



Espumas rígidas de poliuretano a partir de poliol da reciclagem química do PET

Érica Christ Petterle¹ Ruth Marlene Campomanes Santana²

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Laboratório de Materiais Poliméricos

erica.petterle@ufrgs.br ¹ruth.santana@ufrgs.br²

Resumo

O mercado de produtos ecológicos vem tomando cada vez mais espaço. Dessa forma, a indústria de poliuretanos vem se adaptando, procurando opções viáveis para a fabricação de espuma através de fontes renováveis (como por exemplo, susbtituindo o uso de poliois a base de petróleo por polióis de origem vegetal) ou por reciclagem de resíduos. Na produção dos blocos de espuma de poliuretanos, utilizou-se poliol oriundo da reciclagem do PET e poliol petroquímico, em diferentes proporções mássicas. Os polióis foram caracterizados por seus índices de hidroxila e acidez. As propriedades físicas (densidade) e mecânicas (compressão set) foram avaliadas nas espumas de poliuretano rígidas. A partir dos resultados obtidos com os ensaios comparativos, observou-se que com o aumento da proporção de poliol do PET obteve-se resultados satisfatórios – aumentando a densidade das espumas, e diminuindo a porcentagem de deformação - tornando viável a susbtituição do poliol petroquímico por um poliol proveniente da reciclagem de PET.

Palavras Chaves: espuma rígida ecológica, poliol petroquímico, poliol reciclado PET.

Área Temática: Tecnologias Limpas

Abstract

The ecological products market is gaining more and more space. Thus, poliuretan industry is adapting too, looking for sustainable production of foam trough renewable sources (changing the poliols from pretroleum for vegetable poliols) or even by recycling residues. In the poliuretan foam block production, the poliol used was from PET recycling and petrochemical polyol, in different mass fractions. The poliols were characterized by their hidroxil and acidity indexes. The phisical properties (density) and mechanical properties (set compression) were evaluated in the rigid poliuretan foam. From the results obtained with comparatives tests, it was observed that increasing the fraction of poliol from PET, more satisfatory results were obtained - increasing density of the foams, and lowering the deformation percentage - making it viable to substitute petrochemical poliol for poliol from PET recycling.

Keywords: foam rigid, petrochemical polyol, polyol PET recycling

Thematic Area: Clean Technology

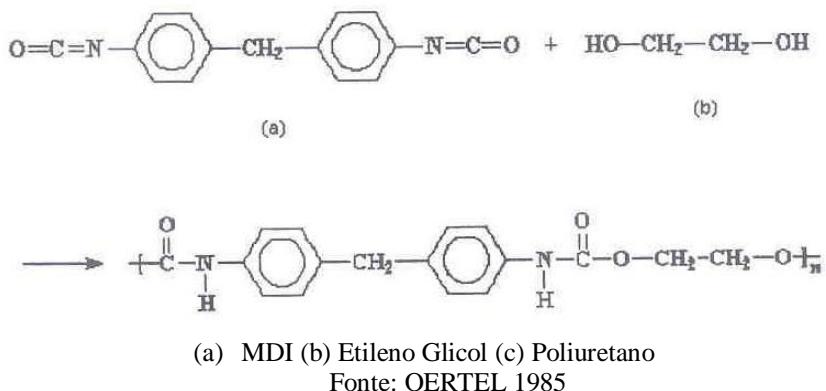


1. Introdução

As espumas rígidas de PU (PUR) representam o segundo maior mercado para PU's, após as espumas flexíveis. A propriedades térmicas, resistência mecânica, boa adesão, as torna adequadas a diferentes aplicações, como isolante térmico de refrigeradores, tubulações, fabricação de painéis divisórios, pisos e telhas; pranchas de surf; materiais para embalagens, entre tanto outros (Vilar).

Como outros polímeros, espumas rígidas de PU podem contar com matérias-primas de petróleo. Segundo (OERTEL 1985) poliuretanos são produzidos pela reação de poliadição de um isocianato (di ou polifuncional) com um poliol. A Figura 1 ilustra a reação de um diisocianato (a) com um poliol (b) resultando em um poliuretano.

Figura 1. Reação de formação de um poliuretano



(a) MDI (b) Etileno Glicol (c) Poliuretano
Fonte: OERTEL 1985

A preocupação crescente com o impacto ambiental e o fornecimento de petróleo têm motivado o desenvolvimento de PU de bio-matérias-primas renováveis (Suqin Tan et al). Em paralelo a isto, o PET (politereftalato de etileno) - que é um poliéster, polímero termoplástico, obtido, normalmente, pela reação de transesterificação do tereftalato de dimetila com o etileno glicol - vem sido usado em larga escala devido as suas excelentes características como: elevada resistência mecânica, aparência nobre (brilho e transparência), barreira a gases.

Devido ao seu alto consumo, a geração dos resíduos do PET é extremamente elevada. Do ponto de vista ambiental, a reciclagem de PET apresenta vantagens tanto pela redução do volume de lixo depositado no ambiente quanto pela economia de matéria-prima, uma vez que a maioria os reagentes utilizados para produção do PET são derivados do petróleo, fonte não renovável de matéria e/ou energia.

Assim, a substituição de resinas virgens por reciclados é uma tendência mundial, encadeada pela flutuação dos preços do petróleo e da competitividade do mercado de reciclagem (T.F.L. Matos et al). Nesse sentido, o poliol a base de PET reciclado entra como uma alternativa de material ecológico.

Existem vários estudos da reciclagem mecânica do PET, Mello et al, (2006), estudou a incorporação de partículas de PET pós-consumo em espumas de poliuretano flexíveis, onde obtiveram bons resultados em relação as propriedades mecânicas. Em relação à reciclagem química do PET, Patel et al, (2005), o PET pode ser despolimerizado com sucesso usando o glicol de etileno amido e derivado de glicosídeos glicol; e, os revestimentos formulados usando poliois resíduos do PET mostraram um desempenho muito bom.

Nesse sentido, o objetivo do trabalho, é avaliar a propriedade de densidade e de compression set de espumas de poliuretano rígido fabricadas com diferentes proporções de poliol do PET reciclado e poliol petroquímico.



2. Experimental

- Materiais e Processo.

Os componentes principais para a fabricação das espumas foram: poliol petroquímico e poliol de PET reciclado; como isocianato, foi utilizado MDI (Difenilmetano diisocianato). Para a determinação do índice de acidez e de hidroxila foi utilizada solução de KOH alcoólica, reagente acetilante, acetona, água, solução de NaOH e fenolftaleína.

Os blocos de espuma de poliuretano foram produzidos em processo de batelada, com agitação manual. Após o tempo de gel, a mistura era vertida em uma caixa com dimensões 220x110x110 mm. Após a cura da espuma, esta era desmoldada e os corpos de prova eram cortados. As espumas foram cortadas em camadas de aproximadamente 25mm. Manteve-se constante a proporção de poliol:isocianato (6:4) e variou-se a proporção dos polios de PET e Petroquímico. As proporções de poliol PET: Petroquímico estão explicitados na tabela abaixo.

Figura 2. Bloco de PUR proporção 1:1 após tempo de cura



Tabela 1: Proporção Polióis. Proporção Poliol: Isocianato 6:4.

| PET reciclado | Petroquímico |
|---------------|--------------|
| 0,5 | 1 |
| 1 | 1 |
| 2 | 1 |
| 3 | 1 |

- Caracterização

Os poliois foram caracterizados por índice de acidez e de hidroxila segundo a norma ASTM D2849 Method A. Os blocos de espuma de PU foram caracterizados pelas suas propriedades físicas e mecânicas. A densidade aparente dos blocos de espuma de PU foi determinada pesando as amostras e determinando seu volume através de medida pelo paquímetro. Segundo a norma ASTM D1622. As amostras foram submetidas a ensaio de compression set, segundo norma ASTM D 395-B.

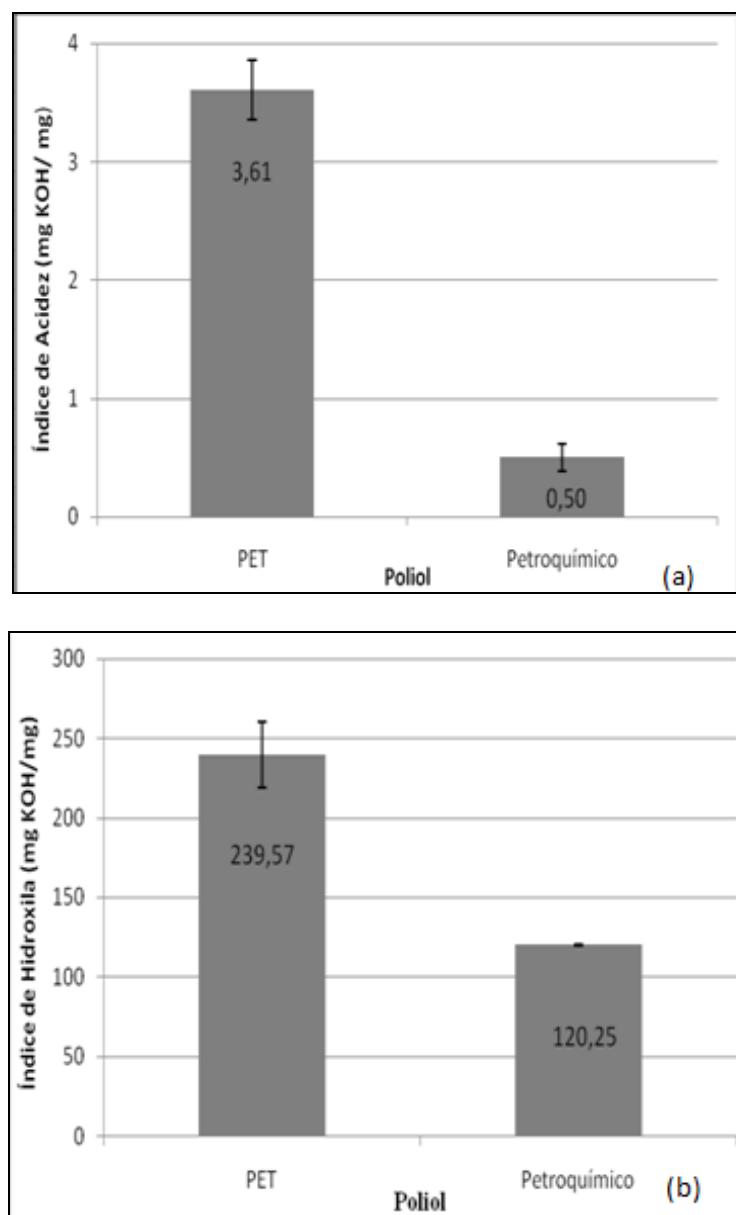


3. Resultados e Discussão

- Índice de Acidez e Índice de Hidroxila

Na Figura 3 são apresentados os valores médios do índice de acidez como o de hidroxila dos poliolis utilizados para preparação das espumas rígidas de PU. Observa-se em ambos os casos, que o poliol proveniente do PET reciclado apresenta valores superiores do que o da procedência petroquímica. Resultado que indica a maior quantidade de grupos hidroxilas do poliol do PET, que serão sítios ativos para reação com o isocianato e assim formar mais pontos de reticulação.

Figura 3. Índice de acidez (a) e de hidroxila (b) para poliol de PET reciclado e petroquímico





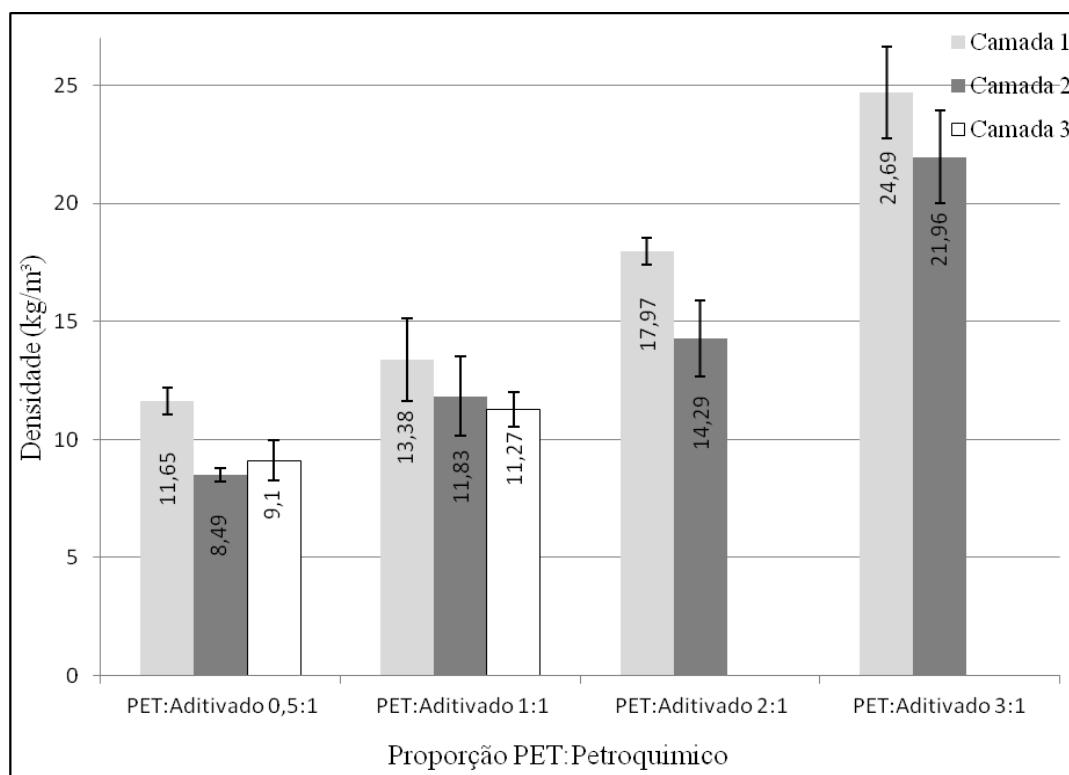
3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

- Densidade Aparente

Na Figura 4 são mostradas um aumento da densidade dos blocos de espuma de PU em função do aumento da proporção do poliol do PET, resultado esperado pela possível maior grau de reticulação, devido ao maior índice hidroxila apresentado na Figura 3. Comparando as densidades entre as camadas do bloco de espumas verifica-se que a base (camada 1) apresentou densidade aparente maiores do que as demais camadas; isto pode ser devido ao processo da reação de expansão da espuma, onde as células da base menores, se comparadas com as outras camadas.

Figura 4. Densidade aparente de espumas rígidas de poliuretano para diferentes proporções de poliol.



- Compression Set

As amostras foram submetidas a compression set em duas temperaturas, 25 e 70°C. Na Figura 5 são apresentados os resultados da deformação permanente das espumas de PU a 25°C, onde é possível visualizar que os menores valores correspondem as amostras de maior densidade. Isto deve-se a compactação das células, que não se deformam tão facilmente.

Já no ensaio, realizado a 70°C, observa-se que as amostras não seguiram um padrão como o ensaio realizado a 25°C; mesmo assim, a espuma com maior proporção de PET apresentou menor deformação nominal. Observa-se também que o aumento da temperatura do ensaio, originou um aumento da deformação permanente, sendo mais pronunciado para a amostra com maior proporção do poliol do PET, indicando possível envelhecimento acelerado da espuma, por efeito da temperatura.



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

Figura 5. Compression SET – 25°C

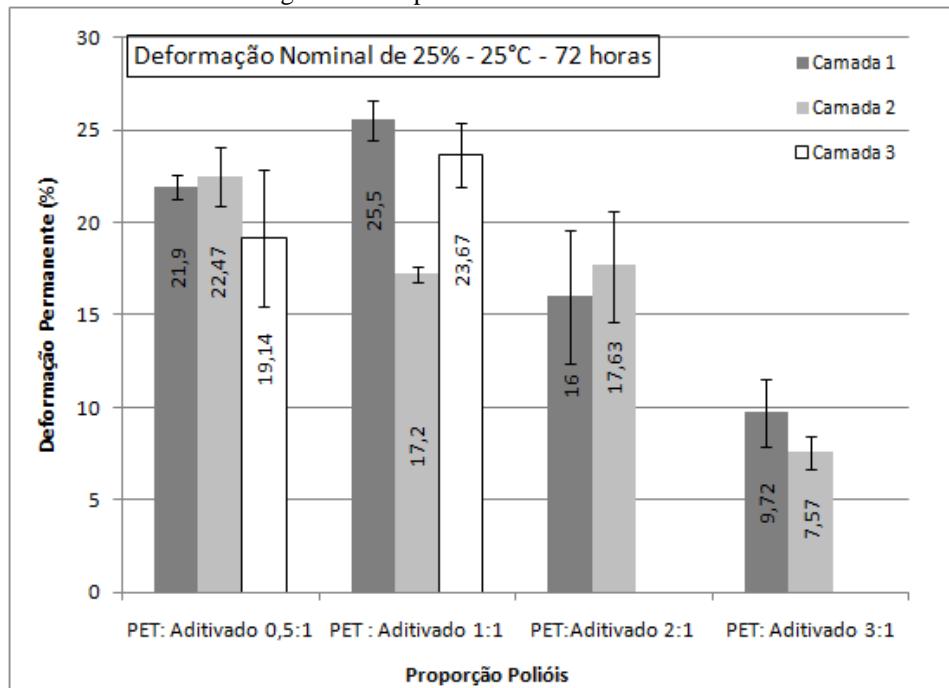
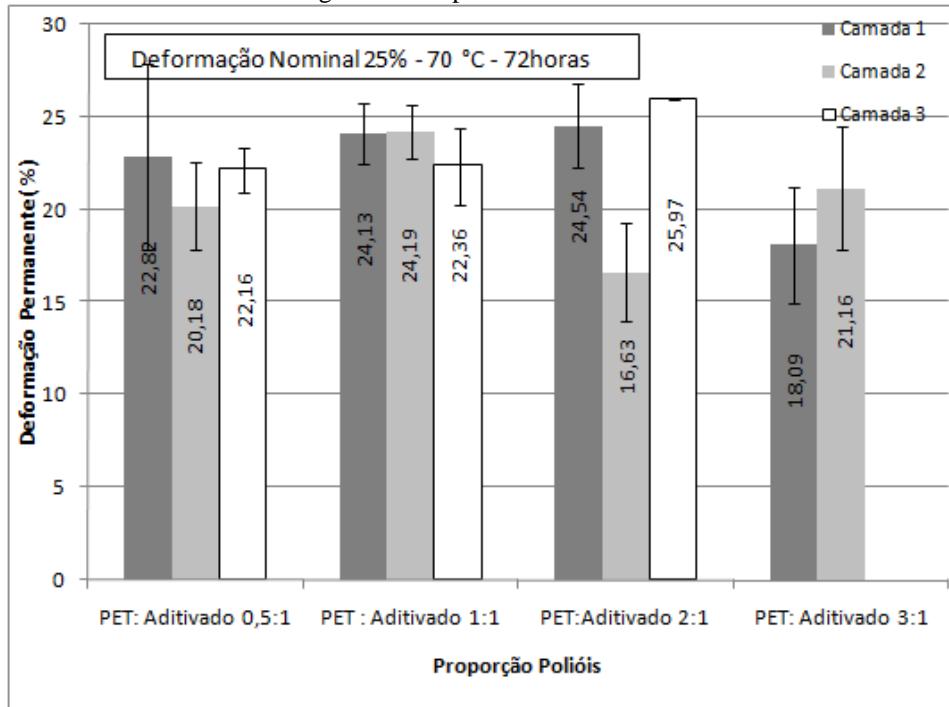


Figura 5. Compression SET – 70°C



4. Conclusão

O objetivo do estudo foi estudar a viabilidade de susbsituir o poliol petroquímico pelo poliol do PET reciclado, já que este é uma alternativa viável por ser uma fonte ecológica proveniente da reciclagem, e não uma fonte do petroleo. Com os resultados obtidos concluí-se que a medida que aumentamos a proporção de poliol de PET reciclado, aumentamos a



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

densidade e diminuimos a deformação da espuma por compression set. Fato esse que pode ser atribuido aos índices de acidez e hidroxila, que foram maiores para o PET, aumentando a reticulação das espumas. Observa-se também que a densidade diminui conforme o crescimento da espuma, mas, ainda a relação entre densidade e compressão se manteve. Assim, considera-se satisfatório os resultados obtidos, pois foi possível criar uma espuma mais resistente a partir de uma fonte ecológica.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a BIC-UFRGS e a FAPERGS por fornecer apoio financeiro à pesquisa.

6. Bibliografia

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000100014. Acesso em 15/12/2011.

http://aedb.br/seget/artigos08/568_A_perspectiva_de_crescimento_da_utilizacao_do_PET.pdf. Acesso em 15/12/2011

CASTRO, R.N.E. Reciclagem Química de Poli(Tereftalato de Etileno) Utilizando Etanol em Condições Supercríticas. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.

D. MELLO, SANCHEZ, F. A. L. ; SANTANA, R. M. C.; AMICO, S. C. A.; Estudo da Inclusão de Pet Reciclado como Carga de Reforço em Espumas Flexíveis de Poliuretana; **IN:** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, Novembro de 2006.

M.R. PATEL; J.V. PATEL; V.K. SINHA. Polymeric precursors from PET waste and their application in polyurethane coatings. In: **Polymer Degradation and Stability** 90 (2005) pag. 111-115

OERTEL, GUNTER. Polyurethane Handbook. ISBN 0-02-948920-2 Macmillan Publishing Co., inc. New York, 1985

Química e Tecnologia de Poliuretanos. Autor: Walter Vilar

S.T.T. ABRAHAM,.D. FERENCE, C.W.MASKOVO. Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based Polyol. **IN:** Polymer Volume 52, Issue 13, 8 June 2011, Pages 2840-2846

T.F.L. Matos and V. Schalch, Composition of post-consumption polymeric wastes generated in the municipality of São Carlos, SP. **IN:** *Polímeros-Ciencia e Tecnologia*, 17 4 (2007), p. 346