase rígida em maior quantidade obtida no final da reação. No teste 4 não se observou diferença considerável. Dessa forma, não foi possível obter espuma utilizando a fase inferior da reação de glicólise.

5.3.2 Caracterização das espumas flexíveis

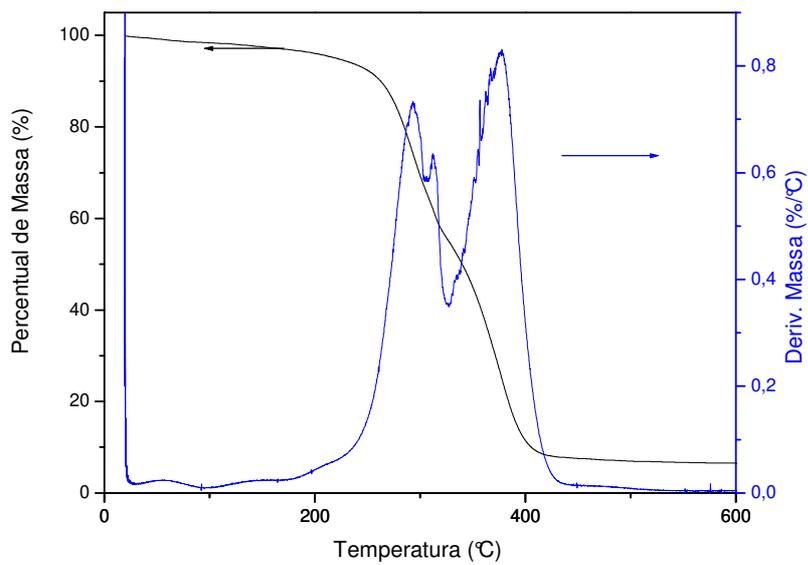
5.3.2.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo a uma temperatura constante. Os efeitos do aquecimento até a decomposição em materiais poliméricos variam muito com a natureza química dos polímeros. Quando aquecidos em atmosfera inerte, estes podem sofrer cisão de cadeia, reticulação ou carbonização. [58].

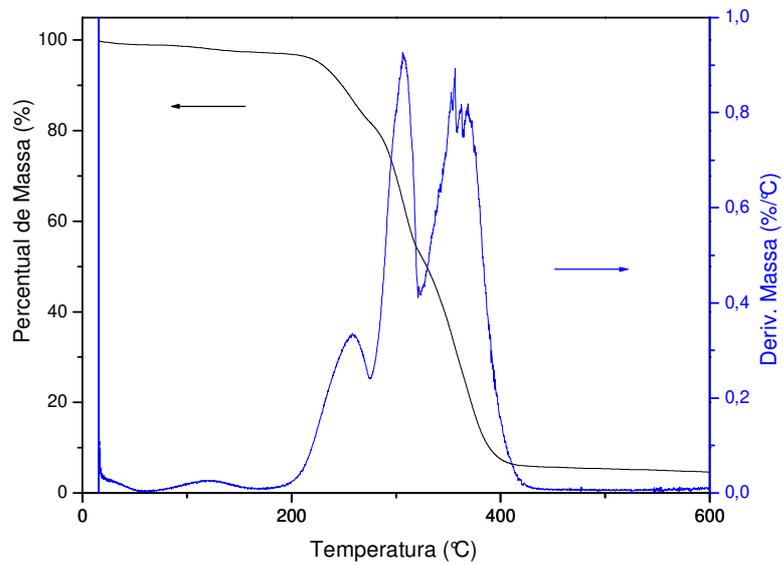
Na Figura 27 encontram-se as curvas termogravimétricas e a primeira derivada das amostras de espumas produzidas com polioliol recuperado e com polioliol puro, realizadas sob atmosfera de N₂. A amostra sintetizada com polioliol puro foi chamada de original e compreende a mesma formulação da espuma do protetor auditivo reciclada neste trabalho.



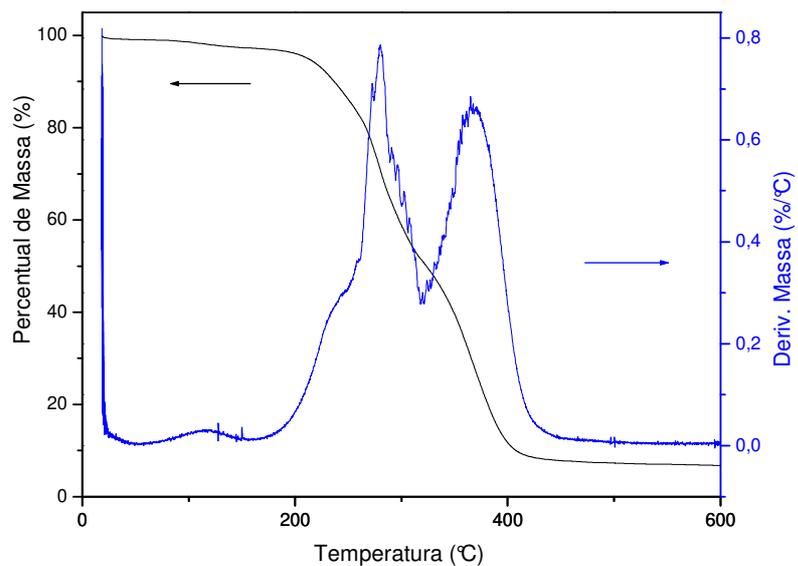
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 27 – Curvas termogravimétricas e diferenciais referentes às espumas de poliuretano na composição original com polioliol puro (A) e as espumas feitas com polioliol reciclado: teste 2 (B), teste 3 (C) e teste 4 (D). As análises foram feitas sob atmosfera inerte de nitrogênio, taxa de aquecimento de 20°C/min e variação de 25 a 600°C.

Na Tabela 10 estão apresentadas as temperaturas e as porcentagens de perda de massa para cada processo de termodegradação por espuma.

Tabela 10 – Temperatura e variação de massa para os processos térmicos observados para as espumas sintetizadas com polioliol puro e polioliol recuperado.

Espuma	1ª. Etapa		2ª. Etapa		3ª. Etapa		% Resíduos
	Faixa Temperatura (°C)	% Perda de massa	Faixa Temperatura (°C)	% Perda de massa	Faixa Temperatura (°C)	% Perda de massa	
Original	188 - 292	19,5	292 - 342	30	342 - 433	45	0,2
Teste 2	196 - 308	30	308 - 333	11,5	333 - 450	47	3,5
Teste 3	171 - 279	15	279 - 329	30	329 - 442	46	1,4
Teste 4	175 - 250	2,4	250 - 317	46	317 - 462	43	4,3

De acordo com a Figura 27, nota-se que as espumas apresentaram o mesmo perfil de decomposição até aproximadamente 150 °C e, a partir desta temperatura, os perfis de decomposição apresentaram diferenciações. Conforme os dados relacionados na Tabela 10, a espuma original apresentou a primeira perda de massa entre 188 e 292 °C, com 19,5 % de perda de massa, enquanto a segunda perda de massa ocorreu entre 292 e 342 °C, com 30 % de perda de massa. A terceira perda de massa ocorreu no intervalo de 342 a 433 °C e apresentou 45 % de perda de massa. Entre as espumas produzidas com polioliol reciclado, a que apresentou intervalos de temperatura e de porcentagem de perda de massa mais próxima da espuma original foi a espuma correspondente ao teste 3. A primeira perda de massa ocorreu no intervalo de 171 a 279 °C, com 15 % de perda de massa. A segunda perda ocorreu entre 279 e 329 com 30 % de perda de massa, enquanto que a terceira perda ocorreu entre 329 e 442 °C com perda de massa igual a 46 %.

Em relação à espuma do teste 2, a primeira perda de massa ocorreu em intervalo de temperatura maior e com maior percentual de perda de massa. A segunda perda também ocorreu em intervalo de temperatura maior, porém o percentual de perda de massa foi menor que a espuma original. Quanto à terceira

perda de massa, esta ocorreu em intervalo de temperatura similar e com porcentual de perda de massa um pouco maior que o verificado para a espuma original.

A espuma correspondente ao teste 4 apresentou três etapas de perda de massa, as quais ocorreram em intervalos de temperatura menores que os mesmos observados para a espuma original. Considerando a observação feita por Lefebvre *et al* [43, 44] e a formulação da espuma, o aumento da quantidade de TDI usada na espuma do teste 4 foi maior do que o das espumas original e dos testes 2 e 3. Isso pode ter contribuído para que o intervalo de temperatura e as perdas de massa se apresentassem diferentes das demais espumas. [28, 43,44].

Os poliuretanos são conhecidos como materiais relativamente instáveis à temperatura, apresentando início da degradação entre 120 e 200 °C. Essa variação é fortemente influenciada pelas características físicas do PU tais como ligações cruzadas, ligações hidrogênio e estrutura cristalina [6, 28, 40, 41, 61].

Entre os grupos presentes na estrutura do PU, os alofanatos e os biuretos, os quais são formados entre as ligações uretano e uréia com grupos isocianatos presentes na estrutura do PU, são menos estáveis e, geralmente, decompõem primeiro e a degradação térmica desses grupos pode ocorrer entre 170 e 180 °C [28, 41, 42]. As ligações uretano e uréia podem sofrer degradação térmica por volta de 270 °C, seguidas pelos grupos isocianatos [41].

No trabalho de Ravey e Pearce [41], os autores observaram que a degradação de espumas de PU com toluenodisocianato (TDI) e poliálcool poliéter ocorreu por volta de 200 °C. Os autores estudaram a decomposição térmica de espumas por meio de pirólise acoplada à cromatografia gasosa, CG-MS, análise térmica e análise elementar. A proposta dos autores para a decomposição é a de que ocorre a dissociação do isocianato e álcool e a formação de uma amina primária e olefina nos pontos de quebra da cadeia de PU nas ligações poliuréia. As reações estão representadas na Figura 28. Lefebvre *et al*. [43,44] verificaram que a decomposição térmica do PU com TDI, poliálcool poliéter e diferentes concentrações de água, surfactante e catalisador apresentaram degradação

térmica a partir de 250 °C. A degradação térmica dos grupos uretano ocorre de forma randômica na estrutura do polímero e pode ser representado pelas seguintes reações: despolimerização e dissociação [41, 62].

Na despolimerização, é possível propor que a reação ocorre nos precursores do grupo uretano, os quais são o polioli e o isocianato. Essa reação também pode ocorrer nos grupos uréia formados ao longo da cadeia de PU. Os produtos resultantes são o isocianato e uma amina aromática (tolueno diamina, TDA), conforme mostrado nas reações E e F abaixo.

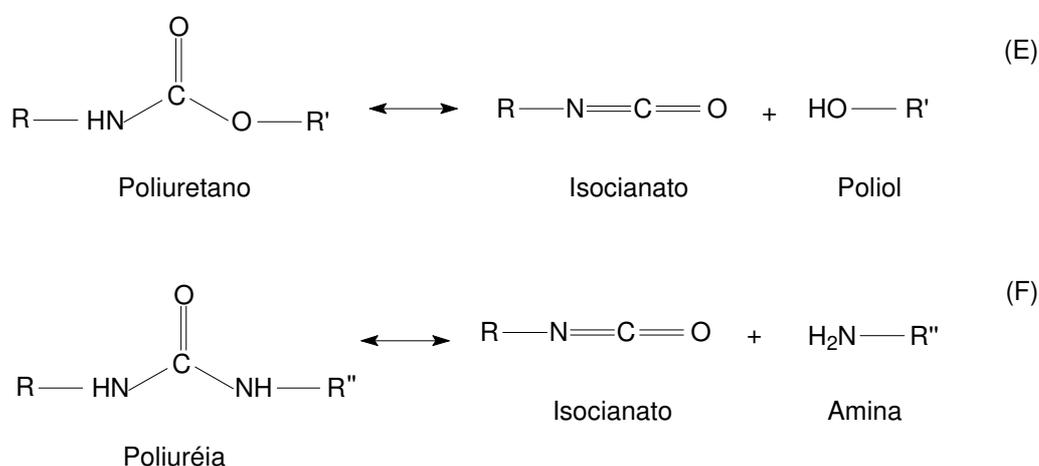


Figura 28 – Reações de decomposição térmica do uretano e uréia na cadeia de PU [28].

Na dissociação, a decomposição térmica do grupo uretano na região próxima ao anel formado leva à formação de uma amina aromática (TDA), dióxido de carbono e polioli modificado, no qual se verifica uma insaturação no lugar do grupo hidroxila, conforme representado na reação da Figura 29.

Tabela 11 – Picos de temperatura de perda de massa para os processos térmicos observados para as espumas sintetizadas com polioliol puro e polioliol recuperado.

	1 ^a . Etapa	2 ^a . Etapa	3 ^a . Etapa
Espuma	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)
Original	281	311	362
Teste 2	293	312	377
Teste 3	259	307	355
Teste 4	239	280	368

Considerando uma das informações mostradas em uma curva da primeira derivada da termogravimetria, esta nos permite verificar em qual temperatura a taxa de variação de massa é máxima (T_{pico}) e onde a curva sofreu inflexão. Observando as curvas apresentadas na Figura 27 e os valores de temperatura da Tabela 11, as espumas originais e a correspondente ao teste 2 apresentaram temperatura T_{pico} próximas, embora tenham apresentado as curvas de degradação termogravimétrica com porcentagens de perda de massa diferentes nas primeira e segunda etapa, conforme mostrado anteriormente.

Comparando-se a espuma original e a correspondente ao teste 3, as temperaturas T_{pico} da espuma 3 são inferiores às aquelas apresentadas na curva da espuma original. Entretanto as porcentagens de perda de massa são próximas. Devido às sutilezas das curvas de termogravimetria serem enfatizadas pelas curvas de primeira derivada, estas, de maneira geral, podem servir como características para um material. No entanto, dois materiais podem apresentar eventos térmicos na mesma faixa de temperatura, o que não permite distingui-los, diferentemente do que ocorre com uma técnica espectroscópica, por exemplo [58].

A espuma do teste 4 apresentou três etapas de perda de massa e valores máximos de temperatura, determinados através da primeira derivada, maiores que aqueles determinados para a espuma original. Provavelmente isso ocorreu pelo

aumento da quantidade de TDI adicionada na produção da espuma 4, uma vez que o TDI apresenta maior estabilidade à temperatura [28, 43, 44].

5.3.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura

Os eventos térmicos, que geram modificações em curvas de DSC, podem ser basicamente transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e são observadas como picos. Como exemplo de eventos endotérmicos que podem ocorrer em amostras de polímeros é possível citar: fusão, vaporização de água, aditivos, produtos voláteis da reação ou decomposição, dessorção e reação de oxi-redução. Eventos exotérmicos observados em polímeros podem ser: cristalização, reações de polimerização, cura, degradação oxidativa, adsorção e outros [58].

A transição vítrea (T_g) é aquela na qual se inicia o movimento de segmentos de cadeia polimérica. A passagem do estado vítreo para o estado mais flexível é uma transição de segunda ordem. Trata-se de um processo que é acompanhado de variação de capacidade calorífica da amostra, que se manifesta como variação da linha de base da curva de DSC [58].

As normas ASTM E 1356 [64] e ASTM D 3418 [65] descrevem os procedimentos para a determinação da T_g por DSC ou DTA. A Figura 30 apresenta uma forma utilizada para interpretar uma curva de DSC. Os pontos “a” e “e” correspondem ao início e ao fim do evento de variação do calor específico da amostra. Entretanto, a faixa de temperatura que caracteriza a transição vítrea de um polímero está contida entre os pontos “b” (*onset* início extrapolado) e “d” (*endset* final extrapolado). Quando apenas uma temperatura é citada como T_g , em geral se refere ao ponto “c” ($1/2 \Delta C_p$) [58].

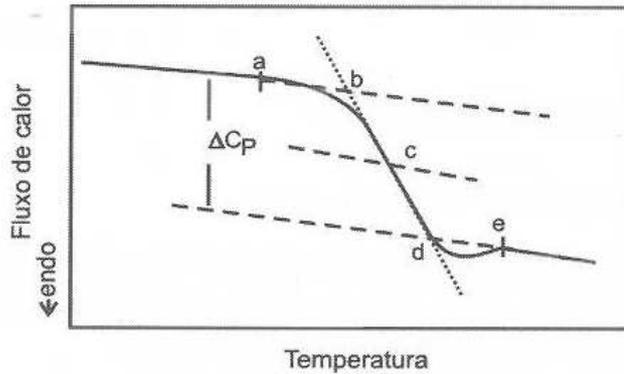


Figura 30 – Determinação da temperatura de transição vítrea [58].

Na Figura 31 estão as curvas de DSC das espumas produzidas com polioli puro e reciclado. As curvas das amostras da apresentam perfis semelhantes, contendo apenas uma transição, a qual corresponde à transição vítrea, localizada em uma faixa ampla de temperatura para todas as espumas analisadas.

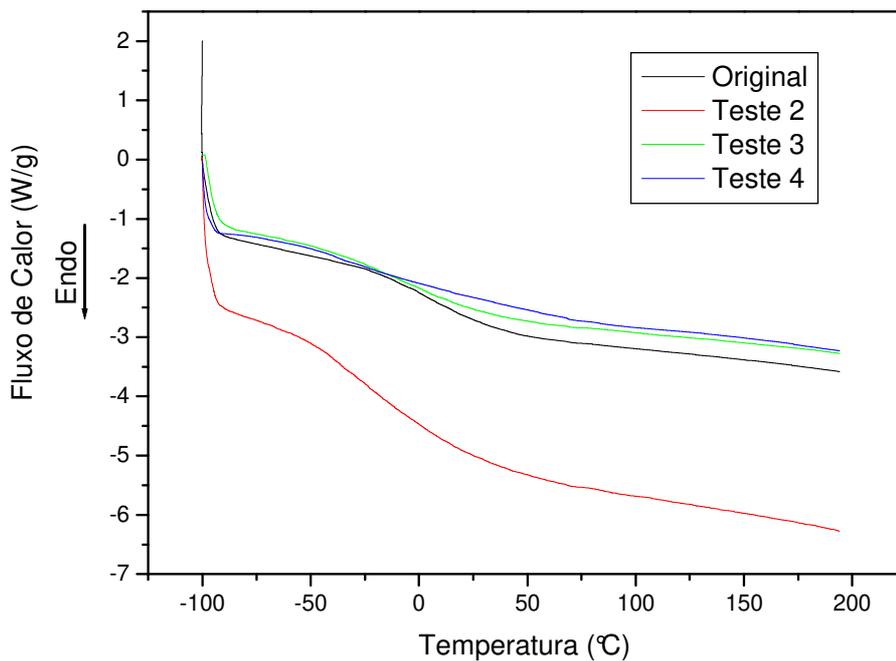


Figura 31 – Curvas de DSC normalizadas das espumas formuladas com polioli puro e polioli reciclado, obtidas sob atmosfera inerte de nitrogênio, a partir do segundo aquecimento de -100 a 200°C e taxa de 20°C/min.

Na Tabela 12 estão apresentadas as temperaturas de transição vítrea (T_g), a largura da transição vítrea (ΔL) e a variação da capacidade calorífica na transição vítrea (ΔC_p) para as espumas formuladas com polioliol puro e reciclado.

Tabela 12 – Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL) e variação da capacidade calorífica.

Espuma	T_g (°C)	ΔL (°C)	ΔC_p (J.g⁻¹.K⁻¹)	% em massa de polioliol recuperado
Original	7	59	0,24	0
Teste 2	-19	78	0,26	13,80
Teste 3	-3	75	0,25	5,42
Teste 4	-8	119	0,33	21,24

A largura da transição vítrea é correspondente ao intervalo entre o início e o final da transição vítrea, expresso em °C. A largura da transição vítrea está associada à largura do espectro de relaxação do material, a qual depende da estrutura química e da presença de microambientes. Como exemplo, segmentos de cadeias próximos a nós de uma rede ou interface amorfo-cristalina sofrem relaxações similares aos segmentos distantes dos nós ou na região amorfa, porém os tempos de relaxação são diferentes. É possível que ocorram diferentes modos de relaxação para os mesmos segmentos de cadeia situados em regiões ou microambientes. Quanto mais larga a transição, maior a heterogeneidade do material em termos de microambientes [66].

A partir do ΔL calculado para as espumas, observa-se que existe uma variação muito grande considerando-se a espuma com formulação original, que apresentou ΔL igual a 59 °C, seguida pelas espumas com 13,80 e 5,42 % de polioliol reciclado e ΔL igual a 78 e 75 °C, respectivamente; além da espuma com 21,42 % de polioliol reciclado e ΔL igual a 119 °C. Essa variação de ΔL indica a heterogeneidade ao nível molecular, sendo que a espuma original, se comparada

às demais, possui maior homogeneidade estrutural. Sendo assim, a espuma do teste 4 apresentou maior ΔL , sugerindo que a heterogeneidade em microambientes é maior nessa espuma em relação às demais, a qual possui 21,42 % de polioliol reciclado e maior quantidade de TDI. A espuma original apresentou o menor ΔL , indicando que a heterogeneidade é menor. As espumas dos testes 2 e 3 apresentaram valores de ΔL próximos, sugerindo semelhança entre os microambientes desses materiais.

De acordo com os valores de T_g calculados para as amostras de espuma, verificou-se que houve diminuição nos valores conforme se aumentou a quantidade de polioliol reciclado adicionado na formulação das espumas, em relação à formulação da espuma original. No polioliol reciclado foi determinado alto valor de umidade em relação ao polioliol puro e, por esse motivo, uma quantidade adicional de água não foi considerada na formulação das espumas com polioliol reciclado, como geralmente ocorre na formulação de espumas flexíveis que usam água como agente espumante. Se considerarmos a reação entre a água e o isocianato durante a formação da espuma, tem-se a formação de grupos uréia, responsáveis pelos segmentos rígidos da cadeia de poliuretano. Esses segmentos atuam como nós entre os segmentos flexíveis formados pelos polióis, que podem apresentar maior ou menor mobilidade. Isso vai depender da densidade de nós existentes na cadeia: se a densidade for alta, a mobilidade dos segmentos flexíveis será menor, e terão como consequência valores de T_g maiores. Isso pode explicar porque a espuma original apresentou maior T_g que aquelas formuladas com polioliol reciclado.

Em homopolímeros, a variação da capacidade calorífica (ΔC_p) na região da transição vítrea representa a soma das contribuições de capacidade calorífica dos grupos químicos, os quais compõem a unidade repetitiva, e está associada à diferença de mobilidade da cadeia polimérica antes e depois da transição vítrea. Conforme a amostra é aquecida, a cadeia polimérica adquire mobilidade, ou seja, o número de graus de liberdade aumenta, proporcionando o aumento da capacidade calorífica [66]. Comparando-se a variação da capacidade calorífica calculada para as espumas, a original apresentou menor valor, indicando que segmentos oriundos do polioliol possuem menor mobilidade, devido à maior

reticulação cadeia polimérica. Entre as espumas dos testes 2, 3 e 4, o aumento da quantidade de polioli reciclado promoveu maior mobilidade dos segmentos de polioli, diminuiu a reticulação e, conseqüentemente, aumentou os valores de ΔC_p .

5.3.2.3 Análise Dinâmico Mecânica

Durante a análise dinâmico-mecânica, a amostra é submetida a uma deformação ou tensão oscilatória, normalmente senoidal, medindo-se a força ou tensão resultante [58, 67]. Quando uma tensão senoidal é aplicada a um sólido perfeitamente elástico, a deformação ocorre exatamente em fase com a tensão aplicada. Entretanto, quando alguma relaxação molecular ocorre na mesma faixa de frequência da tensão aplicada, o material responde de uma maneira visco-elástica e a resposta da deformação aparece defasada em relação à tensão [58, 66, 67]. Essa diferença é o resultado da relaxação da cadeia polimérica, ou de segmentos dela, que ocorre às custas da energia mecânica fornecida [58]. Assim, é conveniente descrever o comportamento mecânico através de uma componente de deformação completamente elástica e uma completamente viscosa.

A componente do módulo de armazenamento E' é definida como sendo a razão entre a amplitude da componente de tensão em fase com a deformação e a amplitude da deformação. É uma medida da energia mecânica armazenada pela amostra na forma de energia elástica. A componente de perda E'' é definida como a razão entre a amplitude da componente fora de fase com a deformação pela amplitude da deformação. O módulo de energia E'' mede a energia dissipada pelo material na forma de calor durante o ciclo de deformação. A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (normalmente dissipada na forma de calor) e a energia máxima estocada por ciclo é dito amortecimento, atrito interno ou tangente de perda total. Dessa forma, o fator de perda pode ser definido pela razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento, $\tan \delta = E'' / E'$ [58,67].

Nas espumas, as propriedades mecânicas dependem principalmente de duas características: a morfologia das células (tamanho da célula, célula aberta, célula fechada) e a estrutura química das paredes das células, que determina a micromorfologia da espuma. Há a dificuldade de separar os efeitos dessas características sobre a propriedade mecânicas das espumas. Nas amostras de espumas submetidas à análise DMA neste trabalho não foi considerada a fração de vazios, correspondente às células na espuma, que é característica nas espumas de PU. Dessa forma a análise quantitativa na região vítrea torna-se comprometida, uma vez que durante a análise pode ocorrer ruptura de paredes entre as células e isso pode refletir em variação na tensão do material. Por outro lado, a análise em faixas de temperatura na qual as transições ocorrem não sofre qualquer prejuízo [66]. As curvas de E' pela Temperatura $^{\circ}\text{C}$ das espumas estudadas neste trabalho estão apresentadas na Figura 32.

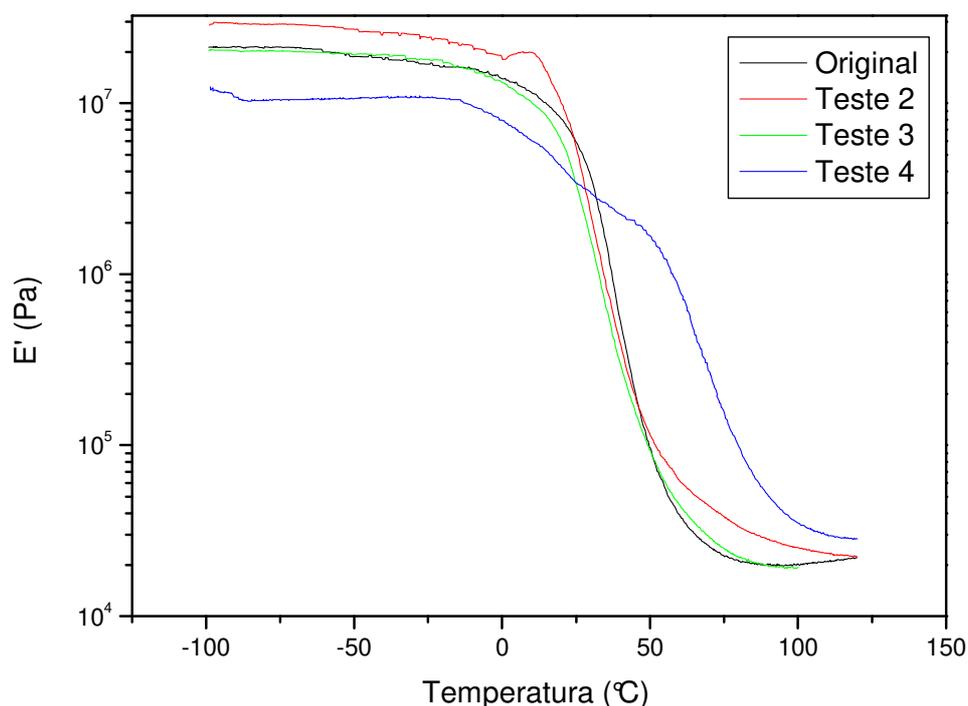


Figura 32– E' x Temperatura para as espumas original, teste 2, teste 3 e teste 4.

Na espuma original, é possível verificar que ocorre uma mudança de módulo sutil por volta de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e outra queda mais pronunciada em $12\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na espuma do teste 2, ocorrem 3 quedas: $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $21\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Na espuma do teste 3 ocorreu uma queda pronunciada em $6\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que na espuma do teste 4 ocorreram quedas em $-88\text{ }^{\circ}\text{C}$, $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $56\text{ }^{\circ}\text{C}$. Portanto, de acordo com os resultados obtidos na Figura 32 acima, é possível verificar que as espumas dos testes 2 e 4 apresentam comportamento bastante distinto das espumas original e a correspondente ao teste 3.

As curvas de E'' pela Temperatura $^{\circ}\text{C}$ das espumas deste trabalho estão apresentadas na Figura 33.

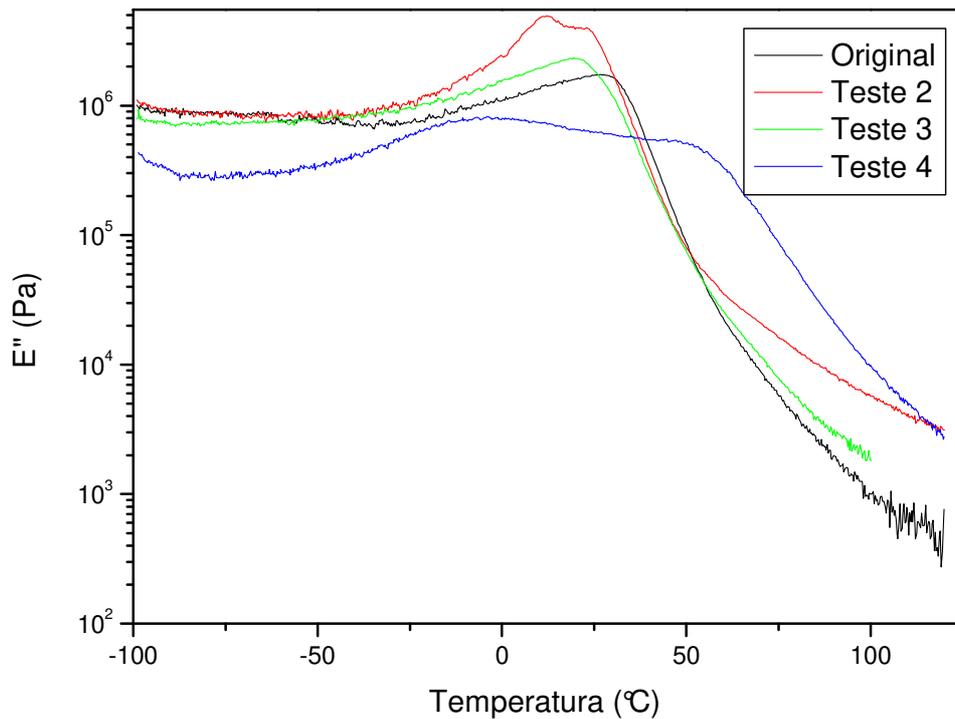


Figura 33 – E'' x Temperatura para as espumas original, teste 2, teste 3 e teste 4.

Conforme mostrado nas curvas, a espuma original e a espuma do teste 3 apresentaram comportamentos similares, apresentando ambas apenas um pico

em uma faixa de temperatura relativamente estreita. As espumas correspondentes aos testes 2 e 4 apresentaram comportamentos bastante distintos. A espuma 2 apresentou um pico com máxima de aproximadamente 10 °C, seguido por outro menos intenso com máximo em torno de 20 °C, porém a largura da transição vítrea foi menor, se comparada à transição observada para a espuma do teste 4, a qual também apresentou dois picos com máximos a -10 °C e 50 °C em um intervalo de temperatura superior.

A Figura 34 mostra as curvas de $\tan \delta$ pela Temperatura das espumas feitas com polioli puro e polioli reciclado.

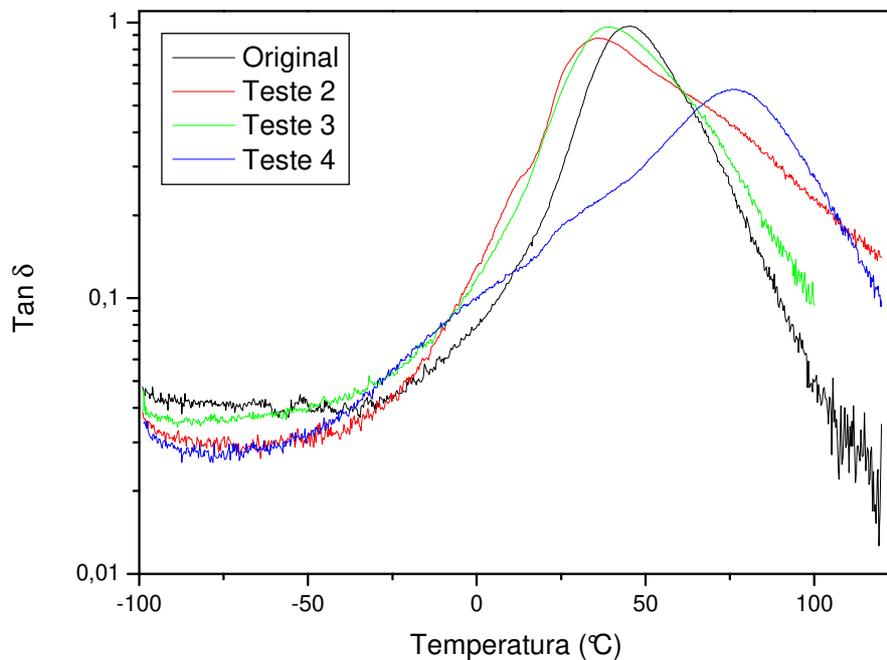


Figura 34 – Curvas de $\tan \delta$ em função da Temperatura para as espumas original, teste 2, teste 3 e teste 4.

Conforme mostrado pelas curvas de $\tan \delta$ pela Temperatura (Figura 34), as espumas original e do teste 3 apresentaram apenas uma temperatura de transição vítrea e com largura próximas, iguais a 146 e 148 °C respectivamente. A espuma referente do teste 2 apresentou duas transições e com faixa de temperatura igual

a 157 °C, sendo superior às espumas original e do teste 3. A espuma do teste 4 apresentou 3 transições vítreas e com faixa de variação mais larga, igual a 171 °C.

É possível atribuir a temperatura de transição vítrea aos segmentos flexíveis dos polióis presentes nas espumas. No trabalho de P. Alves *et al.* [68] os autores atribuíram os picos máximos de relaxação verificados nas curvas de $\tan \delta$ pela Temperatura aos segmentos flexíveis com transição do estado vítreo para o viscoelástico nos poliuretanos, conforme publicado em trabalhos de outros autores [69 – 71].

Na Tabela 13 estão relacionadas as temperaturas correspondentes ao máximo dos picos das curvas de E'' pela Temperatura e $\tan \delta$ pela Temperatura. Também estão mostradas as temperaturas determinadas por DSC.

Tabela 13 – Temperaturas correspondentes às transições determinadas por DMA e DSC.

Espuma	E'' (°C)	$\tan \delta$ (°C)	DSC (°C)
Original	25	48	7
Teste 2	14 ; 23	12 ; 35	-19
Teste 3	21	39	-3
Teste 4	-20 ; 50	10 ; 25 ; 75	-8

Comparando os resultados obtidos no DSC, a transição vítrea das espumas obtidas com polioli reciclado foi menor que a transição vítrea da espuma feita com polioli puro. Esse fato pode indicar que existe menor grau de heterogeneidade na espuma produzida com polioli puro, se comparada àquelas produzidas com polioli reciclado. Dessa forma, conforme discutido anteriormente, considerando-se a mobilidade atribuída aos segmentos flexíveis advindos do polioli por entre os nós rígidos, formados pelas ligações uréia presentes nas cadeias das espumas de poliuretano, quanto maior o número de segmentos rígidos na cadeia do polímero, menor será a mobilidade dos segmentos flexíveis e, conseqüentemente, maior será a temperatura de transição vítrea do material em questão.

5.3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das técnicas mais antigas e mais amplamente empregadas na análise de superfícies. Devido ao fato da MEV fornecer uma imagem tridimensional, a análise da morfologia da amostra é muito melhorada. O microscópio eletrônico de varredura forma a imagem através de uma varredura da sonda de elétrons focados através da amostra de interesse [59].

Na Figura 35 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV para as espumas de poliuretana produzidas com poliól virgem e com mistura de poliól reciclado.

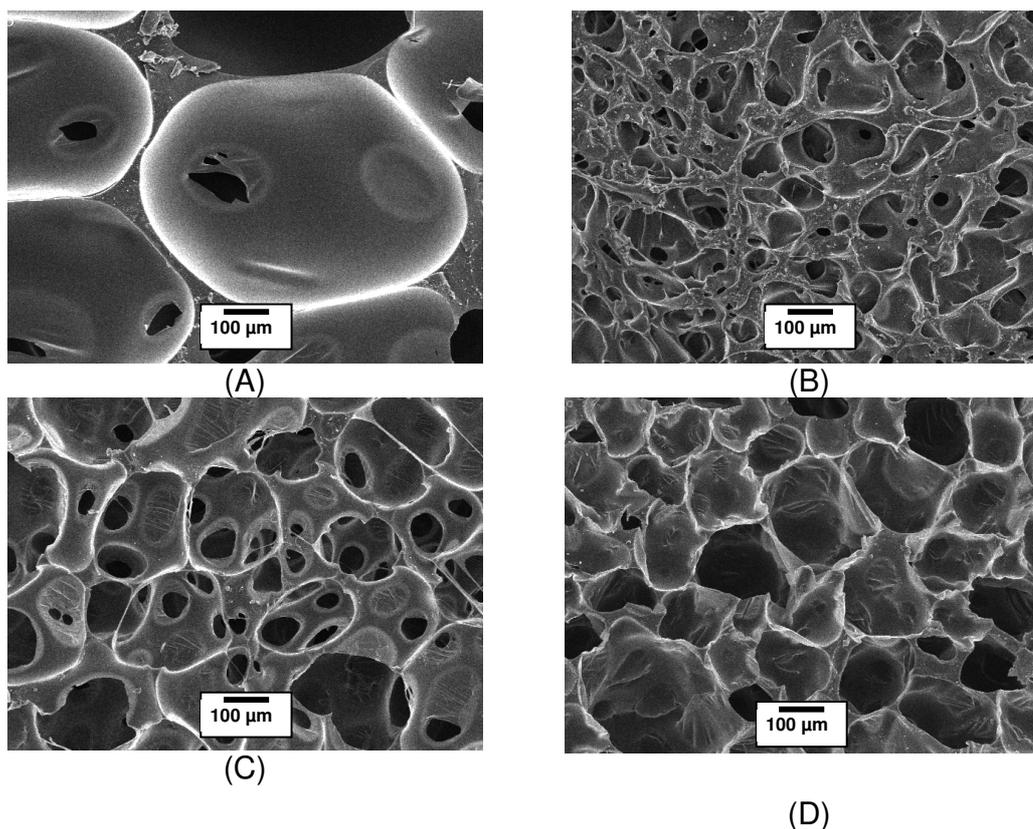


Figura 35 – Micrografias eletrônicas de varredura das espumas obtidas a partir dos polióis puro (A), e reciclado nas concentrações de (B) 13,80 % (teste 2); (C) 5,24 % (teste 3) e (D) 21,42 % (teste 4), com aumento de 100 vezes.

Observando a estrutura celular das espumas da Figura 35, é possível identificar regiões mais finas do contorno das paredes celulares, denominadas lamelas, e outras mais espessas, denominadas bordas de Plateau. A expansão das células da espuma faz com que elas se comprimam, ocasionando a distorção do formato esférico para o formato de um poliedro. À medida que as células em crescimento se comprimem, a massa poliédrica é redistribuída entre os interstícios do poliedro e a superfície da bolha. Com o aumento do volume das células, ocorre a diminuição da espessura das lamelas celulares e a massa polimérica é drenada em direção às bordas de Plateau [2]. A Figura 36 abaixo mostra uma representação gráfica das lamelas e das bordas de Plateau semelhantes àquelas observadas nas micrografias das espumas na Figura 35.

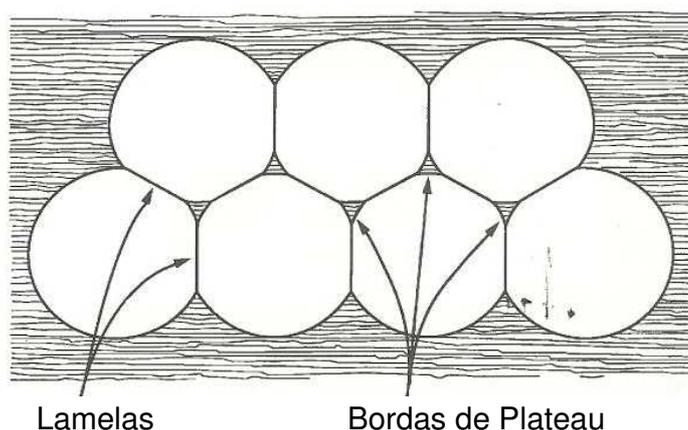


Figura 36 – Representação das lamelas e das bordas de Plateau presentes na estrutura das paredes celulares das espumas [2].

A micrografia da Figura 35 (A) corresponde à espuma de PU com a formulação original, produzido com 100% de polioliol puro. Nota-se que as células obtidas possuem tamanho maior que as demais espumas obtidas através da mistura de polioliol puro com reciclado. As paredes das células apresentaram-se bem definidas e interconectadas por fase sólida, constituindo células fechadas intactas, que foram formadas durante a reação devido à liberação de CO_2 proveniente da reação da água com o isocianato. As células fechadas podem

aprisionar o gás formado e difundido através das mesmas durante a reação de espumação. Em virtude da espuma com a formulação original não ter passado pelo processo de esmagamento mecânico, como costumeiramente acontece no processo de fabricação de espumas de alta resiliência, é possível observar grande número de células ainda fechadas. Entretanto, observa-se que há alguns pontos nos quais a parede da célula foi rompida, revelando a cadeia tridimensional de PU.

As espumas de PU são formadas por aglomerados tridimensionais de bolhas de gás, separadas por paredes finas. Nas espumas flexíveis de células abertas, existem áreas vazias chamadas de janelas, as quais formam espaços preenchidos pelas bolhas de gás que expandiram durante a formação da espuma. As paredes finas das células correspondem à parte polimérica da espuma que contém segmentos flexíveis (ligações uretano) e rígidos (ligações uréia) da espuma. Na composição da espuma é essencial que se utilize o surfactante, o qual terá a função de controlar o processo de formação da espuma e estabilizar as paredes das células [1, 2, 9], conforme descrito anteriormente, mantendo a estabilidade da cadeia tridimensional da espuma de PU.

A micrografia representada na Figura 35 (B), correspondente à espuma obtida com 13,80% de polioliol, apresentou tamanho de células menor do que o das demais espumas produzidas com 5,24 % e 21,42 % de polioliol reciclado, representadas pelas micrografias (C) e (D), respectivamente. Na Figura 35 (B), as células apresentam pontos de coalescência (quebra) das paredes, indicando pontos de instabilidade provavelmente conferidos pela quantidade insuficiente de surfactante para a proporção de polioliol reciclado em relação ao polioliol puro utilizado na formulação, que foi de aproximadamente 1:3 (m/m), respectivamente, correspondendo a 13,80% de polioliol reciclado.

Em relação à espuma do teste 3, a micrografia está mostrada na Figura 35 (C). A distribuição do tamanho das células mostra células abertas e com pontos ainda contendo células fechadas. A micrografia também mostra a cadeia tridimensional, conforme observado na espuma com formulação original. As paredes das células estão bem definidas e não são observados pontos de

coalescência. Nessa espuma, a proporção de polioli reciclado em relação ao polioli puro foi de aproximadamente 1:10, correspondendo a 5,24 % de polioli reciclado na formulação.

Na Figura 35 (D), as células possuem tamanho distribuído, porém as paredes apresentam-se mais espessas. Isso pode ser atribuído à quantidade maior de TDI presente nessa formulação, a qual absorveu 21,42 % de polioli reciclado, sendo quase 1:1 a proporção de polioli reciclado e polioli puro. A quantidade maior de TDI presente na espuma contribuiu para o aumento no número de segmentos rígidos de uréia na cadeia polimérica do PU, fato que pode ser responsável pelo aumento da espessura das paredes das células. Nessa espuma também se observam pontos de ruptura das paredes, fato este que também pode ser atribuído à maior quantidade de TDI na formulação do teste 4, se comparado às espumas produzidas nos testes 2 e 3 [1].

Capítulo 6

CONCLUSÃO

6. Conclusão

Neste trabalho, foi possível efetuar a reciclagem dos resíduos de espuma de poliuretano do protetor auditivo, utilizando-se a reação de glicólise em duas fases, tendo dietilenoglicol como solvente e dietanolamina como catalisador. Em relação aos parâmetros da reação considerados, a temperatura de reação exerceu influência na glicólise. Isso foi mostrado através dos resultados das reações feitas entre 160 e 210 °C. Considerando a quantidade de polioliol reciclado obtido, nas reações com temperatura média igual de 200 °C o rendimento foi maior e alcançou 21 %.

Foi possível incorporar 5,24; 13,80; 21,42 e 21,67 % de polioliol recuperado na composição de espumas flexíveis, em relação à porcentagem das matérias-primas originais usadas na formulação da espuma dos protetores auditivos (espuma de referência). Em relação ao aproveitamento da fase inferior (resíduos da reação de glicólise) na produção de espumas rígidas, conforme previsto na literatura, não se obteve grande êxito.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS

7. Referências

- [1] W Vilar, “Química e Tecnologia dos Poliuretanos”, Vilar Consultoria, 3a. Edição, Rio de Janeiro, 2002.
- [2] R Herrington, L. Nafziger, K Hock, R Moore, F Casati, W Lidy, “Flexible Polyurethane Foams”, R Herrington and K Hock ed., 2a. Edição, Dow Chemical Company Editor, Midland, 1997.
- [3] P Ardaud, E Charrière-Perroud, C Varron, in “Waterborne & Solvent Based Surface Coating Resins and their Applications”, P. Thomas ed., London, 1998, Capítulo 1.
- [4] K C Frisch, D Klempner, G Prentice, “Recycling of Polyurethanes – Advances in Plastics Recycling”, Volume 1, Technomic Publishing Company, Lancaster, 1999.
- [5] M F M Pacheco, O Bianchi, R Riorio, A Zattera, M Zeni, M Giovanela, J S Crespo, Journal of Elastomerics and Plastics, 41 (2009) 323-338.
- [6] G Woods, in “Flexible Polyurethane Foams – Chemistry and Technology”, Applied Science Publishers, London, 1982.
- [7] G Oertel, in “Polyurethane Handbook”, Hanser Publisher, Germany, 1985.
- [8] J Lefebvre, B Bastin, M Le Bras, S Duquesne, R Paleja, R Delobel, Polymer Degradation and Stability, 88 (2005) 28-34.
- [9] L M Sato, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- [10] M A de Sino, Revista Polímero Moderno, Edição nº 361, Novembro 2004.
- [11] M A de Sino, Revista Polímero Moderno, Edição nº 419, Setembro 2009.
- [12] R J Ehrig, “Plastics Recycling – Products and Process”, Hanser Publishers, Munich, 1992.
- [13] F Pilati, M Toselli, in “Handbook of Plastics Recycling”, F La Mantia ed., Rappra Technology, Shawbury, 2002, Capítulo 10.
- [14] S Rosa, C G F Guedes, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 13 (2003) 64-71.
- [15] W Farrissey, J Fosnaugh, in “Flexible Polyurethane Foams”, R Herrington and K Hock ed., 2a. Edição, Dow Chemical Company, Midland, 1997, Capítulo 14.
- [16] www.usinaverde.com.br. Acessado em 29/01/2010.

- [17] K M Zia, H N Bhatti, I A Bhatti; *Reactive & Functional Polymers* 67 (2007) 675 – 692.
- [18] M M A Nikje, M Haghshenas, A B Garmarudi; *Polymer Plastics Technology and Engineering* 45 (2006) 569 – 573.
- [19] C Molero, A de Lucas, J F Rodríguez; *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 221 – 228.
- [20] C Molero, A de Lucas, J F Rodríguez; *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 894 – 901.
- [21] J Braslaw, J Gerlock; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Development*, 23 (1984) 552 – 557.
- [22] M Modesti, F Simioni, R Munari, N Baldoin; *Reactive and Functional Polymers*, 26 (1995) 157 – 165.
- [23] M Modesti, F Simioni; *Polymer Engineering and Science*, 36 (1996) 2173 – 2178.
- [24] C-H Wu, C-Y Chang, J-K Li, *Polymer Degradation and Stability* 75 (2002) 413-421.
- [25] M M A Nikje, M Haghshenas, A B Garmarudi; *Polymer Bulletin* 56 (2006) 257 – 265.
- [26] J Wang, D Chen; *Journal Polymer Environmental* 14 (2006) 191 – 194.
- [27] H Benes, J Rösner, P Holler, H Synková, J Kotek, Z Horák; *Polymers for Advanced Technologies* 18 (2007) 149 – 156.
- [28] C Molero, A de Lucas, J F Rodríguez; *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 353 – 361.
- [29] C Molero, A de Lucas, F Romero, J F Rodríguez; *Journal of Applied Polymer Science* 109 (2008) 617 – 626.
- [30] A Nikje, M Mohammad, M Haghshenas, A B Garmarudi; *Polymer Plastics Technology and Engineering* 46 (2007) 265 – 271.
- [31] Y Zhang, Z Xia, H Huang, H Chen; *Polymer Testing* 28 (2009) 264 – 269.
- [32] C Molero, A de Lucas, J F Rodríguez; *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 533 – 539.
- [33] K Troev, G Grancharov, R Tsevi, A Tsekova; *Polymer* 41 (2000) 7017 – 7022.

- [34] M M A Nikje, M Nikrah; Polymer Bulletin 58 (2007) 411 – 423.
- [35] M M A Nikje, M Nikrah, M Haghshenas; Polymer Bulletin 59 (2007) 91 – 104.
- [36] M M A Nikje, M Nikrah, F H A Mohammadi; Journal Cellular Plastics 44 (2008) 367 – 379.
- [37] C Molero, A de Lucas, J F Rodríguez; Solvent Extraction and Ion Exchange 24 (2006) 719 – 730.
- [38] Standard Test Method for Water in Volatile Solvents (Karl Fischer Reagent Titration Method), American Society for Test Methods ASTM D 1364-02, 2002.
- [39] Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Number of Polyols, American Society for Test Methods ASTM D 4274-88, 1990.
- [40] K Pielichowski, K Kulesza, E M Pearce. Journal Applied Polymer Science 88 (2003) 2319 – 2330.
- [41] M Ravey, E M Pearce; Journal Applied Polymer Science 63 (1997) 47 – 74.
- [42] I N Bakirova, V I Vluev, I G Demchenko, L A Zenitova; Journal Polymer Science A 44:6 (2002) 615 – 622.
- [43] J Lefebvre, B Bastin, M le Bras, S Duquesne, R Paleja, R Delobel; Polymer Degradation and Stability 88 (2005) 28 – 34.
- [44] J Lefebvre, S Duquesne, V Mamleev, M le Bras, R Delobel; Polymer Advanced Technology 14 (2003) 796 – 801.
- [45] L J Bellamy, “The Infrared Spectra of Complex Molecules”, John Wiley & Sons Inc, New York, 1958.
- [46] K Nakanishi, P H Solomon; “Infrared Absorption Spectroscopy”, 2^a Edição, Holden-Day Inc., San Francisco, 1977.
- [47] R M Silverstein, F X Webster, “Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos”, 6^a. Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2000.
- [48] M Modesti; in “ Advances in urethane science and technology”, Volume 13, Technomic Publishing Co., Lancaster, 1996, 237 – 288.

- [49] A de Lucas, P Cañizares, A Pérez, M J Gómez, J F Rodríguez; *Organic Process Research and Development* 3 (1999) 166 – 171.
- [50] G Wegener, M Brandt, L Duda, J Hofman, B Kleszczewski, D Koch, R-J Kumpf, H Orzesek, H-G Pirkl, C Six, C Steinlein, M Weisbeck; *Applied Catalysis A: General* 221: 1-2 (2001) 303-335
- [51] M Pérez-Collado, C Molero, F Larrondo, P Sánchez, L Rodríguez, J F Rodríguez; *Reactive and Functional Polymers* 64:3 (2005) 139 – 150.
- [52] A de Lucas, P Cañizares, J F Rodríguez, I Gracia; *Chemical Engineering Journal* 66 (1997) 137 – 147.
- [53] A de Lucas, P Cañizares, J F Rodríguez, A Nuñez; *Solvent Extraction and Ion Exchange* 14 (1996) 141 – 159.
- [54] A de Lucas, P Cañizares, J F Rodríguez; *Separation Science and Technology* 30: 6 (1995) 949 – 961.
- [55] A de Lucas, J L Valverde, A Pérez; *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales* 90 (1996) 189 – 192.
- [56] J P Cosman, P D Bettge, R J Elwell, R A Plepys; WO Patent 01/14456, Dow Chemical Company, 2001.
- [57] A D Dhale, L K Myrant, S P Chopade, J E Jackson, D J Miller; *Chemical Engineering Sciences* 59 (2004) 2281 – 2890.
- [58] S. C. Canevarolo Jr, “Técnicas de Caracterização de Polímeros”, Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2004.
- [59] L.H. Sperling, in “Introduction to Physical Polymer Science”, 3a. Edição, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- [60] Roger S. Macomber, in “A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy”, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
- [61] J H Saunders, K C Frisch; in “Polyurethane Chemistry and Technology, Part I, Chemistry of High Polymers”, Interscience Publisher, New York, 1963.
- [62] E F Cassassa, *Journal Polymer Science* 4 (1949) 405 – 408.
- [63] E Dominguez-Rosado, J J Liggat, C E Snape, B Eling, J Pichtel; *Polymer Degradation and Stability* 78 (2002) 1 – 5.

- [64] Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry, American Society for Test Methods ASTM E 1356, 2008.
- [65] Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, American Society for Test Methods ASTM D 3418, 2008.
- [66] V Serves, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- [67] E A Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, Volume 1, New York, 1981.
- [68] P Alves, J F J Coelho, J Haack, A Rota, A Bruinink, M H Gil; European Journal 45 (2009) 1412 – 1419.
- [69] E G Bajsic, I Smit, M Leskovac; Journal Applied Science 104 (2007) 3980 – 3985.
- [70] P Potschke, K Wallheinke, H Fritsche, H Stutz, Journal Applied Science 64 (1997) 749 – 762.
- [71] C J Paul, M R G Nair, Polymer Engineering Science, 38 (1998) 440 – 451.