



Produção de espuma rígida de poliuretano para isolamento térmico a partir da adição de polioli reciclado

Vanda Patricia Filinkoski¹

¹Engenharia Química/Universidade de Caxias do Sul (van2402@hotmail.com)

Resumo

Este trabalho apresenta o estudo da reciclagem química através da glicólise de resíduos industriais de espumas rígidas de poliuretano oriundas de isolamento térmico de caminhões frigoríficos visando o aproveitamento deste material na produção de novas espumas rígidas para fins de isolamento térmico e a adição parcial de polioli reciclado, produto da reação de glicólise, à formulação sem afetar de forma negativa as propriedades da espuma. As propriedades mecânicas das espumas rígidas de PU foram analisadas através de ensaios de resistência à tração e compressão. Suas propriedades físicas foram analisadas através da condutividade térmica e estabilidade dimensional. As dimensões e dispersões das células das espumas rígidas de PU foram analisadas através da microscopia ótica. Os resultados encontrados para as amostras que tiveram adição de polioli reciclado foram comparados com o resultado encontrado para a amostra que possui somente polioli virgem. Para todas as condições analisadas as formulações com adição de polioli reciclado tiveram resultados superiores ao da formulação virgem sendo que as formulações 30, 50 e 70, que possuem, respectivamente, 30%, 50% e 70% de polioli reciclado foram as que obtiveram melhor desempenho nos ensaios, enfatizando que formulações com proporção superior a 70% não são indicadas, pois apresentam contração no produto final.

Palavras-chave: Poliuretano. Espuma rígida. Reciclagem química. Isolamento térmico. Polioli reciclado.

Área Temática: Resíduos Sólidos.

Production of rigid polyurethane foam for thermal insulation from the addition of recycled polyol

Abstract

This paper presents the study of chemical recycling through glycolysis for industrial residue of rigid polyurethane foam derived from thermal insulation of refrigerated trucks aiming to employ this material in new rigid foam production for thermal insulation and partial addition of recycled polyol, a product of glycolysis reaction, to the formulation, without affecting foam properties negatively. Its mechanical properties have been analyzed through tensile strength and compressive strength tests. Its physical properties have been analyzed through thermal conductivity and dimensional stability. Cell dimension and dispersion have been analyzed through optical microscopy. The results for the samples that have recycled polyol addition have been compared to the results found in the sample which has virgin polyol only. For all examined conditions, formulations with recycled polyol addition had higher results than virgin formulation, and the 30, 50 and 70 formulations, which contain 30%, 40% and 70% recycled polyol were those that had best test performance, emphasizing that formulations with higher proportion than 70% are not indicated, since they present contraction in the final product.

Key words: Polyurethane. Rigid foam. Chemical recycling. Thermal insulation. Recycled polyol.

Theme Area: Solid waste.



1. Introdução

Um dos principais problemas que afetam a qualidade de vida nos grandes centros urbanos é o volume de resíduos gerados diariamente. A preocupação com o meio ambiente faz com que cada vez mais o setor industrial busque alternativas através de ferramentas, como a norma International Organization for Standardization (ISO) 14000, para promover o desenvolvimento sustentável, remodelando seu processo produtivo. O desenvolvimento de novos materiais pode ajudar neste processo através de alternativas de produtos com maior valor agregado. Neste foco, encontram-se as pesquisas e desenvolvimentos de produtos tendo como matéria-prima o poliuretano reciclado, visando diminuir esses resíduos em aterros, ajudando as empresas a fazerem a destinação correta e principalmente proporcionando benefícios ambientais e econômicos. Destaca-se o avanço dos poliois com bases diferentes da petroquímica, por questões de menor preço, aliado ao fato de se tratar de matéria-prima oriunda de fonte renovável, associado a um aprimoramento na tecnologia de produção. A reciclagem do poliuretano (PU) pode acontecer através da reciclagem mecânica, onde os resíduos são micronizados e depois prensados; ou química, onde os resíduos sofrem uma reação de glicólise.

2. Materiais e Métodos

Os resíduos de espumas rígidas de PU oriundas de isolante térmico em caminhões frigoríficos foram fornecidos pela empresa Furgões Cascavel Furgovel, situada em Caxias do Sul, RS, as quais apresentaram densidade na faixa de 35 kg/m³ a 50 kg/m³, bem como os glicóis cedidos pela empresa Ecopol Reciclagem de Polímeros Ltda., situada em Farroupilha, RS. Neste estudo foram utilizadas formulações de polioli virgem e de polioli virgem com adição de PU reciclado para a confecção dos blocos.

Formulação de Polioli Virgem

A formulação de polioli virgem foi preparada adicionando-se em um recipiente de 500 mL uma determinada quantidade de massa de polioli do tipo poliéter, surfactante Polisiloxano poliéter modificado, catalisador N,N-dimethylcyclohexylamine e agente de expansão HCFC 141 b. Estes componentes foram misturados até obtenção de fase homogênea.

Formulação de Polioli Reciclado

A formulação de polioli reciclado foi preparada adicionando-se em um recipiente de 500 mL uma determinada quantidade de massa de polioli virgem, polioli reciclado, surfactante Polisiloxano poliéter modificado, catalisador N,N-dimethylcyclohexylamine e agente de expansão HCFC 141 b. Estes componentes foram misturados até obtenção de fase homogênea. Foram preparadas nove formulações de polioli reciclado sendo que as formulações 8 e 8A diferem na proporção de polioli virgem utilizado, sendo que na formulação 8 utiliza-se apenas o óleo de mamona número 1 e glicerina bruta. A Tabela 1 mostra a composição das formulações.

Tabela 1 – Composição das formulações com polioli virgem e reciclado

Componente	1 (g)	2 (g)	3 (g)	4 (g)	5 (g)	6 (g)	7 (g)	8 (g)	8A (g)
Polioli virgem	90	80	70	50	40	30	10	20	20
Polioli reciclado	10	20	30	50	60	70	90	80	80
Surfactante	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Catalisador	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Agente de expansão	32	32	32	32	32	32	32	32	32

Fonte: autor



Identificação das Amostras de Poliuretano Virgem e Reciclado

Amostras com formulação de polioliol virgem foram identificadas como 0 (virgem) e as amostras com a adição de polioliol virgem e reciclado em diferentes proporções foram confeccionados e identificadas de acordo com a quantidade de polioliol reciclado adicionado. Destas formulações foram separadas aleatoriamente para os ensaios as amostras 0 (virgem), 30, 50, 70 e 80.

Métodos de caracterização

Densidade

As amostras 0 (virgem), 30, 50, 70 e 80 foram medidas e pesadas de acordo com a norma ISO 845:2006 a fim de se determinar a densidade aparente, expressa em kg/m^3 .

Índice de Hidroxilas (IOH)

Os valores de índice de hidroxila dos poliois reciclado, virgem e dos formulados foram obtidos através de titulação. Inicialmente preparou-se a mistura acidulante, dentro de um Erlenmeyer, onde foram adicionados 100 mL de piridina e 7,5 mL de anidrido acético. Em um balão de fundo redondo de 250 mL foram pesados aproximadamente 0,1 g de amostra e adicionados 10 mL da mistura acilante. Ao balão foi adaptado um condensador e a solução foi mantida sob aquecimento por 30 minutos. Após, o aquecimento foi interrompido. Após atingir a temperatura ambiente, adicionou-se aproximadamente 10 mL de água. À solução adicionou-se 3 gotas de solução etanólica de fenoftaleína e esta foi titulada com solução 1 mol/L de NaOH. Paralelamente, foi realizado um ensaio em branco.

Condutividade térmica

Para a realização do teste de condutividade térmica para determinação do fator k, corpos de prova de dimensões 200 x 200 x 25 mm foram previamente condicionados durante 24 horas a $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $55 \pm 5\%$. O teste foi realizado de acordo com a norma NBR MB – 3431:1991.

Ensaio de Resistência à Compressão

A resistência à compressão foi determinada conforme a norma NBR 8910:2003.

Ensaio de Resistência à Tração

Foram preparados corpos de prova com dimensões de 150 x 30 x 10 mm. Para este ensaio foi realizada uma adaptação da norma ISO 1926:2005, quanto as dimensões do corpo de prova que foram reduzidos em função das garras utilizadas no ensaio. Foi utilizado a máquina universal de ensaios EMIC DL 3000, programa de controle Tesc versão 3.01 e célula de carga com capacidade de 100 kgf, velocidade de 50 mm/min.

Estabilidade Dimensional

A estabilidade dimensional das amostras com dimensões de 100 x 100 x 50 mm foi determinada conforme a norma ASTM D2126:2009, foram utilizados a estufa Erzinger e balança Denver Instrument APX-200.

Microscopia Ótica

A análise de microscopia ótica foi realizada em estereomicroscópio Aigo Digital Microscope – GES USB, com aumento de 60 vezes, do Laboratório de Cerâmica da Universidade de Caxias do Sul conforme Método Interno.



3. Resultados e Discussão

Índice de Hidroxilas (IOH)

A Tabela 2 apresenta os valores de IOH encontrados para o polioli reciclado, para o polioli virgem e para as formulações 0 (virgem), 30, 50, 70 e 80 utilizadas na produção das amostras. Nesta análise as formulações possuem além do polioli virgem e reciclado, o surfactante, o catalisador e o agente de expansão, não tendo sido adicionado o MDI. O IOH do polioli virgem, Voramer Polioli 2551, informado pelo fabricante é de 370 mg NaOH/g amostra.

Tabela 2 – Análise do Índice de Hidroxilas (IOH) das amostras

Amostra	IOH (mg NaOH/g amostra)
Polioli Reciclado	327,27 ± 63,5
Polioli Virgem	285,71 ± 31,4
M0 (Virgem)	290,91 ± 39,5
M30	290,20 ± 57,0
M50	296,30 ± 20,7
M70	301,89 ± 55,4
M80	354,10 ± 35,2

Fonte: o autor

Observa-se que o IOH encontrado para o polioli reciclado foi menor que o IOH informado pelo fornecedor para o polioli virgem utilizado na formulação. Entretanto, o IOH encontrado para o polioli virgem através da titulação foi abaixo do valor informado pelo fornecedor. O IOH da mistura M30 é próximo ao IOH encontrado para a mistura M0 (virgem). Este índice aumenta gradativamente conforme aumenta a proporção de polioli reciclado presente na formulação, sendo que para a mistura 80 o IOH chega a 354,10 mg NaOH/g de amostra, o que indica maior conversão dos grupos uréia em compostos com terminações amina.

Características da espuma comercial

As propriedades da espuma comercial formulada com polioli virgem segundo Vilar (2011) apresentam valores típicos de densidade entre 30-50 kg/m³, condutividade térmica entre 18-23 mW/mK, resistência à compressão de 200 kPa e resistência à tração de 350 kPa.

Densidade

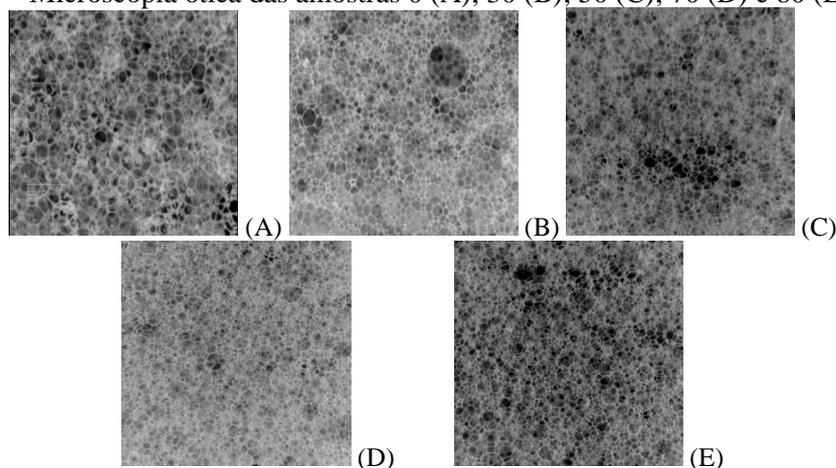
As densidades encontradas variaram entre 43 kg/m³ a 44 kg/m³ mesmo o cálculo tendo sido realizado para a obtenção de uma densidade teórica na ordem de 45 kg/m³. Esta diferença pode ser justificada pela provável alteração de viscosidade do material, bem como pela temperatura dos substratos, visto que a injeção ocorreu em dias distintos. Essa variação também pode ser atribuída ao fato de a injeção do material ter sido manual, a qual favorece que se tenha perdas de material durante o processo. O ensaio de densidade não foi sensível para identificar variações entre as amostras, porém estas apresentaram valores similares a espuma rígida comercial, segundo Vilar (2011).

Microscopia Ótica

A Figura 1 mostra as imagens das amostras 0 (A); 30 (B); 50 (C); 70 (D) e 80 (E).



Figura 1 – Microscopia ótica das amostras 0 (A); 30 (B); 50 (C); 70 (D) e 80 (E)

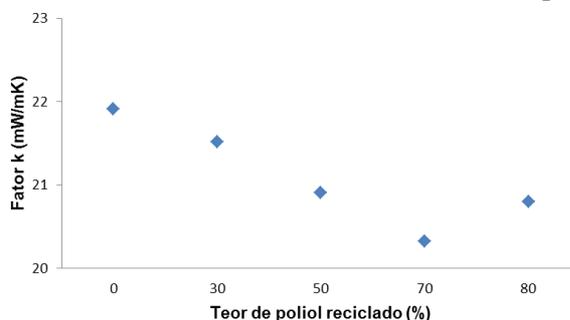


Para isolamento térmico as amostras devem possuir células fechadas, que tem a função de garantir a expansão e conferir propriedades de isolamento (GRIJÓ, 2004; ORTEL, 1994). As amostras apresentaram as características das espumas rígidas de PU para isolamento térmico. Pode-se observar que na amostra 0 (virgem), as células são maiores e a estrutura celular é mais homogênea quanto a distribuição do tamanho celular. As amostras 30, 50, 70 e 80 apresentaram comportamento mais heterogêneo quanto a distribuição do tamanho celular. As amostras 30 e 50 apresentaram vazios maiores e tamanhos de células menores variando de médias a pequenas. A amostra 70 também apresentou células menores variando de médias a pequenas. A amostra 80 é a que se aproximou mais da amostra virgem, apresentando células maiores.

Condutividade Térmica

Segundo Vilar (2011), a espuma rígida comercial apresenta fator k entre 18 kg/m^3 e 23 kg/m^3 . Quanto menor o fator k obtido melhor será a propriedade de isolamento térmico do material. Um aumento nos valores do fator k significa um decréscimo na propriedade isolante. O fator k encontrado nas amostras com adição de polioli reciclado foi superior a amostra do polioli virgem. A amostra 70 foi a que apresentou melhor desempenho. A Figura 2 mostra a relação entre o fator k e o teor de polioli reciclado utilizado.

Figura 2 – Relação entre o fator k (mW/m.K) *versus* o teor de polioli reciclado (%)



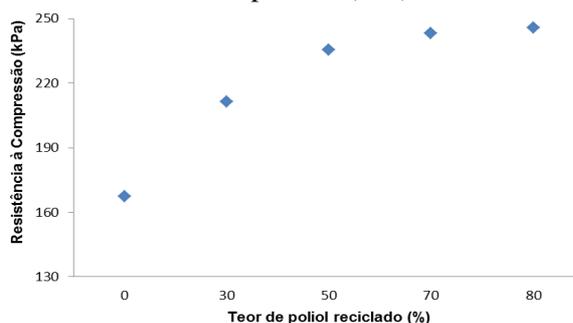
A condutividade térmica das espumas rígidas de PU é influenciada pelo tipo e concentração de agente de expansão utilizado. Células abertas também favorecem o processo de difusão do gás que é vaporizado pelo calor desprendido na reação, acarretando aumento na condutividade térmica.



Ensaio de Resistência à Compressão

Percebe-se que quanto maior a proporção de polioli reciclado utilizado na formulação, maior é a resistência à compressão, isso devido ao maior número de ligações cruzadas presentes nas amostras. A amostra virgem teve desempenho inferior ao recomendado e as formulações com adição de polioli reciclado que apresentaram melhor resultado foram as amostras 70 e 80. A Figura 3 mostra a relação entre os resultados do ensaio de resistência à compressão e o teor de polioli reciclado presente na amostra.

Figura 3 – Resultados de resistência à compressão (kPa) *versus* o teor de polioli reciclado (%)



A densidade é um fator de grande influência no teste de resistência à compressão. Para material de mesma densidade, um decréscimo nos valores de resistência à compressão indica piora das características do mesmo (BOLSONI, 2008). Isso pode ser atribuído ao fato das formulações com polioli reciclado possuírem maior IOH que a formulação apenas com o polioli virgem, desta forma gerando uma maior densidade de ligações cruzadas na formação do polímero, o que proporciona uma dureza maior ao produto final (CRUZ, 2006).

Ensaio de Resistência à Tração

No ensaio de resistência à tração as amostras virgem e com polioli reciclado mostraram uma tendência de aumento entre 50% e 70% de teor de polioli reciclado conforme pode ser observado na Tabela 3 a qual apresenta os resultados de resistência à tração para amostras estudadas. Sofrendo um decréscimo a partir de 70% de polioli reciclado apresentando um aumento no desvio amostral em 70% de polioli reciclado seguido pela queda do valor médio. O alongamento na tensão máxima (%) manteve uma tendência de aumento até a formulação com 50% de polioli reciclado, reduzindo expressivamente seu valor para a formulação com 80% de polioli reciclado. O módulo de elasticidade (kPa) apresentou uma flexibilização do material até a proporção de 50% de polioli reciclado, voltando a enrijecer após esta proporção. Segundo Brown *et al* (2007), quanto maior o número de ligações cruzadas em um polímero mais rígido será o material.

Tabela 3 – Resultados do ensaio de resistência à tração

Amostra	Resistência à tração (kPa)	Alongamento na tensão máxima (%)	Módulo Elástico (kPa)
0 (virgem)	370 ± 39,9	23,83 ± 8,8	2630 ± 687
30	390 ± 38,8	30,07 ± 4,4	1520 ± 266
50	410 ± 34,6	40,93 ± 3,7	990 ± 313
70	430 ± 53,9	38,21 ± 6,8	1430 ± 529
80	270 ± 43,8	18,59 ± 6,1	2290 ± 494

Fonte: o autor



Na Figura 4 observa-se a relação à resistência à tração (kPa) e o teor de polioli reciclado (%). Na Figura 5 pode-se observar o desvio padrão em relação ao alongamento na tensão máxima (%) e o teor de polioli reciclado (%). É possível notar uma tendência de aumento até 50% de polioli reciclado e um decréscimo a partir deste valor. A amostra que apresentou melhor resultado para o alongamento na ruptura foi aquela com 50% de polioli reciclado, enquanto a que apresentaram melhor desempenho para a resistência à tração foi a amostra com 70% de polioli reciclado. Os resultados mostram que as amostras com adição do polioli reciclado apresentam maior alongamento e maior resistência à tração quando comparados a amostra virgem. Porém, o módulo de elasticidade foi superior na amostra virgem, mas com uma maior dispersão, conforme mostra a Figura 6, com decréscimo nos valores médios até 50% de polioli reciclado e um acréscimo a partir de 50%. Esse comportamento pode estar relacionado a razão NCO/OH das formulações as quais não foram balanceadas estequiometricamente, sendo que em razões inferiores a 1 o produto final apresenta características mais flexíveis e menos resistentes enquanto em razões superiores a 1, devido ao maior número de ligações cruzadas, o produto final apresenta como características maior dureza e resistência.

Figura 4 – Resultados da resistência à tração (kPa) *versus* o teor de polioli reciclado (%)

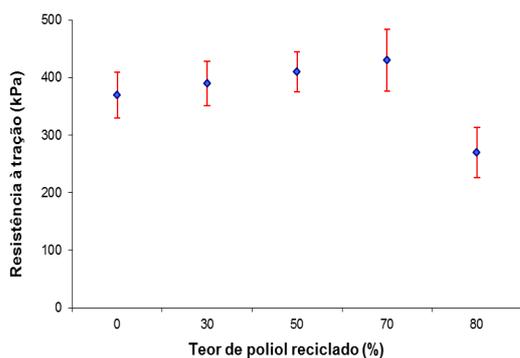


Figura 5 – Resultados do alongamento na tensão máxima (%) *versus* o teor de polioli reciclado (%)

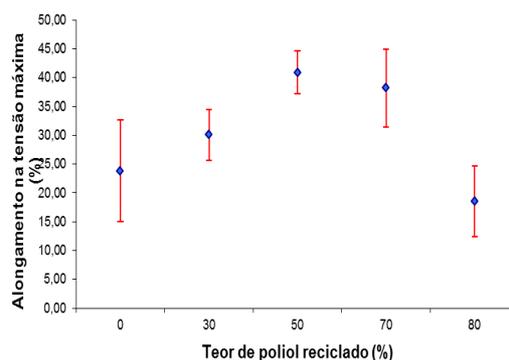
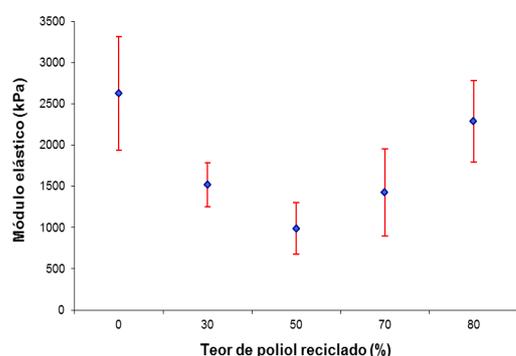


Figura 6 – Resultados de módulo de elasticidade por tração (kPa) *versus* o teor de polioli reciclado (%)



Comparando-se os resultados do alongamento na tensão máxima (%) com os do módulo elástico (kPa) nota-se que estes são inversamente proporcionais. Conforme o alongamento na tensão máxima cresce, o módulo elástico diminui, indicando uma maior flexibilidade das amostras entre 30% e 70% de polioli reciclado.



Estabilidade Dimensional

Na Tabela 4 são apresentadas as variações mássicas da estabilidade dimensional para as amostras expostas à temperatura de 100°C.

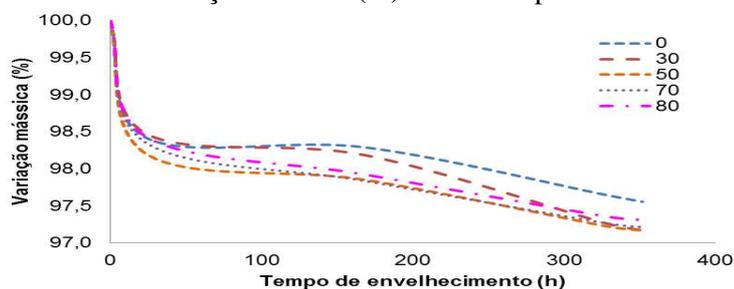
Tabela 4 – Resultados de estabilidade dimensional pela variação mássica das amostras analisadas

AMOSTRA	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Varição mássica (%)
0	16,26 ± 0,4	15,87 ± 0,4	- 2,4
30	17,92 ± 0,7	17,41 ± 0,7	- 2,8
50	17,99 ± 0,5	17,48 ± 0,5	- 2,8
70	18,82 ± 0,9	18,30 ± 0,9	- 2,8
80	18,19 ± 0,4	17,70 ± 0,4	- 2,7

Fonte: o autor

Na Figura 7 pode-se observar que a perda de massa ocorreu mais rapidamente nas primeiras 24 horas. Todas as amostras apresentaram comportamento similar, seguindo por um período de estabilidade. A partir deste tempo, a perda se tornou mais acentuada. Pode-se notar que existem dois grupos de curva, sendo um entre as amostras 0 e 30 e outro entre as amostras 50, 70 e 80. Entre as curvas das amostras 0 e 30 nota-se que próximo a 150 horas, a variação mássica entre elas foi mais acentuada. Em relação as curvas das amostras 50, 70 e 80 a variação mássica foi menos acentuada. Próximo a 100 horas, é possível observar que há diferença entre os dois grupos de curvas. Já próximo a 300 horas, as amostras 30, 50, 70 e 80 voltam a apresentar comportamento similar, com menor variação entre elas.

Figura 7 – Curvas de variação mássica (%) versus tempo de envelhecimento (h)



Altas temperaturas não causam grandes expansões devido a baixa pressão inicial do gás dentro da célula, porém, em longas exposições em temperaturas acima de 100°C, é possível que haja a diminuição da expansão em decorrência dos danos à parede celular, possibilitando desta forma a saída do gás (VILAR, 2011).

4. Conclusão

A reciclagem de espumas rígidas de PU baseada na glicólise mostrou-se um processo efetivo, sendo possível o aproveitamento destes resíduos industriais na produção de novas espumas, viabilizando a destinação correta destes materiais e minimizando a demanda por recursos não renováveis. Considerando os resultados dos ensaios, as amostras com adição de polioli reciclado apresentaram melhor desempenho que a amostra 0 (virgem). Para os ensaios de condutividade térmica a amostra 70 foi a que apresentou melhor desempenho. Para o ensaio de resistência à compressão, a amostra com 80% de polioli reciclado foi a que apresentou melhor resultado. Os índices de OH encontrados em todas as formulações com adição de polioli reciclado foram maiores que na formulação 0 (virgem), fazendo com que estas apresentassem melhorias na estrutura mecânica do produto final. No ensaio de



resistência à tração, a amostra que apresentou melhor resultado para a resistência a tração foi a 70, enquanto que o melhor resultado para o alongamento na tensão máxima foi na amostra 50. A amostra que apresentou melhor resultado para o módulo de elasticidade foi a amostra virgem. No ensaio de estabilidade dimensional, todas as amostras tiveram perda de massa próximo a 2,7%, não havendo variações significativas entre estas. Na análise de microscopia ótica, a amostra que mais se aproximou da amostra 0 (virgem) foi a amostra com 80% de polioli reciclado. Entretanto, todas as amostras apresentaram as características das espumas rígidas de PU para isolamento térmico. O produto final oriundo do processo de reciclagem apresentou características semelhantes ao do produto virgem podendo, desta forma, ser incorporado parcialmente ao processo produtivo com teor de polioli reciclado de até 70%.

Referências

BOLSONI, E.. **Estudo do reaproveitamento e reutilização das espumas rígidas de PU pós-consumo**. 2008. 137 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008. Disponível em: <http://www.pipe.ufpr.br/porta/defesas/tese/027.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2011.

BROWN, T. L. et al. **Química a ciência central**, 9º edição. São Paulo: Pearson, 2007.

CRUZ, D. C. **Desgaste por abrasão de poliuretano utilizado na indústria minero-metalúrgica**. 2006. 72 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, 2006. Disponível em: http://www.redemat.ufop.br/index.php?option=com_content&view=article&id=484:desgaste-por-abrasde-poliuretano-utilizado-na-industria-mro-metalca&catid=40:2006&Itemid=64. Acesso em: 12 out. 2011.

GRIJÓ, P. E. A.; **Alternativas de recuperação dos resíduos sólidos gerados na produção de pranchas de surfe**. 2004. 149 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004. Disponível em: http://www.tede.udesc.br/tde_arquivos/11/TDE-2006-12-19T055430Z-286/Publico/. Acesso em: 21 abr. 2011.

ORTEL, G. **Polyurethane handbook: chemistry, raw materials, processing application, properties**. 2 ed. New York: Hanser, 1994.

VILAR, Walter Dias. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Disponível em: <http://www.poliuretanos.com.br/>. Acesso em: 17 abr. 2011.