

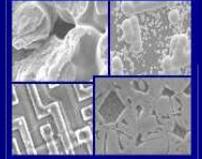


PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**ESTUDO COMPARATIVO DO COEFICIENTE DE CONDUTIVIDADE
TÉRMICA DE ESPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO OBTIDA POR
RECICLAGEM MECÂNICA E QUÍMICA**

**LUIZ ALBERTO MOURA ALIMENA
ENGENHEIRO MECÂNICO**

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

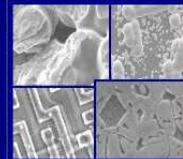
**Porto Alegre
Outubro, 2009**



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

ESTUDO COMPARATIVO DO COEFICIENTE DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE ESPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO OBTIDA POR RECICLAGEM MECÂNICA E QUÍMICA

LUIZ ALBERTO MOURA ALIMENA

Engenheiro Mecânico

ORIENTADOR: PROF^a. DR^a. ROSANE ANGELICA LIGABUE

CO-ORIENTADOR: Prof^a. Dr^a SANDRA EINLOFT

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Outubro, 2009**

**ESTUDO COMPARATIVO DO COEFICIENTE DE
CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE ESPUMA RÍGIDA DE
POLIURETANO OBTIDA POR RECICLAGEM MECÂNICA
E QUÍMICA**

CANDIDATO: LUIZ ALBERTO MOURA ALIMENA

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de *MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS* e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós - Graduação em Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.



DRA. ROSANE LIGABUE - ORIENTADORA - PUCRS

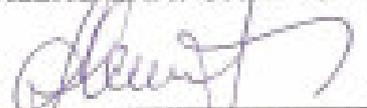


DRA. SANDRA EINLOFT - CO-ORIENTADORA - PUCRS

BANCA EXAMINADORA



DRA. RUTH MARLENE CAMPOMANES SANTANA - UFRGS



DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS - PGETEMA/PUCRS

"A verdadeira sabedoria
consiste em saber como
aumentar o bem-estar do
mundo."

(Benjamin Franklin)

DEDICATÓRIA

Dedico a toda minha Família pela compreensão desta jornada.

AGRADECIMENTOS

Só foi possível concluir esta etapa porque pessoas maravilhosas estavam ao meu lado e pelo apoio de empresas que acreditam na inovação, desta forma deixo aqui meus agradecimentos:

À Rose, minha esposa, pela paciência e entendimento da importância desta etapa para nossas vidas.

Aos meus amados filhos, Luiz Alberto, Luiz José e a pequena Laura pela paciência da pouca participação durante esta caminhada.

À minha maravilhosa orientadora Prof^a. Dr^a. Rosane Ligabue por acreditar neste trabalho mesmo nos momentos mais difíceis desta caminhada, sempre mostrando o caminho certo – Rosane Muito Obrigado!

À Prof^a. Dr^a. Sandra Einloft pelos fundamentais conselhos.

Ao Leonardo Moreira dos Santos, Léo sem tua ajuda nada teria acontecido!

Aos colegas do LOR pela apoio técnico e motivacional.

Ao grande André Costa que sempre estava proporcionando a micronização das matérias-primas, lá na Colortene.

À Eng^a. Sílvia Wischral juntamente com a Basf Poliuretanos Ltda pelos resultados dos experimentos de condutividade térmica.

À Família Del Grande pelas discussões dos artigos científicos.

À toda equipe TERMOLAR pelo apoio, auxílio durante os testes experimentais e pela torcida.

Ao Diretor Heinz Boesing da Termolar pela compreensão desta formação para minha vida profissional.

À toda equipe do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Matérias (PGETEMA) pelos valiosos conhecimentos que estou aplicando em minha vida profissional, muito obrigado à todos.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS	11
RESUMO	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Introdução e Justificativas	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. Objetivos Específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Poliuretano.....	17
3.2. Espuma Rígida de Poliuretano	18
3.3. Reciclagem de PUR.....	21
3.3.1. Reciclagem Química.....	21
3.3.1.1. Hidrólise	22
3.3.1.2. Glicólise	22
3.3.2. Reciclagem Mecânica.....	23
3.3.2.1. Re-uso	24
3.3.2.2. Reciclagem Mecânica por Carga.....	24
3.3.2.3. Aglomeração por Prensagem	25
3.3.2.4. Moldagem por Compressão.....	25
3.4. Condutividade Térmica (fator k)	25
3.4.1. Influência da Densidade do PUR na Condutividade Térmica.....	27
3.5. Transferência de Calor na Espuma de PU	28
3.6. Características das Espumas	29

4. MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1. Materiais.....	31
4.2. Métodos.....	32
4.2.1. Reação de Glicólise	32
4.2.2. Micronização de Resíduo de Espuma de PUR.....	33
4.2.3. Distribuição Granulométrica da Espuma Micronizada	33
4.2.4. Obtenção da Espuma de PUR Reciclada.....	34
4.3. Caracterizações Físicas e Químicas do Polioli Bruto.....	35
4.3.1. Densidade.....	36
4.3.2. Viscosidade.....	36
4.3.3. Massa Molar	36
4.3.4. Índice de Hidroxila (IOH).....	36
4.4. Caracterizações das Espumas Recicladas.....	37
4.4.1. Densidade de Núcleo.....	37
4.4.2. Resistência a Compressão	37
4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
4.4.4. Condutividade Térmica (Fator k)	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
5.1. Características Físicas e Químicas do Polioli Bruto e suas Misturas.....	39
5.2. Caracterização das Espumas Recicladas.....	40
5.2.1. Distribuição Granulométrica da Espuma Micronizada	40
5.2.2. Densidade das Espumas e Resistência a Compressão	41
5.2.3. Morfologia Estrutural.....	42
5.2.4. Condutividade Térmica das Espumas	46
6. CONCLUSÕES	48
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	50
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Consumo mundial de PU por segmento em 2006 [10].	15
Figura 3.1. Reação básica de formação do poliuretano (A) e reação de expansão química do poliuretano (B) [24].	20
Figura 3.2. Reação de hidrólise de um poliuretano [22].....	22
Figura 3.3. Glicólise de um poliuretano [22].....	23
Figura 3.4. Processo de glicólise de espumas PU [22,28].....	23
Figura 3.5. Processo de moagem e injeção de PU [27].....	24
Figura 3.6. Condutividade térmica (A) e contribuições de transferência de calor (B) da espuma em função da densidade [10].	28
Figura 3.7. Condutividade térmica de diferentes AEA`s (W/mK) adaptado de Villar[10].	29
Figura 3.8. Micrografia de espuma de PUR com materiais agregados: (A) n-hexadecano e $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; (B) somente n-hexadecano[44].	30
Figura 4.1. Reator utilizado para glicólise de PU em laboratório.	33
Figura 4.2. Injetora de baixa pressão de PU.....	35
Figura 4.4. Corpo de prova de uma espuma comercial.	38
Figura 5.1 Micrografias das espumas recicladas quimicamente com 2% (A) e 5% (B) de polioliol bruto incorporado.....	43
Figura 5.2 Micrografias das espumas com 2% (A) e 5% (B) de resíduos incorporados através de reciclagem mecânica.....	44
Figura 5.3. Micrografias da espuma comercial.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades térmicas de materiais isolantes [9].....	19
Tabela 3.2. Ordem de grandeza da condutividade térmica dos materiais [39].	27
Tabela 4.1. Matérias-primas, reagentes e solventes utilizados.....	31
Tabela 4.2. Densidade e Viscosidade das matérias-primas utilizadas.	32
Tabela 4.3. Formulações e seus percentuais em massa dos polióis utilizados.	34
Tabela 5.1. Densidade e Viscosidade das matérias-primas utilizadas.	39
Tabela 5.2. Distribuição granulométrica da espuma micronizada.....	40
Tabela 5.3. Resultado da densidade núcleo e resistência a compressão para as amostras de espuma comercial e espumas obtidas pela reciclagem química e mecânica.	41
Tabela 5.4. Resultado da condutividade térmica (fator k) para as amostras de espuma obtidas pela reciclagem química e mecânica.....	46

LISTA DE ABREVIações, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AEA	Agente Expansor Auxiliar
ASTM	American Society for Testing and Materials
DEA	Dietilamina
DIN	Deutsches Institut Fur Normung
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
ISO	International Organization for standardization
IOH	Índice de Hidroxila
k	Condutividade Térmica (fator k)
LOR	Laboratório de Organometálicos e Resinas da PUCRS
MDA	Diphenil Methane Diamine
MDI	Difenilmetano Diisocianato
MM	Massa Molar do NaOH
Mn	Massa Molar Numérica Média
Mw	Massa Molar Ponderal Média
PB	Poliol Bruto
PC	Poliol Comercial
PU	Poliuretano
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
PUR	Poliuretano Rígido
q_k	Fluxo de Calor
ρ_{ap}	Densidade Aparente
RIM	Reaction Injection Moldinng
THF	Tetrahidrofurano

RESUMO

ALIMENA, Luiz Alberto Moura. **Estudo Comparativo do Coeficiente de Condutividade Térmica de Espuma Rígida de Poliuretano obtida por Reciclagem Química e Mecânica**. Porto Alegre. 2009. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Um volume crescente de resíduos de espuma de poliuretano (PU) vem causando sérios problemas de impactos ambientais, devido ao grande consumo de espumas de poliuretano, na atualidade. Visando diminuir estes valores vários processos têm sido investigados como forma de transformação destes resíduos, como por exemplo, a reciclagem química e reciclagem mecânica. Este trabalho tem como objetivo principal estudar comparativamente a condutividade térmica de espumas rígidas de poliuretano recicladas quimicamente e mecanicamente de resíduo industrial . Na reciclagem química, os resíduos de espuma rígida de PU sofreram uma reação de glicólise para formar uma mistura de polióis (poliol bruto) que foi utilizada na obtenção da espuma reciclada com 2 e 5% de poliol bruto na sua formulação. Na reciclagem mecânica, os resíduos de espuma rígida foram micronizados e agregados em 2 e 5% ao poliol comercial. A reciclagem química (glicólise) das espumas PUR produziu uma mistura bruta de polióis com densidade de $1,15 \text{ g/cm}^3$, viscosidade de 71 mPa.s, massa molar numeral média de 1514 g/mol, massa molar ponderal média 2029 g/mol e índice de hidroxilas de 77-81 mg KOH/g, características semelhantes ao do poliol comercial (poliol virgem). As espumas reciclada e comercial de poliuretano foram submetidas a análises de densidade de núcleo, resistência à compressão e condutividade térmica. Os valores da condutividade térmica (fator k), escopo principal deste trabalho, das espumas recicladas (em torno de 0,021 (W/m.K) são similares ao da espuma comercial (0,022 W/m.K), indicando que as espumas obtidas através das reciclagens química e mecânica apresentam bom desempenho como material isolante.

Palavras-Chaves: Espuma de poliuretano rígido, reciclagem mecânica, reciclagem química, condutividade térmica.

ABSTRACT

ALIMENA, Luiz Alberto Moura. **Comparative Study of Thermal Conductivity Coefficient in Rigid Polyurethane Foam by Mechanical and Chemical Recycling.** Porto Alegre. 2009. Master. Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

A growing volume of residues of polyurethane (PU) foam is causing a large environmental impact, due to the large need of these foams by consumers nowadays. With the intention of reducing these residues, several processes are being investigated as a form of reuse of this material, for example, chemical and mechanical recycling. This work has the goal to make a comparative study of the thermal conductivity coefficient of rigid polyurethane foams that were recycled mechanically and chemically. In chemical recycling, the residues of rigid PU foam were put in a glycolysis reaction to form a polyol mixture that was utilized to obtain the recycled foam with 2 to 5% of raw polyol in its formulation. In the mechanical recycling, the residues of rigid foam were micronized and aggregated 2 to 5% to virgin polyol. The chemical recycling (glycolysis) has produced a raw mixture of polyol with density of 1.15g/cm^3 , viscosity of 71 mPa.s, number average molecular weight of 1514 g/mol, ponderal average molecular weight of 2029 g/mol and hydroxyl value of 77-81 mg KOH/g, similar characteristics to commercial polyol (virgin polyol). The commercial and recycled polyurethane foam were put under core density, resistance to compression and thermal conductivity analysis. The values for the thermal conductivity of recycled foams (around 0.021 W/m.K) are similar to the commercial foam (0.022 W/m.K), indicating that foams obtained through chemical and mechanical recycling have good performance as an isolating material. The chemical recycling produced foam with more defined cell morphology, while the mechanical recycling produced more heterogeneous cells and with indefinite ruptures.

Key-words: Rigid Polyurethane Foam, Mechanical Recycling, Chemical Recycling, Thermal Conductivity.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Introdução e Justificativas

Poliuretano (PU) é um polímero que é encontrado em infinitas variações de produtos pela combinação de diferentes tipos de polióis, isocianatos e aditivos [1,2]. Existem centenas de aplicações desenvolvidas para o atendimento de diversos mercados como: PU`s flexíveis [3] – colchões, estofados e assentos automotivos; PU`s semi-rígidos [4] - largamente utilizado na indústria automotiva na forma descansa braços, painéis, pára-choques, e entre outros; os PU`s micro celulares – na área calçadista; Poliuretanos Rígidos (PUR) [5] – isolamento térmico de equipamentos de refrigeração residencial, comercial e industrial, nas carrocerias dos caminhões frigoríficos, isolamento térmico para residências, e entre outras aplicações de isolamento térmico; e os PU`s sólidos usados como elastômeros, revestimentos, tintas, selantes, impermeabilizantes, encapsulamento elétrico, etc. [4-8].

Os PU`s nas formas de espumas flexíveis, rígidas, revestimentos, elastômeros, fibras, etc. representam cerca de 20kg do material usado nos carros de passeio [9]. Os consumos percentuais aproximados nos diferentes segmentos estão apresentados na Figura 1.1.



Figura 1.1. Consumo mundial de PU por segmento em 2006 [10].

O Brasil atualmente produz em média aproximadamente 335 mil toneladas de poliuretano e até o ano de 2012 esta produção deverá chegar à 441 mil toneladas com uma evolução média de 4,7% ao ano [11].

Nos últimos tempos as empresas estão engajadas na redução de resíduos de poliuretano, porém apesar desta preocupação a ordem destas perdas está em torno de 3 % a 5% de perdas nos processos mais eficientes e de 5 a 15% em processos mais artesanais. Em 2006, a geração de resíduos chegou a 26.778 toneladas equivalentes a 8% produzido, já a projeção para 2012 é uma geração de resíduos em torno de 35.275 toneladas [11].

Visando a diminuição destes valores várias processos tem sido investigados como forma de re-utilização destes resíduos, como por exemplo, a reciclagem química [12,13], reciclagem mecânica (re-uso, moagem/pulverização, aglomeração por prensagem e moldagem por compressão) e a recuperação de energia [14].

Visto que a demanda de produtos a base de poliuretano é crescente e que sua aplicação como isolantes térmicos têm crescido de forma significativa, neste sentido, buscou-se estudar duas formas de reciclagem (química e mecânica) e verificar o comportamento da característica de isolamento térmico das espumas recicladas realizando a comparação da condutividade térmica entre as espumas recicladas e a espuma comercial com a finalidade de aproveitamento dos resíduos originados em um processo industrial.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo comparativo entre a condutividade térmica de espumas rígidas de poliuretano (PUR) obtidas através de processos de reciclagem química e mecânica.

2.1. Objetivos Específicos

- Utilizar a reação de glicólise como forma de reciclagem química de espumas rígidas;
- Utilizar um processo mecânico para incorporação direta de resíduos de espuma PUR;
- Avaliar as características físico-químicas do poliol bruto utilizado;
- Avaliar as características morfológicas de células das espumas recicladas, por via química e mecânica.
- Avaliar as características físicas das espumas recicladas, por via química e mecânica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Poliuretano

A tecnologia do poliuretano é relativamente recente apesar da química do uretano iniciar no ano de 1849, data na qual Wurtz e Hoffmann divulgaram reações com isocianato e um composto hidroxílico. Esta descoberta ficou muito tempo restrito a experiências de laboratórios até que o Dr. Otto Bayer e sua equipe em 1937 na Alemanha, deram início a indústria do poliuretano explorando comercialmente e iniciando o desenvolvimento de polímeros à base de poliésteres que seria uma alternativa ao nylon [15].

Com a II Guerra Mundial e a escassez de materiais a base de borracha, países como Estados Unidos e Inglaterra aplicaram grande energia no desenvolvimento de alternativas utilizando produtos a base de uretano, sendo que este esforço fez com que a uretano se tornasse mundialmente conhecida [15].

No final da década de 50 na Alemanha foi instalada a primeira fábrica de espuma flexível que dispensa o uso de pré-polímeros, reação prévia do isocianato e polioli. As matérias-primas, deste novo processo, eram baseadas na técnica *One Shot* e assim elas eram misturadas em uma só etapa. Este processo viabilizou o desenvolvimento de espumas flexíveis em larga escala, sendo utilizado ainda hoje em dia [15].

Nos anos 70, no Brasil expandiu-se um número relativamente grande de fábricas através do acesso de tecnologias de processo descontínuo (caixa com caçamba de mistura e misturador), que propiciaram um investimento menor em equipamentos e os custos de matéria-prima também eram mais acessíveis. Esta expansão atingiu positivamente a indústria automotiva no uso de espumas semi-flexíveis, semi-rígidas revestidas ou não com termoplásticos.

Um processo que nos anos 80 se tornou comercialmente importante foi à moldagem por injeção e reação (RIM, do inglês, *reaction injection molding*) [16], e também nesta época foi dado maior atenção nas relações de estrutura molecular e as propriedades dos PU's [17, 18].

A evolução do poliuretano, desde quando ele era uma simples curiosidade dos laboratórios, até os produtos de grande importância comercial fez que sua produção de 10 milhões de toneladas no ano 2000 salte, provavelmente, para 16 milhões de toneladas até 2010 [6].

3.2. Espuma Rígida de Poliuretano

A larga aplicação das espumas de poliuretano rígido (PUR) utilizadas nos diversos segmentos industriais, comerciais e doméstico é devido suas propriedades térmicas, resistência mecânica e leveza [19-21]. Desta forma, estas características atendem muito bem a fabricação, como por exemplo: painéis divisórios, pisos e telhas; no isolamento térmico de refrigeradores, contêineres, frigoríficos, caminhões, vagões, tanques, aquecedores, oleodutos, tubulações, materiais para embalagens; partes de mobílias; estruturas flutuantes a prova de furos para barcos e equipamentos de flutuação; e componentes de carros, ônibus, trens, aviões, etc.

Os sistemas de fabricação das espumas de PUR podem ser por vazamento, injeção, spray, sistemas de alta ou baixa pressão, entre outros [22].

As espumas PUR apresentam estrutura polimérica reticulada com células fechadas apresentando densidades variando de 10 kg/m^3 até 1000 kg/m^3 . As densidades de espuma mais utilizadas são as que apresentam melhores características de isolamento térmico, que ocorre de 28 kg/m^3 a 50 kg/m^3 . A característica de isolamento desta faixa de densidade se dá devido às propriedades de baixa condutividade térmica (fator K) do gás que estão contidos na estrutura celular da espuma [9].

Na Tabela 3.1 é possível verificar o comparativo das características de isolamento de alguns materiais isolantes.

Tabela 3.1. Propriedades térmicas de materiais isolantes [9].

Material	Densidade (kg/m³)	Condutividade Térmica 24 °C (W/m.K)
Espuma rígida de PU	32	0,017 (c/ CFC11) 0,022 (c/ HCFC-141B)
Poliestireno expandido	16	0,035
Lã-de-vidro	65-160	0,037
Lã-de-rocha	100-300	0,046
Cortiça	220	0,049
Madeira (pinho branco)	350-500	0,112

O sucesso das espumas de PUR tem ocorrido pelas excelentes características de isolamento térmico, elevada resistência mecânica, boa estabilidade dimensional e pela sua relativa facilidade de produção. As propriedades das PUR podem variar conforme as necessidades de uso com variações nos parâmetros do processo e/ou matérias-primas. Estas variações das propriedades podem formar espumas de células abertas – espumas flexíveis – ou espumas de células fechadas – espumas rígidas [23].

A espuma de PUR é obtida através da reação de polimerização entre o polioli e o diisocianato formando o polímero propriamente dito (Figura 3.1A), além da formação de CO₂, que tem a função de expandir a espuma e, que é produzido a partir da reação entre o diisocianato e água residual existente no polioli (Figura 3.1B) [24].

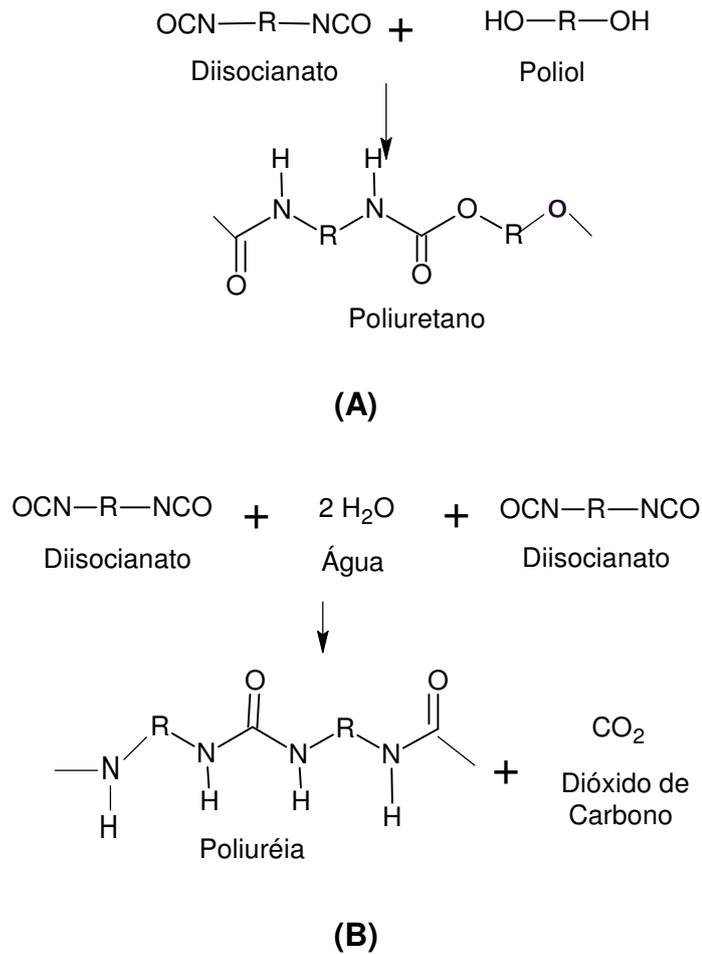


Figura 3.1. Reação básica de formação do poliuretano (A) e reação de expansão química do poliuretano (B) [24].

Normalmente é adicionado agente expensor auxiliar (AEA) que garante uma expansão mais controlada, melhores propriedades isolantes, permitindo a formação de um produto com células fechadas. Além do AEA, adicionam-se outros compostos, como catalisadores, surfactantes, para facilitar e acelerar a reação já que esta normalmente é lenta em temperatura ambiente [24,25].

3.3. Reciclagem de PUR

O respeito ao meio ambiente faz com que tenha-se cuidados especiais com os resíduos formados durante os processos produtivos e também com a disposição dos produtos no final de sua vida útil. Existem processos de reciclagem mecânica que proporcionam a reciclagem destes resíduos somente com a adição do difenilmetano diisocianato (MDI) e posterior prensagem em altas temperaturas obtendo-se materiais como placas utilizadas na construção e mobiliário (aglomeração por prensagem), pela moagem/pulverização inserindo-se novamente as matérias-primas de origem e a moldagem por compressão. Outra forma de reciclagem é a química onde os resíduos se transformam em oligômeros podendo chegar até monômeros de partida (*feedstock recycling*). Por último, existe a possibilidade de incineração dos resíduos transformando-os em energia [22,26-31].

Além do respeito ao meio ambiente também existem os custos diretos associados à disposição destes resíduos em aterro, sendo que esta disposição consiste em embalagem, tratamento adequado, transporte, licenciamento ambiental, entre outros. Outro cuidado que os fabricantes devem ter são com os custos indiretos que só aparecem com o tempo, pois o mercado tem cobrado das empresas uma gestão ambiental adequada para não denegrir sua imagem com seus clientes, sendo também um forte argumento para a utilização de tecnologias de reciclagem [16].

3.3.1. Reciclagem Química

Existem vários processos para reciclagem química [32-34] de PU e os mais usados são a hidrólise [35] e a glicólise [36].

3.3.1.1. Hidrólise

A hidrólise é uma reação do poliuretano com água e elevada temperatura (200°C). A hidrólise produz, novamente, uma mistura de polioli com diaminas, após é realizada a separação destes componentes (através de destilação) para permitir novamente a utilização do polioli (Figura 3.2).[22]

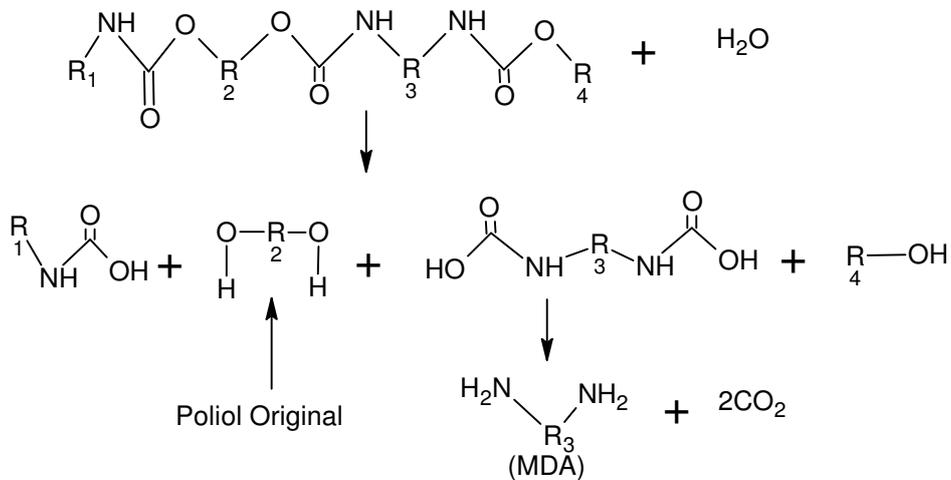


Figura 3.2. Reação de hidrólise de um poliuretano [22].

3.3.1.2. Glicólise

É o sistema de reciclagem química de PU mais utilizado principalmente para as espumas flexíveis e rígidas. [37]

A glicólise consiste na reação do PU com dióis acima de 200°C em atmosfera inerte e pressão controlada como mostra a Figura 3.3.

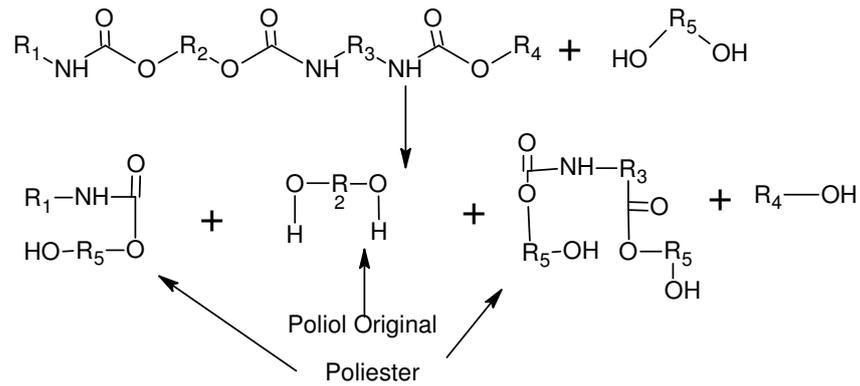


Figura 3.3. Glicólise de um poliuretano [22].

As etapas do processo de glicólise estão esquematizadas na Figura 3.4. Nesta figura é mostrado o reaproveitamento direto dos resíduos de processo para a geração de polioliol através da glicólise que entra novamente no processo de produção de espuma.

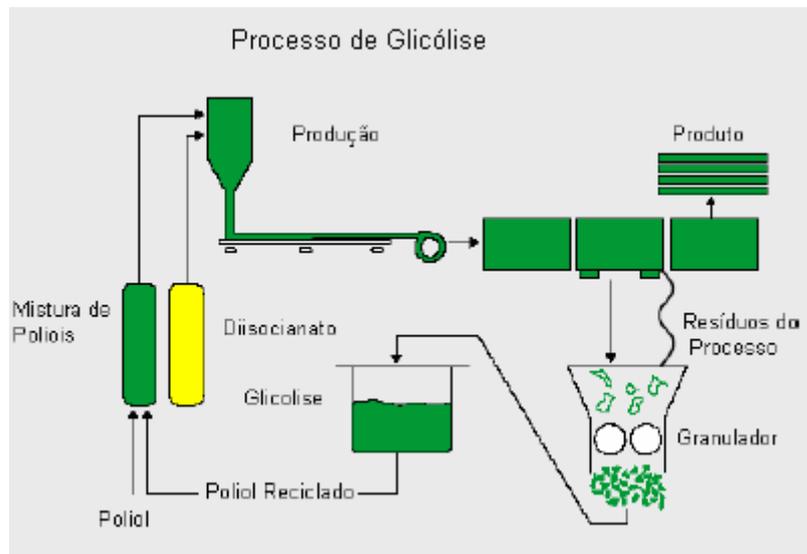


Figura 3.4. Processo de glicólise de espumas PU [22,28].

3.3.2. Reciclagem Mecânica

Esta tecnologia está começando a surgir como eficiente e econômica forma de reciclagem do poliuretano rígido. A primeira etapa do processo é a redução do volume das peças originais para então realizar a reciclagem. Os variados resíduos

de PU (espuma rígidas, espumas flexíveis, etc.) são reduzidos para formas menores, como lascas, pó ou pellets e isto depende do tipo de PU que é utilizado. Na maioria dos casos se faz a fragmentação ou moagem conforme a necessidade do processo de reciclagem [22,38].

As principais formas de reciclagem mecânica são:

3.3.2.1. Re-uso

A espuma PUR em pó ou em partículas é muito utilizado na construção civil, são excelentes absorvedores de líquido, mais comumente óleos, na construção civil como matéria-prima das formulações propiciando redução de peso, isolamento térmico e acústico e de fácil aplicação pela plasticidade da “cimentícia” [29].

3.3.2.2. Reciclagem Mecânica por Carga

A tecnologia da moagem é a formação do pó dos resíduos de espuma ou elastômeros, e este processo esta dividido em duas etapas:

- 1) Moagem do PU e formação de um pó fino;
- 2) Mistura com o polioli que será usado na próxima peça a ser fabricada conforme Figura 3.5 [27].

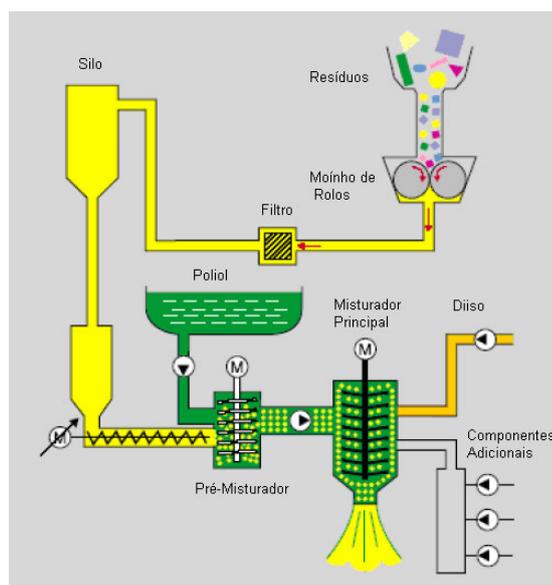


Figura 3.5. Processo de moagem e injeção de PU [27].

3.3.2.3. Aglomeração por Prensagem

Nesta metodologia é realizada a moagem do PU e, após é adicionada ao mesmo de 5 a 10% de MDI para criar a adesão entre as partículas de PU moído e de 30 a 70% quando for um compósito de PU [31]. Posteriormente, o material é aquecido acima de 200°C e comprimido com altas pressões entre 20 -200 bar. Para finalização do processo das placas ou peças realiza-se a rebarbação e lixamento para posterior acabamento final [31].

3.3.2.4. Moldagem por Compressão

O processo de moldagem por compressão é um sistema de fabricação de peça de poliuretano com 100% de rejeito de PU vindo do processo de produção ou também com o reciclo das peças descartadas no mercado, é uma excelente rota de reciclo de peças do processo RIM. Este processo é normalmente utilizado para fabricação de peças automotivas. A utilização de material reciclado neste processo resulta em peças de excelente qualidade praticamente mantendo as características do material virgem. Basicamente o processo se resume na adição de PU moído na formulação da matéria-prima e colocação desta no molde aquecido (180°C) e sob pressão (350bar). O uso destas peças não é aconselhado para partes aparentes ou que necessitem de pintura posterior [22,28].

3.4. Condutividade Térmica (fator k)

Para explicar a condutividade térmica utiliza-se alguns conceitos usados na ciência de estudos de transferência de calor.

O conceito elementar da transferência de calor é “O trânsito de energia provocado por uma diferença de temperatura”, segundo Krieth e Holman [39,40].

Também é importante comentar sobre os modos como pode ocorrer a transferência de calor na presença de um gradiente de temperatura num meio estacionário [39]:

- a) quando o meio é sólido ou líquido chamamos de condução;
- b) quando existe uma troca entre uma superfície e um fluido chamamos de convecção;
- c) quando superfícies emitem energia em forma de ondas eletromagnéticas, esta forma é chamada de radiação térmica.

Para entender melhor o significado do coeficiente de condutividade térmica utilizar-se o mecanismo físico da condução. A palavra condução refere-se ao conceito de atividade atômica e atividade molecular, pois são nestes níveis que ocorrem a transferência de calor. A relação básica que descreve a transferência de calor por condução foi desenvolvida pelo cientista francês J. Fourier em 1822, e esta relação é conhecida como lei de Fourier [39-42].

A lei de Fourier estabelece que o calor transmitido por condução (q_k) por unidade de tempo em um material em regime permanente e unidirecional é igual a seguintes quantidades (Eq. 3.1):

$$q_k = -k.A.\frac{dT}{dx} \quad (3.1)$$

Onde:

k = condutividade térmica do material (fator k), unidade em W/m.K;

A = área da seção pela qual o calor flui por condução (medida perpendicularmente à direção do fluxo de calor), unidade em m^2 ;

dT/dx = gradiente de temperatura em função da espessura do material (na mesma direção do fluxo de calor), unidade em K/m;

O sinal negativo da fórmula significa o sentido do fluxo de calor, da temperatura mais alta para a temperatura mais baixa conforme a segunda lei da Termodinâmica [39-41].

O fator k é uma propriedade do material e indica a quantidade de calor que fluirá através de uma área unitária se o gradiente de temperatura for unitário.

A Tabela 3.2 apresenta a ordem de grandeza de condutibilidade térmica de alguns materiais:

Tabela 3.2. Ordem de grandeza da condutividade térmica dos materiais [39].

Material	Faixa do fator k (W/mK)
Gases a pressão atmosférica	0,0069 – 0,17
Materiais isolantes	0,034 – 0,21
Líquidos não-metálicos	0,086 – 0,69
Sólidos não-metálicos (tijolos, pedra, cimento)	0,034 – 2,6
Metais líquidos	8,6 – 76,0
Metais puros	52,0 – 410,0

3.4.1. Influência da Densidade do PUR na Condutividade Térmica

A determinação da densidade é um ponto de controle da qualidade do produto uma vez que ela é um fator determinante na condutividade térmica que segundo Vilar [10] "... A baixa condutividade térmica (ISO 8302 - EN 12667 - ASTM 177 - DIN 52612) das espumas rígidas de poliuretano resulta da sua baixa densidade e da sua estrutura de células pequenas e fechadas, cheias com agentes de expansão auxiliares (AEAs) como os CFC's, CO₂, HCFC's, pentanos, etc.. A condutividade térmica final de uma espuma (ou fator k) é determinada em função das contribuições devidas à: convecção; radiação; condutividade térmica do gás e do polímero; e densidade da espuma..."

A Figura 3.6 mostra o comportamento do fator k (Fig. 3.6A) e das diversas contribuições (Fig. 3.6B) em função da densidade da espuma de PU.

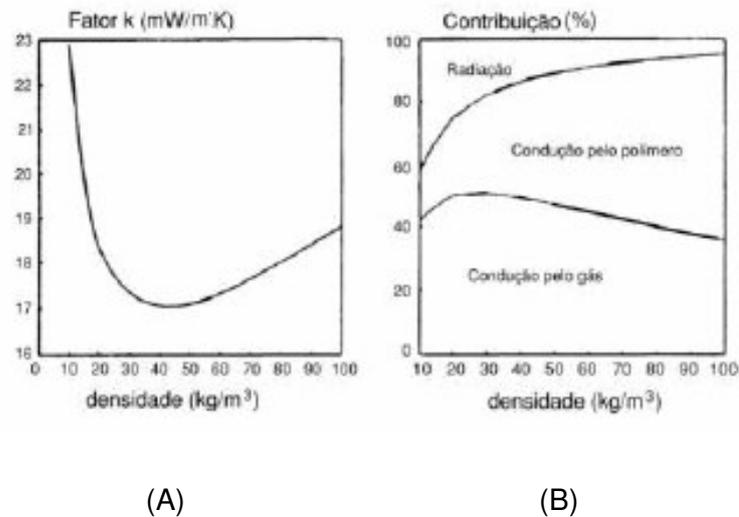


Figura 3.6. Condutividade térmica (A) e contribuições de transferência de calor (B) da espuma em função da densidade [10].

A curva do fator k , apresentado na Figura 3.6A em função da densidade mostra um mínimo em torno de 30 a 50 kg/m^3 , o qual pode ser explicado em termos do balanço entre a condução do calor por radiação na fase gás e pela estrutura polimérica. Mostrado na Figura 3.6B.

3.5. Transferência de Calor na Espuma de PU

A espuma rígida de PU é formado pelo corpo polimérico e gás contido nas células formadas por este polímero. A transferência de calor ocorre através de 4 formas: condução através do gás; condução através do polímero; radiação e convecção [36]. Segundo Villar [10], as contribuições de convecção e radiação podem ser desprezadas por serem pequenas, no entanto, quando a densidade da espuma é menor que 30 kg/m^3 , a contribuição por radiação deve ser levada em conta, devido as paredes das células serem muito finas. A estrutura das células tem grande influência, e a contribuição da radiação diminui com o aumento do número de células por unidade de volume e o fator k também decresce. Conseqüentemente, a redução do tamanho das células é uma forma de diminuir o fator k . Já a natureza química do PU tem pouca influência na condutividade térmica.

Em densidades maiores, a condutividade pelo PU torna-se mais significativa, o que explica a elevação do fator k . Na faixa de densidade das espumas de PU utilizadas em isolamento térmico (30 a 60 kg/m^3), a transmissão de calor através da

fase sólida polimérica é cerca de 30%, conforme mostra a Figura 3.6B. Enquanto que, a condutividade térmica do gás contribui com cerca de 40% do total do fator k.

Outro fator importante na condutividade térmica das espumas de PU é a utilização de AEAs com baixa condutividade térmica. Pois, um bom agente de expansão possui baixa solubilidade na matriz polimérica e boa solubilidade na mistura reagente e apresenta pouca tendência a se difundir através das membranas das células permitindo assim, a formação de células fechadas. Em geral a condutividade térmica do gás diminui com o aumento do peso molecular, mas aumenta com o aumento da temperatura [10].

A Figura 3.7 apresenta a condutividade de diversos gases que são utilizados como agente expansor auxiliar.

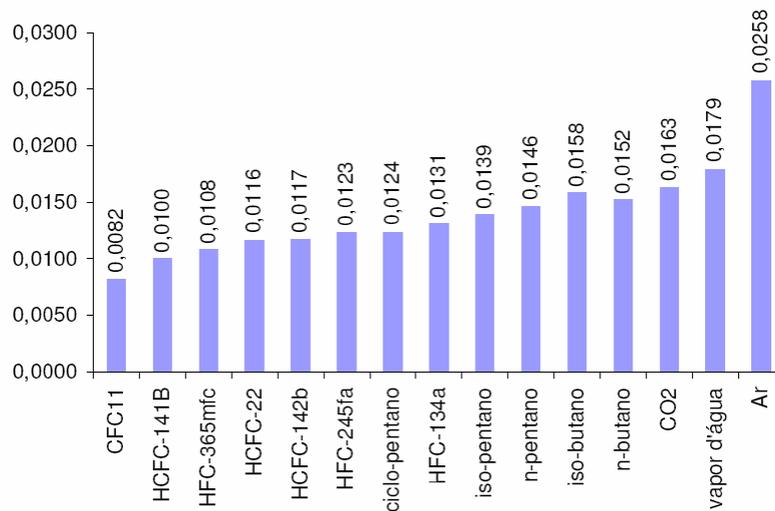


Figura 3.7. Condutividade térmica de diferentes AEA's (W/mK) adaptado de Villar[10].

3.6. Características das Espumas

Existem vários tipos de espumas de PU, sendo que elas podem ser rígidas ou flexíveis e com células abertas [43] ou fechadas [44 - 46]. Neste estudo utilizou-se uma PUR de células fechadas (do inglês, *closed-cell*). Estas espumas rígidas de PU são formadas por dois constituintes: um gasoso - o agente expansor; e outro sólido – estrutura do polímero.

A conjugação da parte sólida, o polímero, e o agente expensor produzem uma estrutura altamente reticulada, células, onde este reticulado é preenchido pelo gás (AEA) [44].

Na literatura existem estudos que apresentam espumas de PUR onde foram agregados materiais na sua formulação. Quando se analisa a micrografia destas espumas verifica-se que não ocorram alterações morfológicas conforme mostra a Figura 3.8 [44].

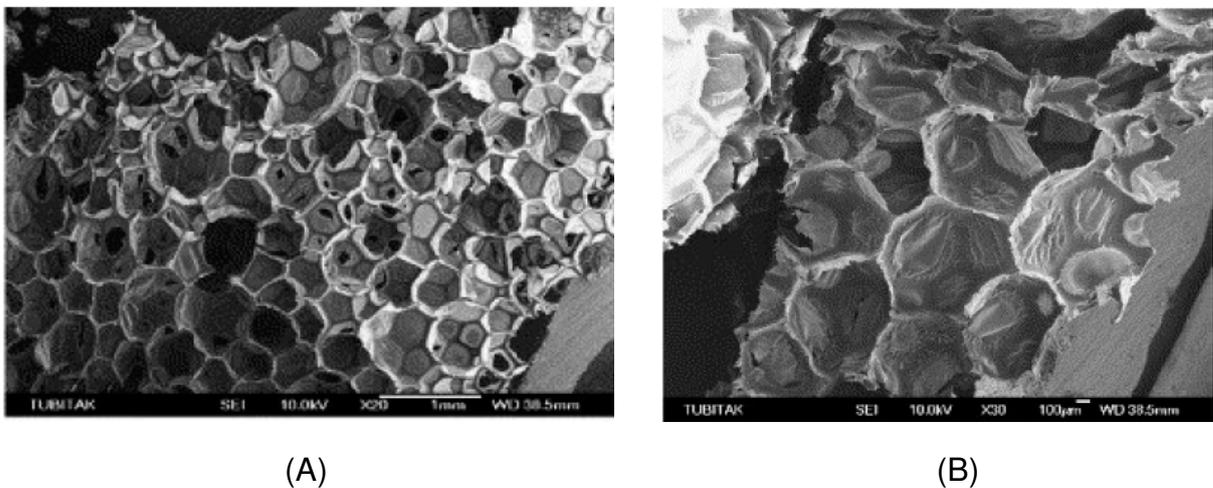


Figura 3.8. Micrografia de espuma de PUR com materiais agregados: (A) n-hexadecano e $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; (B) somente n-hexadecano[44].

A Figura 3.8 mostra também a estrutura morfológica típica de espumas PUR, com células fechadas e em forma geométrica hexagonal similar ao favo de mel (do inglês, *honeycomb*) [44].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico são apresentados os materiais utilizados na obtenção de espumas PU a partir de reciclagem química e mecânica, a metodologia utilizada nestes processos e a caracterização das espumas obtidas.

4.1. Materiais

No estudo de reciclagem de espumas PU foram usadas espumas rígidas de poliuretano que são utilizadas como isolante térmico em refrigeradores, freezers, construção civil e produtos para se manter a temperatura constante. A espuma de PU comercial, normalmente, é obtida através da reação de polimerização entre o polioli e o isocianato acompanhada pela expansão física proporcionada por um agente expensor. Neste trabalho foram utilizados resíduos ou sobras desta espuma comercial e matérias-primas comerciais cedidas pela empresa Termolar S.A., bem como, reagentes e solventes comerciais do Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR) da PUCRS. Na Tabela 4.1 são apresentados dados sobre as matérias-primas, reagentes e solventes utilizados neste estudo.

Tabela 4.1. Matérias-primas, reagentes e solventes utilizados.

Produto	Origem	Observação
Polioli Comercial	Basf	Elastopor HBR 2010/3 (nome comercial); mistura de polióis contendo ativadores, estabilizantes, e agentes de expansão (HCFC)
Isocianato Comercial	Basf	Iso PMDI 92140 (nome comercial); MDI (Difenil metil diisocianato)
Polioli Bruto	LOR	Produto da glicólise de espuma PUR
Piridina	J.T. Baker	Pureza: 99,98 %

Acetato de Etila	Vetec	Pureza :99,5%
Ácido Perclórico 70%	Merck	Pureza: 70 – 72,0 %
Anidrido Acético	Merck	Pureza: 97 %
Dietilenoglicol	Vetec	Pureza: 99 %
Dietilamina (DEA)	Merck	Pureza: 40%

A Tabela 4.2 apresenta os valores de densidade e viscosidade, a 25°C, para os componentes comerciais polioli e isocianato usados neste trabalho.

Tabela 4.2. Densidade e Viscosidade das matérias-primas utilizadas.

Matéria-Prima	Densidade (g/cm³)	Viscosidade (mPa.s)
Poliol Comercial ^a	1,14	410
Isocianato Comercial ^a	1,23	220

(a) valores obtidos das fichas técnicas [47].

4.2. Métodos

4.2.1. Reação de Glicólise

Em uma reação de glicólise típica, utilizou-se um reator de vidro (500mL volume interno) equipado com um termopar, sistema de controle de temperatura, agitação mecânica e um condensador. Inicialmente, 15g de resíduo de PUR foi triturado e adicionado ao reator, em seguida, adicionou-se 200 mL de dietilenoglicol e catalisador DEA (1% em massa). A temperatura de reação foi de 200°C, mantida durante 3 horas sob atmosfera inerte de N₂. Ao final de 3 horas de reação obteve-se um líquido escuro com pequena viscosidade. A Figura 4.1 apresenta um esquema da reação de glicólise.

A Figura 4.1 mostra o sistema reacional utilizado para a reação de glicólise em laboratório.



Figura 4.1. Reator utilizado para glicólise de PU em laboratório.

4.2.2. Micronização de Resíduo de Espuma de PUR

A micronização dos resíduos de espuma de PUR foi realizada em um equipamento micronizador de discos da marca Colortene.

4.2.3. Distribuição Granulométrica da Espuma Micronizada

O produto da micronização passou por uma classificação granulométrica, utilizando-se peneiras com aberturas de $250\mu\text{m}/\text{mm}$, $106\mu\text{m}/\text{mm}$, $75\mu\text{m}/\text{mm}$ e $38\mu\text{m}/\text{mm}$, correspondendo a 60, 150, 200 e 400 mesh, respectivamente. O procedimento utilizado para obtenção da distribuição granulométrica foi conforme descrito na norma ASTM D 422 [48], onde o tempo de peneiramento é alcançado quando não mais de 1% em massa do material numa peneira não ultrapassa essa peneira durante 1 minuto de peneiramento.

4.2.4. Obtenção da Espuma de PUR Reciclada

A espuma de PUR reciclada foi obtida através do seguinte procedimento: em misturador do tipo batelada foi adicionado polioliol comercial (componente A) e o polioliol bruto (obtido da reação de glicólise) ou a espuma micronizada de PUR em percentuais de 2 e 5% em massa. Para a mistura do polioliol bruto, nos dois percentuais, utilizou-se uma agitação durante 5 minutos com rotação de 310 rpm do misturador, já para a mistura do polioliol comercial com o PUR micronizado, nos dois percentuais, foi necessário um tempo de 10 minutos para completa homogeneização das partes sendo que a rotação também foi alterada para 550 rpm.

As formulações testadas foram elaboradas para a quantidade mínima de trabalho de 10 kg de polioliol no equipamento. A Tabela 4.3 apresenta as formulações usadas na obtenção das espumas PUR recicladas.

Tabela 4.3. Formulações e seus percentuais em massa dos polióis utilizados.

Formulação	Polioliol comercial (%)	Polioliol Bruto (%)	PUR Micronizado (%)
1	98	2	-
2	95	5	-
3	98	-	2
4	95	-	5
5	100	-	-

Após as misturas feitas, as mesmas foram transferidas para uma injetora de baixa pressão (até 5kg/cm²), da marca Decker de fabricação americana. Este equipamento é composto por dois reservatórios para armazenar as matérias primas sendo que um dos tanques armazena diisocianato e outro a mistura, previamente

feita. As matérias-primas dos tanques são bombeadas para o cabeçote da máquina. O cabeçote é constituído por uma câmara e um misturador tipo “aletas” (misturador) onde é realizada a homogeneização das matérias-primas e também, tem-se o início da reação química que se completará no molde do corpo de prova. O tempo de injeção (abertura das válvulas do cabeçote) para dentro da câmara do cabeçote é de 5 segundos. Em todas as formulações foram utilizados os mesmos parâmetros de processamento: rotação do misturador do cabeçote de 7000 rpm, intervalo de temperatura de 18º a 25º C do polioli mantido no tanque e intervalo de temperatura de 40º a 45ºC do diisocianato mantido no tanque.



Figura 4.2. Injetora de baixa pressão de PU.

4.3. Caracterizações Físicas e Químicas do Polioli Bruto

Os procedimentos utilizados para obter as características físicas e químicas, como densidade, viscosidade e índice de hidroxilas do polioli bruto, bem como das misturas de polioli com 2 e 5% de polioli bruto são descritas a seguir:

4.3.1. Densidade

A densidade do polioli bruto obtido da glicólise e as misturas de polióis (poliol comercial + 2 ou 5% de polioli bruto) foi medida com um densímetro da marca ARBA, as medições foram realizadas na temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$.

4.3.2. Viscosidade

As medidas de viscosidade relativa do polioli bruto obtido da glicólise e as misturas de polióis (poliol comercial + 2 ou 5% de polioli bruto) foram realizadas em um viscosímetro Brookfield, modelo RVDV-I, a 25°C , utilizando spindle de no. 21, com velocidade de rotação de 50 rpm.

4.3.3. Massa Molar

Amostras dos polióis comercial, bruto e as misturas de 2 e 5% foram dissolvidas em THF (10 mg/mL) e analisadas em um GPC da Waters Instruments equipado com uma bomba isocrática 1515 (eluente: THF, fluxo: 1 mL/min), set de colunas Styragel (temp. das colunas: 40°C) e detector de índice de refração 2414 (temp. do detector: 35°C).

4.3.4. Índice de Hidroxila (IOH)

Os valores de índice de hidroxila do polioli bruto e das misturas de polioli de 2 e 5% foram obtidas através do Método “Número de OH por Catálise Ácida” [49]. Inicialmente pesa-se dentro de um erlenmeyer, 5g de amostra de polioli, adiciona-se 10mL da solução acetilante (acetato de etila, ácido perclórico e anidrido) previamente preparada. Coloca-se a mistura em agitação por dez minutos ou até a dissolução completa da mesma em temperatura ambiente ou com aquecimento de até 50°C para favorecer a dissolução. O procedimento foi realizado em duplicata e

foi feito uma análise em branco. Após adiciona-se 30mL de piridina e 30mL de água destilada. Esta solução é agitada durante 5 minutos e após é titulada com NaOH 0,5N. O resultado é obtido através da equação 4.1 e o IOH é expresso em mg KOH/g amostra.

$$IOH = \frac{(B - A).N.MM}{m_1} \quad (4.1)$$

Onde:

B = volume de solução de NaOH gasto para a amostra em branco em mL

A = volume de solução de NaOH gasto para a amostra de polioli em mL

N = normalidade (no caso de NaOH é igual a molaridade) da solução padronizada de NaOH (mol/L)

MM = massa molar do NaOH (g/mol)

m_1 = massa de amostra pesada (g)

4.4. Caracterizações das Espumas Recicladas

4.4.1. Densidade de Núcleo

Para obtenção da densidade de núcleo foi através do Laboratório de Polímeros da empresa Basf Poliuretanos Ltda em Mauá, São Paulo. O procedimento de execução do teste foi conforme NBR 8537 [50].

4.4.2. Resistência a Compressão

A obtenção da resistência a compressão foi através do Laboratório de Polímeros da empresa Basf Poliuretanos Ltda em Mauá, São Paulo. O procedimento de execução do teste foi conforme DIN 53421 [51].

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para esta caracterização foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura com o equipamento PHILIPS modelo XL30 com tensão de aceleração de 20kV e metalização da amostra com ouro. As análises de MEV foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da PUCRS.

4.4.4. Condutividade Térmica (Fator k)

As medidas do fator k foram obtidas através do equipamento Medidor de Condutividade Térmica, modelo Fox 200, marca LaserComp no Laboratório de Polímeros da empresa Basf Poliuretanos Ltda em Mauá, São Paulo. O procedimento de execução do teste foi conforme NBR 12094 [52].

Os corpos de prova utilizados tem a dimensão dos moldes, sendo esta 200 mm x 200 mm e 50mm de espessura.

A Figura 4.4 apresenta um corpo de prova da espuma comercial nas dimensões exigidas para o ensaio de condutividade térmica.

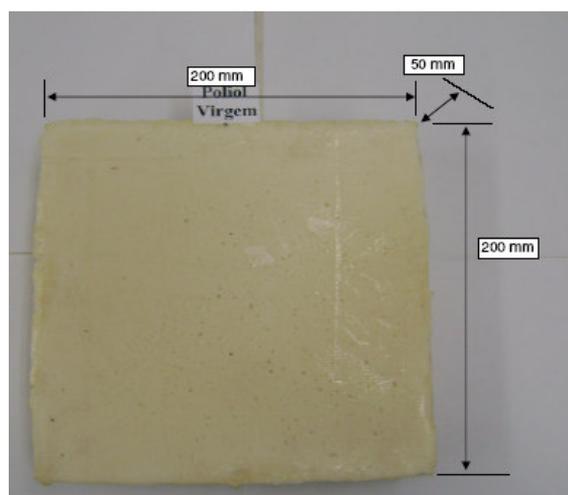


Figura 4.4. Corpo de prova de uma espuma comercial.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados do estudo comparativo dos coeficientes de condutividade térmica das espumas recicladas química e mecanicamente com relação à espuma comercial são apresentados em duas partes. Na primeira, são apresentadas características como densidade, viscosidade, massa molar e índice de hidroxilas do polioliol comercial e do polioliol bruto obtido da glicólise, bem como, das misturas de polióis (polioliol comercial + polioliol bruto) utilizadas neste estudo. Na segunda parte, são apresentados os comparativos da densidade de núcleo, resistência compressão, morfologia e condutividade térmica, das espumas recicladas versus espuma comercial.

5.1. Características Físicas e Químicas do Polioliol Bruto e suas Misturas

A Tabela 5.1 apresenta os valores de densidade, viscosidade, massa molar e índice de hidroxilas (IOH) dos polióis comercial (PC), bruto (PB) e misturas com 2 e 5% de polioliol bruto. Estes experimentos foram realizados à temperaturas de 23°C

Tabela 5.1. Densidade e Viscosidade das matérias-primas utilizadas.

Polioliol	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (mPa.s)	<i>Mn</i> (g/mol)	<i>Mw</i> (g/mol)	IOH (mg KOH/g)
Polioliol comercial	1,10	277	1448	1491	52 - 98
Polioliol Bruto	1,15	71	1514	2029	77 - 81
Mistura 2% (PC+ 2%PB)	1,12	271	1435	1472	68 -100
Mistura 5% (PC+ 5%PB)	1,12	220	1446	1482	104 - 131

A Tabela 5.1 mostra que as densidades do polioliol bruto ($1,15 \text{ g/cm}^3$) e das misturas 2 e 5% ($1,12 \text{ g/cm}^3$ para ambas as misturas) são semelhantes a densidade do polioliol comercial ($1,14 \text{ g/cm}^3$). O mesmo pode ser observado quando é comparado as viscosidades das misturas de polioliol (271 mPa.s para a mistura 2% e 220 mPa.s para a mistura 5%) com a viscosidade do polioliol comercial (277 mPa.s), apesar do polioliol bruto apresentar uma viscosidade muito mais baixa (71 mPa.s). Este fato mostra que os valores de densidade e viscosidade das misturas não são influenciados pelo polioliol bruto, já que as mesmas possuem um percentual relativamente baixo de polioliol bruto.

A reciclagem química produziu uma mistura de polioliol bruto com massas moleculares médias ($M_n= 1514$ e $M_w=2029 \text{ g/mol}$) similares ao do polioliol comercial ($M_n= 1448$ e $M_w=1491 \text{ g/mol}$), como mostra a Tabela 5.1. Da mesma forma, os valores de índice de hidroxilas para o polioliol bruto (77-81 mg KOH/g) estão na mesma ordem de grandeza daquela obtida no polioliol comercial (52-98 mg KOH/g). As misturas com 2 e 5% de polioliol bruto possuem massas moleculares médias próximas as do polioliol comercial (Tabela 5.1). Estes dados corroboram os resultados encontrados de massas moleculares que mostram que a glicólise é um eficiente processo químico para a obtenção de polioliol bruto a partir de resíduos de espuma rígida.

5.2. Caracterização das Espumas Recicladas

5.2.1. Distribuição Granulométrica da Espuma Micronizada

A Tabela 5.2 apresenta a classificação granulométrica realizada na espuma micronizada que foi usada na reciclagem mecânica.

Peneira (mesh)	Tamanho (μm)	Quantidade de espuma (%)
60	250	29,5
150	106	51,0
200	75	13,2
400	38	6,3

A análise granulométrica da espuma micronizada (Tabela 5.2) mostra que a maior parte da espuma que foi micronizada possui tamanho de partículas acima de 106 μm (80,53%). Desta forma, a espuma micronizada não foi previamente separada para o uso na reciclagem mecânica.

5.2.2. Densidade das Espumas e Resistência a Compressão

A Tabela 5.3 apresenta os valores de densidade de núcleo e resistência a compressão das espumas comercial e reciclada por via química e por via mecânica.

Tabela 5.3. Resultado da densidade núcleo e resistência a compressão para as amostras de espuma comercial e espumas obtidas pela reciclagem química e mecânica.

Tipo	% de Reciclado	Densidade de núcleo (kg/m^3) (NBR 8537)	Resistência Compressão (kPa) (DIN 53421)
Espuma comercial	0	32	100,3
		35,4	109,1
Espuma reciclada quimicamente	2	31,8	113,5
		34,4	124,9
	5	33,7	103,3

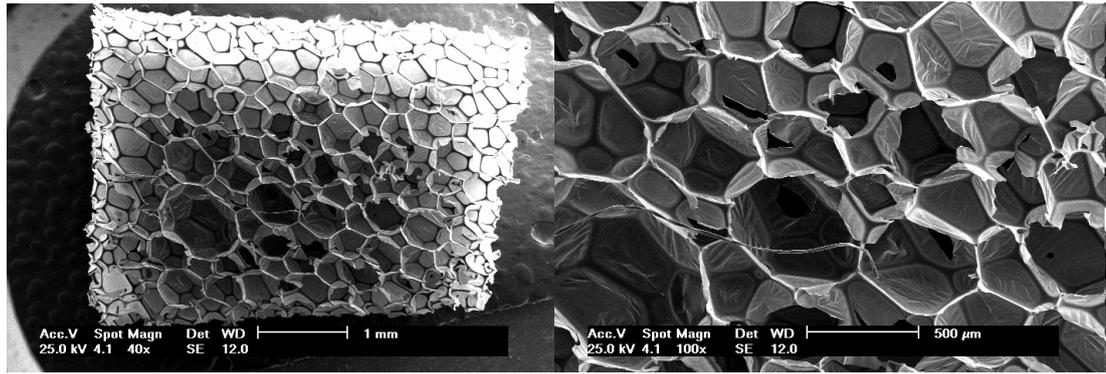
		30,5	109,9
Espuma reciclada mecanicamente	2	32,8	114,9
		31,7	98,4
	5	28,7	116
		31,3	107,6

Como pode ser observado na Tabela 5.3, o maior valor de densidade de núcleo média foi obtido na espuma com 2% de polioli bruto com um a densidade média de $33,1 \text{ kg/m}^3$, sendo este valor similar ao da espuma comercial (densidade de núcleo média $33,7 \text{ kg/m}^3$). Já as espumas obtidas com 2% de espuma micronizada (reciclagem mecânica) e 5% de polioli bruto apresentaram uma densidade de núcleo média similar a uma típica espuma de PUR [10] (32 kg/m^3), onde os valores médios encontrados foram $32,1 \text{ kg/m}^3$ para espuma com 5% de polioli bruto e $32,25 \text{ kg/m}^3$ para 2% de espuma micronizada (reciclagem mecânica). Para a incorporação de 5% de espuma micronizada (reciclagem mecânica) a densidade de núcleo média ficou em 30 kg/m^3 sendo este valor inferior a uma típica espuma de PUR [10].

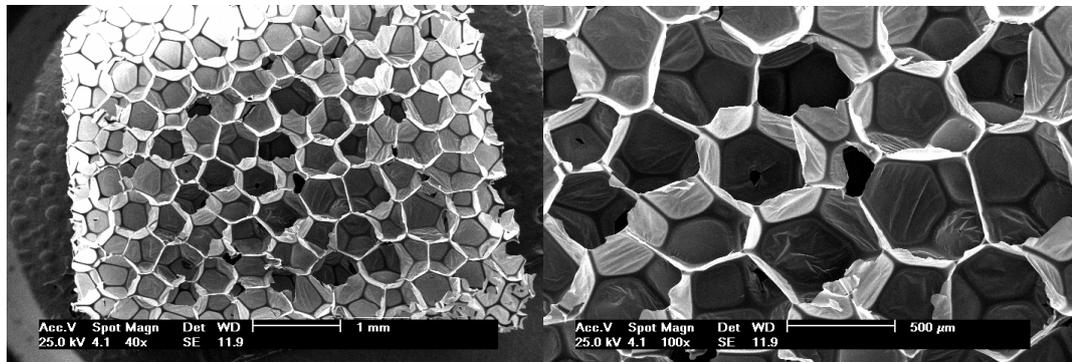
A resistência à compressão, conforme Tabela 5.3, é possível observar que os valores estão similares ao da espuma comercial, sendo que o melhor desempenho médio ficou com a espuma reciclada quimicamente com 2% de polioli bruto.

5.2.3. Morfologia Estrutural

As espumas obtidas pelas reciclagens química e mecânica foram avaliadas também com relação as suas características morfológicas. A Figura 5.1 mostra as micrografias obtidas das espumas recicladas quimicamente com 2 e 5% de polioli bruto incorporado.



(A)

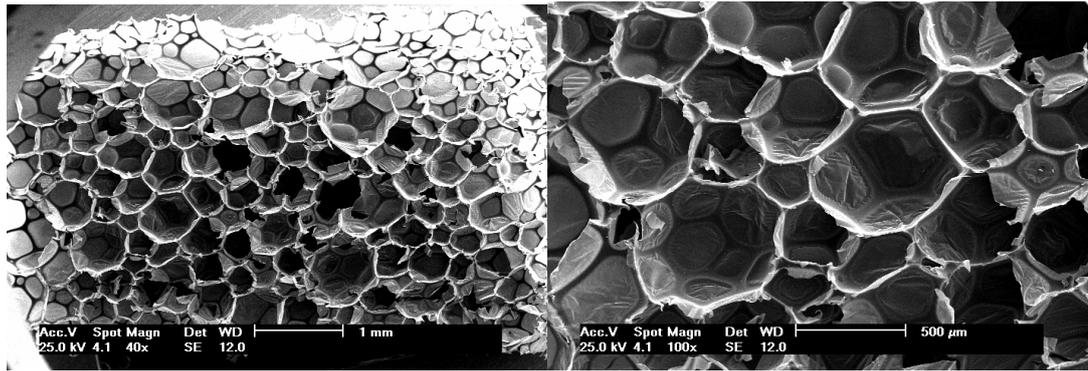


(B)

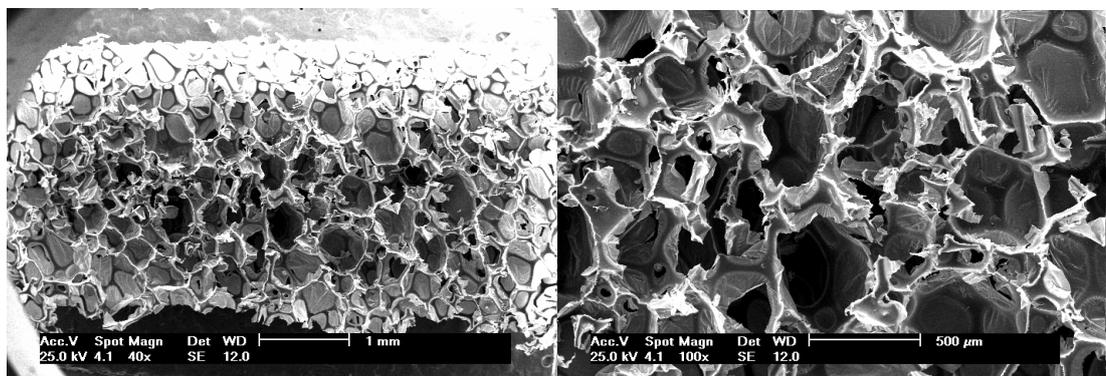
Figura 5.1 Micrografias das espumas recicladas quimicamente com 2% (A) e 5% (B) de poliálcool bruto incorporado.

A espuma obtida por reciclagem química com 2% de poliálcool bruto (Figura 5.1A) apresentou uma distribuição média de tamanho de células entre 400 a 800 μm e a espuma obtida com 5% de poliálcool bruto (Figura 5.1B) apresentou uma distribuição média de tamanho de células de 440 a 450 μm . As espumas obtidas por reciclagem química apresentaram uma homogeneidade de células com formas definidas.

A Figura 5.2 mostra as micrografias obtidas das espumas recicladas mecanicamente com 2 e 5% de espuma micronizada.



(A)



(B)

Figura 5.2 Micrografias das espumas com 2% (A) e 5% (B) de resíduos incorporados através de reciclagem mecânica.

A espuma obtida por reciclagem mecânica com 2% de espuma micronizada (Figura 5.2A) apresentou uma distribuição média de tamanho de células entre 420 a 791 μm e a espuma obtida com 5% de espuma micronizada (Figura 5.2B) apresentou uma distribuição média de tamanho de células de 294 a 535 μm . As espumas obtidas por reciclagem mecânica apresentaram uma heterogeneidade de células com formas pouco definidas.

A Figura 5.3 mostra as micrografias obtidas da espuma comercial.

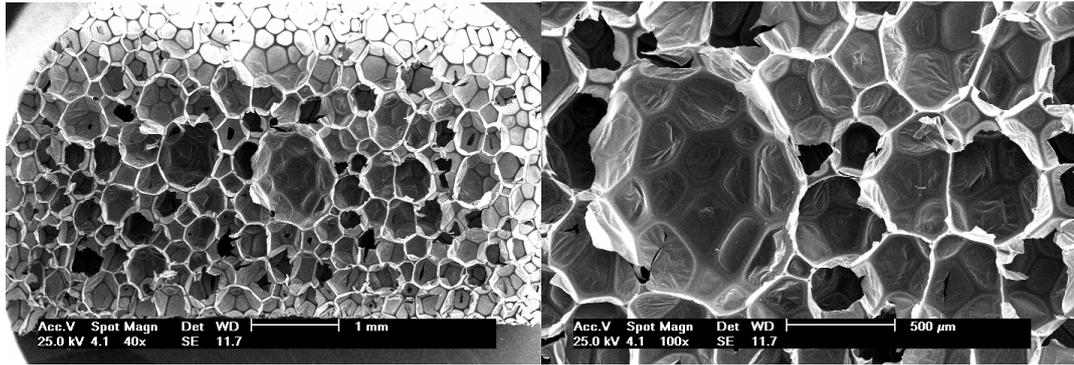


Figura 5.3. Micrografias da espuma comercial.

A espuma comercial, obtida nas mesmas condições que das espumas recicladas, apresentou uma distribuição média de tamanho de células entre 356 a 888 μm com homogeneidade de células e formas definidas. Também, se pode observar na Figura 5.3 que as células, da espuma comercial, romperam em pontos bem definidos, ou seja, no fundo ou no início de células. Outra observação é que existem muitas células rompidas fora da superfície de corte o que pode significar um excesso de agente expansor do tipo CO_2 .

Nas imagens das micrografias da espuma de reciclagem mecânica 2 e 5% (Figuras 5.2A e 5.2B, respectivamente) é possível verificar que existe uma irregularidade no formato das células, este fato provavelmente deve-se as partículas de espuma micronizada que foram adicionadas ao polioli comercial, onde o atrito de partículas sólidas pode ter influenciado na formação das células. Outra observação é na forma como ocorreu a fratura do material, principalmente na amostra com 5% de material reciclado (Figura 5.2B), neste caso, houve um rompimento “caótico” das células, não existe um padrão de ruptura como nas amostras de espuma comercial e espumas recicladas quimicamente. Este resultado com a espuma reciclada mecanicamente pode ser devido ao elevado número de partículas que podem estar formando pontos de concentração de tensão quando a amostra sofre esforço mecânico (tração). Já nas micrografias da espuma de reciclagem química 2 e 5% (Figuras 5.1A e 5.1B, respectivamente) verificou-se uma homogeneidade na forma das células e a ruptura apresentou-se bem regular demonstrando que ocorreram em pontos bem definidos, ou seja, no fundo ou no início das células. Entende-se que neste caso a adição do polioli bruto teve melhor homogeneização ao polioli

comercial proporcionando uma espuma tão boa quanto à espuma formulada só com polioliol comercial.

Por último, observou-se através das micrografias que a reciclagem tanto química como mecânica produziu uma espuma com tamanho médio de célula menor do que aquela observada na espuma comercial. Este fato pode estar associado a menor quantidade de agente expensor nestas espumas do que na espuma comercial, já que não foi adicionada quantidade extra de agente expensor nos processos de reciclagens.

5.2.4. Condutividade Térmica das Espumas

A Tabela 5.4 apresenta os valores do fator de condutividade térmica (fator k) das espumas obtidas a partir da reciclagem química e mecânica e para espuma comercial.

Tabela 5.4. Resultado da condutividade térmica (fator k) para as amostras de espuma obtidas pela reciclagem química e mecânica.

Tipo	% de Reciclados	Fator K (W/m.K)
Espuma comercial	0	0,02115
		0,02167
Espuma reciclada quimicamente	2	0,02113
		0,02089
	5	0,02039
		0,02086
Espuma reciclada mecanicamente	2	0,02112
		0,02117
	5	0,02245
		0,02225

Os valores do coeficiente de condutividade térmica (fator k) das espumas recicladas, mostrados na Tabela 5.4, são similares ao da espuma comercial, indicando que as espumas obtidas através das reciclagens química e mecânica apresentam bom desempenho como material isolante assim como a espuma comercial. Conseqüentemente, as espumas obtidas através destes processos de reciclagem mostraram-se viáveis para aplicação no mercado, onde espumas comerciais (com o agente expensor HCFC-141B) usadas para este fim tem valores em torno de 0,022 W/m.K (valor indicado pelo Laboratório de Polímeros da empresa Basf Poliuretanos).

Conforme descrito na literatura [10] a condutividade térmica de uma espuma de PUR depende de várias contribuições, como por exemplo, radiação, condução pelo polímero e pelo agente expensor, entre outros. Como já mostrado no gráfico fator k *versus* densidade (Figura 3.6, item 3.6B), valores mínimos do fator k podem ser alcançados com densidades em torno de 30 a 50 kg/m³, onde se encontra as espumas comerciais de PUR. As espumas obtidas através das reciclagens química e mecânica apresentaram este mesmo comportamento com relação à espuma comercial. Da mesma forma, pode-se estimar através do gráfico de contribuição *versus* densidade (Figura 3.6, item 3.6B) que para as espumas recicladas tem-se uma parcela de contribuição por condução pelo gás de cerca de 49% e uma contribuição de cerca de 41% pela condução do polímero, o resto deve-se a contribuição da radiação do calor no material.

6. CONCLUSÕES

Muitos processos de reciclagem que utilizam os resíduos de espuma PUR vêm sendo estudados como uma forma de minimizar o impacto ambiental causado por resíduos de poliuretano na natureza e, também, como uma alternativa economicamente viável.

Este trabalho mostrou que:

- É possível a utilização de resíduos de espuma de PUR para obtenção de espuma reciclada com até 5% de resíduos incorporados, via processo de reciclagem química ou mecânica;
- A reciclagem química (glicólise) a partir de resíduos de espuma PUR produziu uma mistura bruta de polióis com densidade de $1,15 \text{ g/cm}^3$, viscosidade de 71 mPa.s, massa molar numeral média de 1514 g/mol, massa molar ponderal média 2029 e índice de hidroxilas de 77-81 mg KOH/g, características semelhantes ao do polioliol comercial;
- As misturas de polioliol comercial e polioliol bruto (2% e 5% de polioliol bruto) utilizadas na obtenção de espuma reciclada também apresentaram características semelhantes ao polioliol comercial;
- A distribuição granulométrica mostrou que a espuma micronizada utilizada na reciclagem mecânica possui, quase que na totalidade, tamanho de partícula maior que $106 \mu\text{m}$;
- A espuma reciclada quimicamente com 2% de polioliol bruto apresentou densidade de núcleo média de $33,1 \text{ kg/m}^3$, valor similar ao da espuma comercial ($33,7 \text{ kg/m}^3$). No entanto, a espuma obtida com 5% de polioliol bruto apresentou densidade de núcleo média um pouco menor ($32,1 \text{ kg/m}^3$);

- A espuma reciclada mecanicamente com 2% de espuma micronizada apresentou densidade de núcleo média ($32,25 \text{ kg/m}^3$) próxima a uma PUR típica ($32,0 \text{ kg/m}^3$) e um pouco menor que da espuma comercial;

- A espuma reciclada mecanicamente com 5% de espuma micronizada apresentou densidade de núcleo média ($30,0 \text{ kg/m}^3$) abaixo de uma PUR típica ($32,0 \text{ kg/m}^3$);

- A reciclagem química produziu espumas com morfologia de células mais definidas, enquanto que a reciclagem mecânica produziu células mais heterogêneas e com rupturas indefinidas. Os tamanhos médios de células apresentaram-se menores nas espumas recicladas quando comparado com a espuma comercial, este fato pode estar associado a menor quantidade de agente expensor nas espumas recicladas;

- Os valores do coeficiente de condutividade térmica (fator k) das espumas recicladas (em torno de $0,021 \text{ (W/m.K)}$) são similares ao da espuma comercial ($0,022 \text{ W/m.K}$), indicando que as espumas obtidas através das reciclagens química e mecânica apresentam bom desempenho como material isolante;

- A espuma que apresentou melhor desempenho foi a espuma reciclada quimicamente com 2% de polioliol bruto, pois apresentou a melhor densidade de núcleo média, a melhor resistência a compressão e a melhor condutividade térmica

- Enfim, a reutilização de resíduos de descarte industrial de espumas rígidas teve um ganho real ambiental e econômico. Uma estimativa da empresa Termolar S.A mostra que o ganho econômico utilizando-se a reciclagem mecânica é de 47% comparada com a venda do resíduo de espuma.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma sugestão para trabalhos futuros seria o acompanhamento do efeito da mistura de polióis com a espuma micronizada no desgaste do equipamento;

Outro importante estudo seria realizar um acompanhamento das formulações com poliol comercial e poliol bruto (2 e 5% de poliol bruto) com a correção da quantidade de agente expensor conforme poliol comercial;

E por último, um estudo de maior incorporação de espuma micronizada e/ou poliol bruto na formulação de espumas PUR.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KRÓL, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. Progress in Materials Science. V. 52, p. 915-1015, 2007.
- [2] DODGE, J. Polyurethanes and Polyureas. In: Rogers, M. E.; Long, T. E. (Ed.). Synthetic Methods in Step-Growth Polymers. United States of America: John Wiley & Sons, p.197-258, 2003.
- [3] MILLS, N.J. Polymer Foams Handbook, 2007, 19-37 p.
- [4] MILLS, N. J.; FITZGERALD, C; GILCHRIST, A.; VERDEJO, R.. Polymer foams for personal protection: cushions, shoes and helmets. Composites Science and Technology. v. 63, p. 2389-2400, 2003.
- [5] KRUPERS, Maarten J.; BARTELINK, Camiel F.; GRÜNHAEUER, Henri J.M.; MOLLER, Martin. Formation of rigid polyurethane foams with semi-fluorinated diblock copolymeric surfactants. Polymer. v. 39, p. 2049-2053, 1998.
- [6] VILAR, Walter. Química e tecnologia de poliuretanos. Disponível em: <www.Poliuretanos.com.br> Acesso em: março 2009.
- [7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO – Abiplast. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br>>. Acesso em: 19 março 2009.
- [8] WATANDO, Hiroko; SAYA, Shioko; FUKAYA, Taro; FUJIEDA, Shinetsu;

YAMAMOTO, Masaaki. Improving chemical recycling rate reclaiming polyurethane elastomer from polyurethane foam. *Polymer Degradation and Stability*, v.91, p. 3354-3359, 2006.

[9] VILAR, Walter. *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*. 2^o ed. Rio de Janeiro: Vilar consultoria Ltda, 1998. 1.1- 1.7 p.

[10] VILAR, Walter. *Química e tecnologia de poliuretanos*. Disponível em: <www.Poliuretanos.com.br> Acesso em: julho 2009.

[11] POLIURETANO CLIPPING. POLIURETANO. *Ecológico da Ecopol*. Disponível: <<http://poliuretano.wordpress.com/category/reciclagem/>>. Acesso em: 25 fevereiro 2009.

[12] BORDA, Jenö; PÁSZTOR, Gabriella; ZSUGA, Miklós. Glycolysis of polyurethane foams and elastomers. *Polymer Degradation and Stability*, v. 68, p. 419-422, 2000.

[13] MILLS, NJ; *Polymer Foams Handbook*. BH, 2007, 19-37p.

[14] MILLS, N. J.; FITZGERALD, C.; GILCHRIST, A.; VERDEJO, R.. *Polymers foams for personal protection: cushions, shoes and helmets*. *Composites Science and Technology*, v. 63, p. 2389-2400, 2003.

[15] ULRICH, Henri. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Updated by Staff Published online: 16 June, 2006, John Wiley & Sons, p. 1-35. Disponível em: <<http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/0471238961/home>>. acesso em: março 2009.

[16] SEO, Dongjin; YOUN, Jae Ryou. Numerical analysis on reaction injection molding of polyurethane foam by using a finite volume method. *Polymer*, v.46, p. 6482-6493, 2005

[17] ROSATO, Dominick V.; ROSATO; Donald V.; ROSATO, Matthew V.. *Reaction Injection Moulding*. *Plastic Product Material and Process Selection Handbook*, p.406-427, 2004.

- [18] FAN, Lian Hua; HU, Chun Pu; PAN, Zhao Qi; ZHANG, Zhi Ping; YING, Sheng Kang. Polymerization of polyurethane and vinyl ester resin interpenetrating polymer networks during reaction injection moulding process. *Polymer*, v.38, p. 3609-3616, 1996.
- [19] SAINT-MICHEL, Fabrice ; CHAZEAU, Laurent ; CAVAILLÉ, Jean-Yves ; CHABERT, Emanuelle. Mechanical properties of high density polyurethane foams : I Effect of the density. *Composites Science and Technology*, v. 66, p. 2700-2708, 2006.
- [20] JINGJIANG, Liu; WENZHONG, Liu; HUARONG, Zhou; CHUNRONG, Hou; SHAORU, Ni. Morphology and dynamic mechanical properties of AB crosslinked polymers based on polyurethanes. *Polymer*, v.32, p. 1361-1368, 1991.
- [21] SAINT-MICHEL, Fabrice ; CHAZEAU, Laurent ; CAVAILLÉ. Mechanical properties of high density polyurethane foams: II Effect of the filler size. *Composites Science and Technology*, v. 66, p. 2709-2718, 2006.
- [22] ZIA, Khalid Mahmood; BHAITTI, Haq Nawaz; BHATTI, Ijaz Ahamad. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery. A review. *Reactive and Functional Polymers*, v.67, p. 675-692, 2007.
- [23] MCBRAYER, R. L.; WYSOCKI, D. C.. Polyurethane foams formulation and manufacture, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, 1998.
- [24] OERTEL, G.; *Polyurethane Handbook – Chemistry – Raw Materials – Processing application – Properties*. 2^aed., New York, Hanser Publishers, 1993. p.23.11.
- [25] GRIJÓ, P. E. A.. Estudo Avançado para uso dos resíduos sólidos da indústria do Surf como agregado alternativo na construção civil. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Ambiental e Sanitária: 2003, Joinville.

- [26] WU, Chao-Hsiung et al. Glycolysis of waste flexible polyurethane foam. *Polymer and Degradation and Stability*, v.80, p 103-111, 2003.
- [27] ISOPA. Regarding / Powdering - June 2001. Disponível em: <<http://www.isopa.org/isopa/index.php?page=fact-sheets>>. Acesso em: 25 fevereiro 2009.
- [28] ISOPA. Compression Moulding -June 2001. Disponível em:<<http://www.isopa.org/isopa/index.php?page=fact-sheets>>. Acesso em: 25 fevereiro 2009.
- [29] ISOPA. Chemolysis - June 2001. Disponível em:<<http://www.isopa.org/isopa/index.php?page=fact-sheets>>. Acesso em: 25 fevereiro 2009.
- [30] ISOPA. Re-use of Particles - June 2001. Disponível em:<<http://www.isopa.org/isopa/index.php?page=fact-sheets>>. Acesso em: 25 fevereiro 2009.
- [31] ISOPA. Adhesive Pressing & Bonding - February 2000. Disponível em:<<http://www.isopa.org/isopa/index.php?page=fact-sheets>>. Acesso em: 25 fevereiro 2009.
- [32] WATANDO, Hiroko; SAYA, Shioko; FUKAYA, Taro; FUJIEDA, Shinetsu; YAMAMOTO, Masaaki. Improving chemical recycling rate by reclaiming polyurethane elastomer from polyurethane foam. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91,p. 3354-3359, 2006.
- [33] AL-SALEM, S.M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J.. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, v.29,2009, p. 2625-2643, 2009.

- [34] MOLERO, Carolina; LUCAS, Antonio de.; RODRÍGUEZ, Juan F. Recovery of Polyols from flexible polyurethane foam by “split-phase” glycolysis with new catalysts. *Polymer Degradation and Stability*, v.91, p.894-901, 2006.
- [35] KUMAR, C. Radhesh; KARGER–KOCSIS, J.. Curing and mechanical behavior of carboxylated NBR containing hygrothermally decomposed polyurethane. *European Polymer Journal*, v. 38, p. 2231-2237, 2002.
- [36] WU, Chao-Hsinung et al. Glycolysis of rigid polyurethane from waste refrigerators. *Polymer Degradation and Stability*, v.75, p.413-421, 2002.
- [37] MOLERO, Carolina; LUCAS, Antonio de.; RODRÍGUEZ, Juan F. Recovery of Polyols from flexible polyurethane foam by “split-phase” glycolysis: Study on the influence if reaction paramaters. *Polymer Degradation and Stability*, v.93, p.353-361, 2008.
- [38] HULME, A. J.; GOODHE, T. C. Cost effective reprocessing of polyurethane by hot compression moulding. *Journal of Materials Processing Technology*, v.139, p. 322-326, 2003.
- [39] KRIETH, Frank. *Princípios da Tramsmissão de Calor*. 3º ed. São Paulo: Editora Edgar Blucher Ltda, 1977. 5 – 11p.
- [40] HOLMAN, Jack Philip. *Transferência de Calor*. 1ºed. São Paulo: Editora McGrawHill do Brasil, Ltda. 1– 27p.
- [41] INCROPERA, Franck; DEWIIT, David. *Fundamentos de transferência de calor e de massa*. 3ºed. Rio de Janeiro : Guanabara Koogan. 2 – 5p.
- [42] TSENG, Chung-jen; YAMAGUCHI, Masahito; OHMORI, Takao. Thermal conductivity of polyurethane foams from room temperature to 20K. *Cryogenics*, v. 37, p. 305-312, 1997.
- [43] ANEJA, Ashish; WILKES, Garth L.; YURTSEVER, Ersin; YILGOR, Iskender.

Influence of lithium chloride on the morphology of flexible slabstock polyurethane foams and their plaque counterparts. *Polymer*, v. 44, p. 757-768, 2003.

[44] SARIER, Nihal; ONDER, Emel. Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials. *Thermochimica acta*, v. 454, p. 90-98, 2007.

[45] GONG, L.; KYRIAKIDES, S.; JANG, W.-Y. Compressive response of open-cell foams. Part I: Morphology and elastic properties. *International Journal of Solids and Structures*, v.42, p.1355-1379, 2005.

[46] CHEN, C.; LU, T.J.; FLECK, N.A. Effect of imperfections on the yielding of two-dimensional foams. *J.Mech. Phys. Solids*, v. 47, p. 2235-2272, 1999.

[47] FICHA TÉCNICA – ELASTOPOR[®] HBR2010/3,. BASF Poliuretanos Ltda. ed.01, outubro 2007.

[48] ASTM D 422 - American Society For Testing And Materials, 2002. Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils.

[49] NORMA INTERNA ANALÍTICA, Rodhia – Centro de Pesquisas de Paulínia – São Paulo, Brasil, 1998.

[50] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-ABNT. NBR 8537. Rio de Janeiro, 2003.

[51] Deutsches Institut Fur Normung. DIN 53421. German, 1984.

[52] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-ABNT. NBR 12094. Rio de Janeiro, 1991.