



ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO A PARTIR DE PET E DE PC RECICLADOS QUIMICAMENTE

RIGID POLYURETHANE FOAMS MADE FROM CHEMICALLY RECYCLED PET AND PCBIPE MODELO DE ARTÍCULO

ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO FABRICADAS A PARTIR DE PET Y PC RECICLADOS QUÍMICAMENTE

Kamilly S. Souza (ICJr)¹, Luiz H. Bigles (ICJr)², Luiz H. de Lima (ICJr)¹, Paulo da Silva (ICJr)¹, Samuel L. Silvero (ICJr)¹, David Manuel C. Passinhas (ICT)², Breno Nonato de Melo (PG)^{3*}

¹ EEEFM Wallace Castelo Dutra – ES

^{2,3} Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo

² david.passinhas@edu.ufes.br ^{3*} breno.melo@ufes.br

ARTIGO INFO.

PALAVRAS-CHAVE: Reciclagem química; Plásticos; Poliuretanos.

KEYWORDS: Chemical recycling; Plastics; Polyurethanes.

PALABRAS CLAVE: Reciclaje químico; Plásticos; Poliuretanos.

*Autor Correspondente: Melo, B. N., de.

RESUMO

O politereftalato de etileno (PET) e o policarbonato (PC) reagidos com glicerol produzem polióis precursores de poliuretanos. Foram sintetizados poliuretanos a partir de PET e de PC despolimerizados em glicerol reagidos com 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) nas razões 0,8 e 1,0 utilizando água como agente de expansão nos teores de 0%; 1% e 2%. O teor de hidroxilas foi de 287 ± 10 mgKOH/g para o polioli a partir do PET (PET-OL) e $520,99 \pm 11,62$ mgKOH/g para o polioli a partir do PC (PC-OL). Os espectros de FTIR dos PU's sintetizados apresentaram as bandas típicas de PU's (1730 cm^{-1}) e os sintetizados a partir de PC-OL apresentaram MDI remanescente visto pela banda em 2270 cm^{-1} . Apresentaram densidades aparentes menores que $0,6 \text{ g/cm}^3$, típico de isolantes térmicos. Observou-se a redução da densidade com o aumento do teor de água, bem como da razão NCO/OH. Além disso, os materiais sintetizados com o PET-OL são mais densos que os sintetizados com PC-OL. As imagens por microscopia ótica das topografias dos PU's indicam materiais homogêneos contendo células fechadas em maior quantidade que as abertas. PU's obtidos com PC-OL absorvem mais água do que os obtidos com PET-OL.

ABSTRACT

Polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) reacted with glycerol produce polyol precursors for polyurethanes. Polyurethanes were synthesized from PET and PC depolymerized in glycerol reacted with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) in ratios of 0.8 and 1.0 using water as a blowing agent at 0%, 1% and 2%. The hydroxyl content was 287 ± 10 mgKOH/g for the polyol from PET (PET-OL) and 520.99 ± 11.62 mgKOH/g for the polyol from PC (PC-OL). The FTIR spectra of the synthesized PUs showed the typical PU bands (1730 cm^{-1}) and those synthesized from PC-OL showed remnant MDI seen by the band at 2270 cm^{-1} . They had apparent densities of less than 0.6 g/cm^3 , typical of thermal insulators. The density decreased as the water content increased, as did the

NCO/OH ratio. In addition, the materials synthesized with PET-OL are denser than those synthesized with PC-OL. The optical microscopy images of the PU topographies indicate homogeneous materials containing more closed cells than open ones. PU's made with PC-OL absorb more water than those made with PET-OL.

RESUMEN

El tereftalato de polietileno (PET) y el policarbonato (PC) reaccionados con glicerol producen precursores de polioli para poliuretanos. Se sintetizaron poliuretanos a partir de PET y PC despolimerizados en glicerol reaccionado con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) en proporciones de 0,8 y 1,0 utilizando agua como agente espumante al 0%, 1% y 2%. El contenido de hidroxilo fue de 287 ± 10 mgKOH/g para el polioli de PET (PET-OL) y de $520,99 \pm 11,62$ mgKOH/g para el polioli de PC (PC-OL). Los espectros FTIR de los PU sintetizados mostraban las bandas típicas de los PU (1730 cm^{-1}) y los sintetizados a partir de PC-OL mostraban restos de MDI observados por la banda a 2270 cm^{-1} . Presentaban densidades aparentes inferiores a $0,6 \text{ g/cm}^3$, típicas de los aislantes térmicos. La densidad disminuía a medida que aumentaba el contenido de agua, al igual que la relación NCO/OH. Además, los materiales sintetizados con PET-OL son más densos que los sintetizados con PC-OL. Las imágenes de microscopía óptica de las topografías de los PU indican materiales homogéneos que contienen más células cerradas que abiertas. Los PU fabricados con PC-OL absorben más agua que los fabricados con PET-OL.



INTRODUÇÃO

A reciclagem é uma denominação atrelada a materiais pós consumo, ou seja, processamento do plástico após a sua vida útil. No caso dos polímeros a reciclagem pode ser dividida por quatro segmentos de ação (Thakur, 2015): O reuso ou reaproveitamento; A mecânica; A química; A energética. A cada tipo de reciclagem pode ser atribuída uma ordem de finalidade apresentando vantagens e desvantagens tanto pelo gasto energético envolvido quanto pelo tipo de produto obtido ao final do processo. Dando ênfase à reciclagem química ou terciária pode-se destacar dois níveis de despolimerização, uma que produz os monômeros ou fragmentos do polímero que podem ser usados para síntese de novos polímeros como os poliuretanos a partir do PET (politereftalato de etileno)(Rosa, et al., 2019). Este tipo de despolimerização pode ser denominado como hidrólise que gera os monômeros do polímero através de reações químicas. A hidrólise poder alcançada utilizando solventes de variadas classes químicas, sendo uma delas o glicerol na presença de um catalisador metálico (Kao, et al., 1997). Este tipo de despolimerização é indicado para polímeros como PET e o PC (policarbonato), pois são polímeros obtidos por policondensação. O processo de despolimerização dos plásticos PET e PC com o glicerol e as possibilidades de geração de uma família de oligômeros hidroxilados. Esses novos compostos são bases fundamentais para a síntese de poliuretanos, ou seja, a reação se dá nos grupos hidroxila presentes em estrutura química dos plásticos. Os poliuretanos são sintetizados, por uma reação de poliadição em etapas, a partir de compostos polihidroxilados (polióis) aqui representados pelos produtos da glicerólise e um diisocianatos (NCO), ambos com funcionalidade igual ou superior a dois. Quando a funcionalidade de um ou em ambos os reagentes é maior do que dois, poliuretanos ramificados ou reticulados são obtidos (Giovannella, et al., 2008). Este trabalho tem como objetivo base, sintetizar espumas rígidas de poliuretanos a partir de PET e PC reciclados quimicamente utilizando água como agente de expansão e estudar o efeito da estequiometria e do teor de água nas formulações.

METODOLOGIA

A de despolimerização seguiu com o glicerol P.A, garrafas PET (polietilenotereftalato) de bebidas carbonatadas e de embalagens; discos compactos, os CD's, como fonte de PC (policarbonato) pós consumo. A despolimerização foi conduzida em reator Kettle na proporção de 30% em massa do polímero limpo e picotado, 70% de glicerol e 1% de catalisador (metal/básico) em relação ao polímero. A reação com PET seguiu a 240°C e com o PC a 170°C, ambas mantidas por 60 min. As espumas de poliuretanos (PU) foram formulados em uma única etapa, misturando-se os polióis obtidos com o óleo de mamona (20%) e 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) nas proporções NCO/OH iguais a 0,8 e 1,0, utilizando como agente de expansão a água nos teores de 0%; 1% e 2%. A tabela 1 reúne as siglas utilizadas para identificar os materiais. A massa polimérica foi colocada em embalagens de leite longa vida e misturada com agitador mecânico até o aumento da viscosidade e início da expansão, obtendo-se assim 12 espumas rígidas de PU. Os polióis e dos PU's foram caracterizados por



FTIR (Carry 630, Agilent). Determinou-se o teor de hidroxilas dos polióis seguindo a norma ASTM D4274-99. Avaliou-se a densidades aparentes das espumas de PU seguindo a norma ABNT NBR 8537. Foram obtidas imagens por microscopia ótica das espumas (Leica EZ4HD). Os testes de absorção de água das espumas seguiram-se a norma ASTM D570-81 em temperatura ambiente. Inicialmente os materiais secos em estufa a 105°C, por uma hora, e acondicionadas em dessecador para resfriar até temperatura ambiente. Em seguida, determinou-se a massa das amostras utilizando uma balança analítica, e imediatamente, submergiu-se em água destilada. Após 24 horas, as amostras são secas, rapidamente, utilizando-se toalha de papel para absorver a água superficial e, posteriormente, determina-se sua nova massa. Este procedimento foi repetido por 48 e 72 horas, e também por uma, duas, três e quatro semanas, com o objetivo de se determinar a curva de sorção (%) de água em função do tempo de exposição.

Tabela 1. Siglas dos das espumas de poliuretanos relacionando ao tipo de polioli, estequiometria e ao teor de água.

| Espuma de PU | Poliol | $\frac{NCO}{OH}$ | %H ₂ O | Espuma de PU | Poliol | $\frac{NCO}{OH}$ | %H ₂ O |
|-----------------|--------|------------------|-------------------|------------------|--------|------------------|-------------------|
| PU(PC-OL)0,8;0% | PC-OL | 0,8 | 0 | PU(PET-OL)0,8;0% | PET-OL | 0,8 | 0 |
| PU(PC-OL)0,8;1% | | | 1 | PU(PET-OL)0,8;1% | | | 1 |
| PU(PC-OL)0,8;2% | | | 2 | PU(PET-OL)0,8;2% | | | 2 |
| PU(PC-OL)1,0;0% | | 1,0 | 0 | PU(PET-OL)1,0;0% | | 1,0 | 0 |
| PU(PC-OL)1,0;1% | | | 1 | PU(PET-OL)1,0;1% | | | 1 |
| PU(PC-OL)1,0;2% | | | 2 | PU(PET-OL)1,0;2% | | | 2 |

Fonte: Autores (2023).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

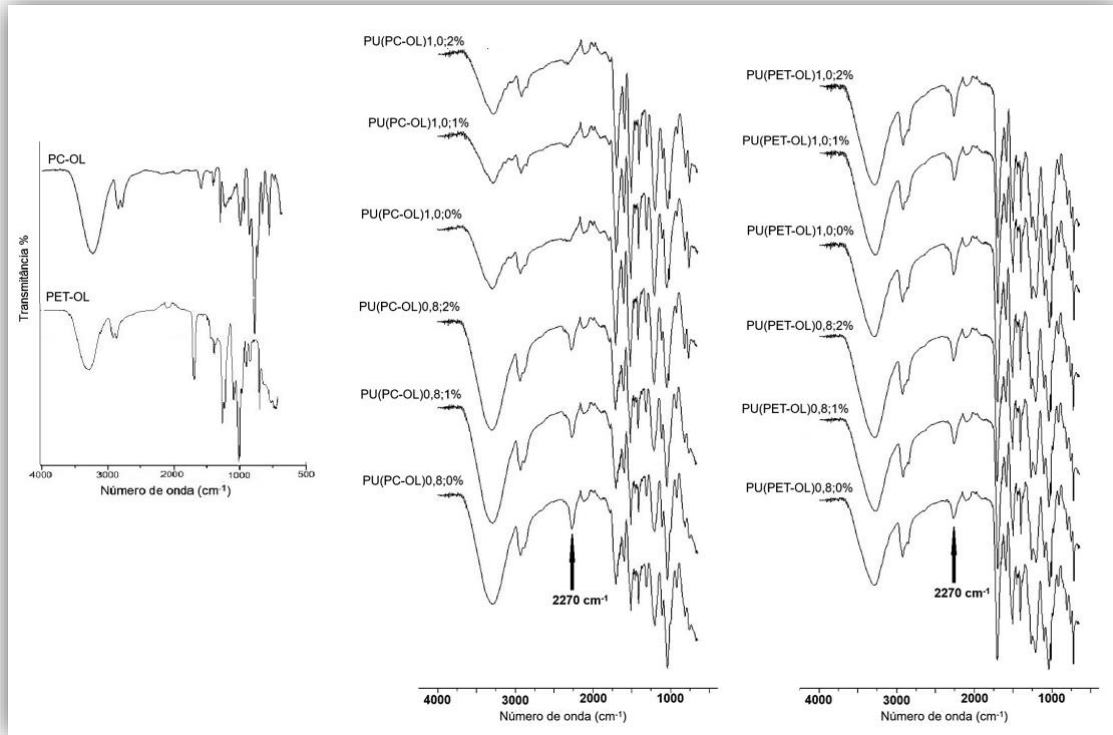
Ambos os plásticos submetidos ao processo de despolimerização após 30 min de reação solubilizam-se completamente. Percorrido o tempo de 60 min de reação os produtos líquidos ficam levemente colorido com elevada viscosidade e que após a estocagem o despolimerizado de PET (PET-OL) apresenta-se com consistência de cera voltando a ser líquido à temperatura de aproximadamente 50°C. Já o polioli obtido a partir do policarbonato (PC-OL) se mantém líquido após o resfriamento. A Figura 1 apresenta os espectros de absorção no infravermelho para os dois polióis obtidos pelo processo de glicerólise, bem como dos poliuretanos a partir destes polióis. É possível observar que as bandas de características de éster em 1.730 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹ e 1.100 cm⁻¹ estão presentes nos espectros do PET-OL e do PC-OL. A característica importante do PC é a absorção em 2969 cm⁻¹ referente a estiramento do grupo metila (CH₃) de carbonato que não aparece no espectro do PC-OL. Entretanto, uma observação interessante é o aparecimento da banda em 3400 cm⁻¹ referente ao estiramento do grupo hidroxila presente em ambos os produtos despolimerizados PET-OL e PC-OL. O teor de hidroxilas foi de 287 ± 10 mgKOH/g para o PET-OL e 520,99 ± 11,62 mgKOH/g para o PC-OL. Os espectros de FTIR (Figura 1 a direita) dos PU's sintetizados apresentaram as bandas típicas de PU's (1730 cm⁻¹) além da banda de absorção em 2270 cm⁻¹ referente ao MDI remanescente², entretanto as espumas sintetizadas com PC-OL em estequiometria igual a 1 tem esta banda suprimida.

As espumas de PU apresentaram densidades aparentes menores que 0,6 g/cm³, típico de isolantes térmicos (Figura 2). Observou-se a redução da densidade com o aumento do teor de



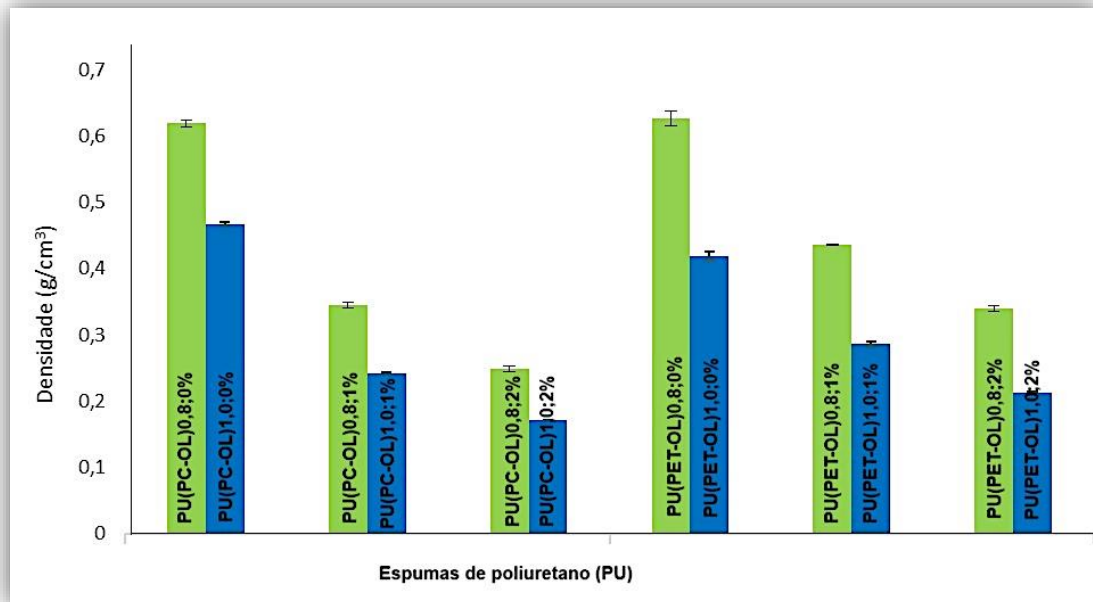
água, bem como da razão NCO/OH. Além disso, os materiais sintetizados com o PET-OL são mais densos que os sintetizados com PC-OL.

Figura 1. Espectro de absorção na região do infravermelho dos polióis e dos poliuretanos obtidos



Fonte: Autores (2023).

Figura 2. Variação da densidade das espumas de poliuretano com a estequiometria e com o teor de água



Fonte: Autores (2023)

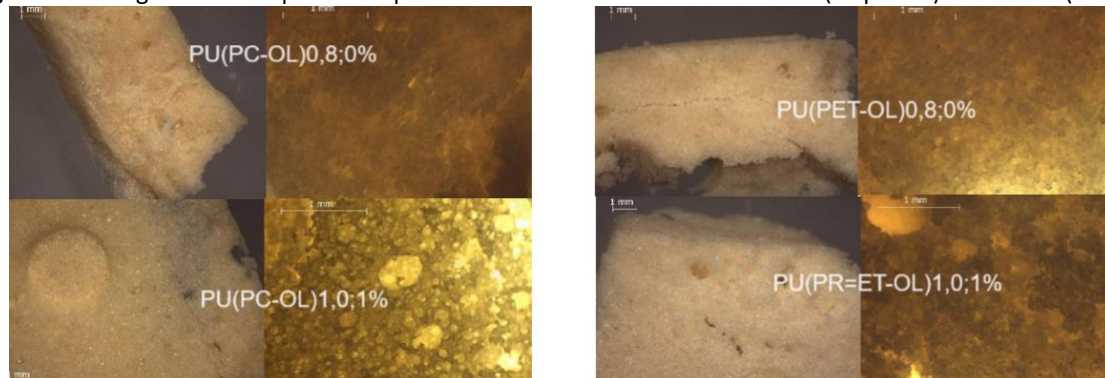
As imagens por microscopia ótica (Figura 3) das topografias dos PU's indicam materiais homogêneos contendo células fechadas em maior quantidade que as abertas. Entretanto, o



Citação (APA): Souza, K. S., Bigles, L. H., Lima, L. H., de, Silva, P., da, Silvero, S. L., Passinhas, D. M. C., Melo, B. N., de, (2023). Espumas rígidas de poliuretano a partir de pet e de pc reciclados quimicamente. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 9(6), Edição Especial "Semana de Química do Norte do Espírito Santo (SEQUINES)", 01-05.

teor de água nas formulações é ponto estratégico para garantir poliuretanos com menor conteúdo de defeitos.

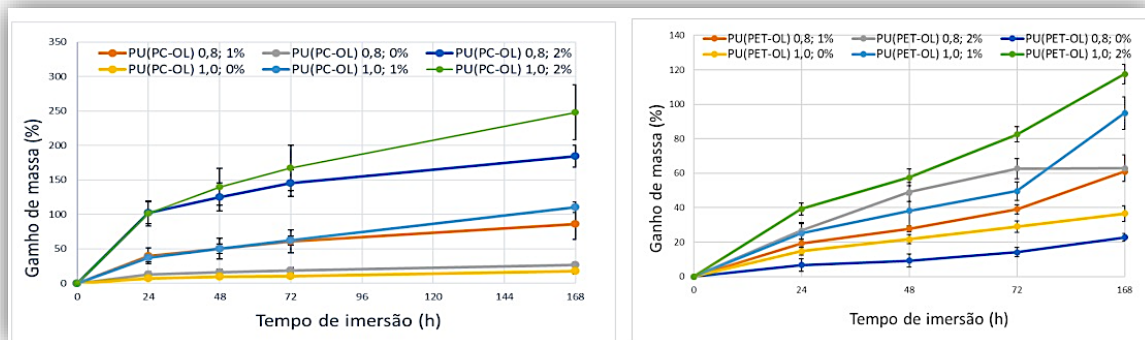
Figura 3. Micrografias das espumas de poliuretanos em aumentos de 10 vezes (esquerda) e 35 vezes (direita)



Fonte: Autores (2023)

A Figura 4 apresenta a absorção de água das espumas de poliuretano. Observa-se que as espumas absorvem água gradativamente com o tempo de imersão com menor sorção para os PU'S obtidas com PET-OL. Entretanto, o aumento do agente de expansão nas formulações propicia o aumento no ganho de massa sem a solubilização da espuma.

Figura 4. Sorção de água das espumas de poliuretano de PET-OL e de PC-OL.



Fonte: Autores (2023)

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reciclagem química do PET e do PC formou polióis precursores de espumas rígidas de poliuretanos. Estes polióis são compatíveis com o óleo de mamona, mostrando-se promissores na síntese do novo PU juntamente com o MDI e água como agente de expansão.

REFERÊNCIAS

Thakur, V. K. (2015). *Recycled Polymers: Properties and Applications*, UK, Smithers Rapra, v.2.
Rosa, D. P., Araújo, L. V., Araújo, R. C. S., Paterno, L. G., Mol, A. R., Pasa, V. M. D., & Melo, B. N. (2019). *PET-OL uma nova classe de polióis na síntese de poliuretanos*, 15^o CBPOL, Bento Gonçalves, Brasil.
Kao, C. Y., Cheng, W. H., & Wan, B. Z. (1997). Investigation of catalytic glycolysis to polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, 292, 95-104. Recuperado de <https://scholars.lib.ntu.edu.tw/bitstream/123456789/66867/1/08.pdf>

Giovanella, J., Janczkowski, R., Soares, G. C., Serafim, C. E., Ramos, T. O. B., Silva, C. W., da, Molinari, E. J., & Conti, D. S. (2008). Reciclagem de materiais: estudo das propriedades mecânicas de policarbonato reciclado de discos compactos, *Revista Matéria*, 13(4), 643-649. Recuperado de <https://www.scielo.br/j/rmat/a/tL3Lyz7Pv7MtTFbktdzC7Q/?format=pdf&lang=pt>

