



## Relatório do Software Anti-plágio CopySpider

Para mais detalhes sobre o CopySpider, acesse: <https://copyspider.com.br>

### Instruções

Este relatório apresenta na próxima página uma tabela na qual cada linha associa o conteúdo do arquivo de entrada com um documento encontrado na internet (para "Busca em arquivos da internet") ou do arquivo de entrada com outro arquivo em seu computador (para "Pesquisa em arquivos locais"). A quantidade de termos comuns representa um fator utilizado no cálculo de Similaridade dos arquivos sendo comparados. Quanto maior a quantidade de termos comuns, maior a similaridade entre os arquivos. É importante destacar que o limite de 3% representa uma estatística de semelhança e não um "índice de plágio". Por exemplo, documentos que citam de forma direta (transcrição) outros documentos, podem ter uma similaridade maior do que 3% e ainda assim não podem ser caracterizados como plágio. Há sempre a necessidade do avaliador fazer uma análise para decidir se as semelhanças encontradas caracterizam ou não o problema de plágio ou mesmo de erro de formatação ou adequação às normas de referências bibliográficas. Para cada par de arquivos, apresenta-se uma comparação dos termos semelhantes, os quais aparecem em vermelho.

Veja também:

[Analisando o resultado do CopySpider](#)

[Qual o percentual aceitável para ser considerado plágio?](#)

Versão do CopySpider: 2.2.2

Relatório gerado por: [david.passinhas@edu.ufes.br](mailto:david.passinhas@edu.ufes.br)

Modo: web / normal

Arquivos	Termos comuns	Similaridade
<a href="#">densidade_pu's_poliuretanoSN.docx.pdf X</a> <a href="https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/55552/2/PET-ol%20uma%20nova%20classe%20de%20poli%C3%B3is%20na%20s%C3%ADntese%20de%20poliuretanos.pdf">https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/55552/2/PET-ol uma nova classe de poli%C3%B3is na s%C3%ADntese de poliuretanos.pdf</a>	89	2,65
<a href="#">densidade_pu's_poliuretanoSN.docx.pdf X</a> <a href="https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/download/41688/28731/146094">https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/download/41688/28731/146094</a>	41	0,92
<a href="#">densidade_pu's_poliuretanoSN.docx.pdf X</a> <a href="https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/download/42675/28574/145363">https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/download/42675/28574/145363</a>	44	0,84
<a href="#">densidade_pu's_poliuretanoSN.docx.pdf X</a> <a href="https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/download/39430/26486/131999">https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/download/39430/26486/131999</a>	25	0,82
<a href="#">densidade_pu's_poliuretanoSN.docx.pdf X</a> <a href="https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/download/36678/24306">https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/download/36678/24306</a>	37	0,74
<a href="#">densidade_pu's_poliuretanoSN.docx.pdf X</a> <a href="https://poliuretanos.com.br/Cap6/624mp.htm">https://poliuretanos.com.br/Cap6/624mp.htm</a>	23	0,46
<a href="#">densidade_pu's_poliuretanoSN.docx.pdf X</a> <a href="https://pt.wikipedia.org/wiki/Poliuretano">https://pt.wikipedia.org/wiki/Poliuretano</a>	35	0,45
<a href="#">densidade_pu's_poliuretanoSN.docx.pdf X</a> <a href="https://link.springer.com/article/10.1007/s00396-020-04667-8">https://link.springer.com/article/10.1007/s00396-020-04667-8</a>	13	0,15
<a href="#">densidade_pu's_poliuretanoSN.docx.pdf X</a> <a href="https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-019-02702-5">https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-019-02702-5</a>	11	0,12
<a href="#">densidade_pu's_poliuretanoSN.docx.pdf X</a> <a href="https://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane">https://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane</a>	3	0,03

#### Arquivos com problema de download

<a href="https://periodicos.ufes.br/bjpe/issue/archive">https://periodicos.ufes.br/bjpe/issue/archive</a>	<p>Não foi possível baixar o arquivo. É recomendável baixar o arquivo manualmente e realizar a análise em conluio (Um contra todos). - Index 30 out of bounds for length 30</p>
<a href="https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-2021-1380.ch001">https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-2021-1380.ch001</a>	<p>Não foi possível baixar o arquivo. É recomendável baixar o arquivo manualmente e realizar a análise em conluio (Um contra todos). - Erro: Parece que o documento não existe ou não pode ser acessado. HTTP response code: 403 - Server returned HTTP response code: 403 for URL: <a href="https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-2021-1380.ch001">https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-2021-1380.ch001</a></p>

#### Arquivos com problema de conversão

<a href="https://polybrasil.com.br/poliuretano-pu-o-que-e-tipos-caracteristicas-e-aplicacoes">https://polybrasil.com.br/poliuretano-pu-o-que-e-tipos-caracteristicas-e-aplicacoes</a>	<p>Não foi possível converter o arquivo. É recomendável converter o arquivo para texto manualmente e realizar a análise em conluio (Um contra todos).</p>
---	---



=====

**Arquivo 1:** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf](#) (1579 termos)

**Arquivo 2:** [https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/55552/2/PET-ol uma nova classe de poli%C3%B3is na s%C3%ADntese de poliuretanos.pdf](https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/55552/2/PET-ol%20uma%20nova%20classe%20de%20poli%C3%B3is%20na%20s%C3%ADntese%20de%20poliuretanos.pdf) (1859 termos)

**Termos comuns:** 89

**Similaridade:** 2,65%

**O texto abaixo é o conteúdo do documento** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf](#) (1579 termos)

**Os termos em vermelho foram encontrados no documento**

[https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/55552/2/PET-ol uma nova classe de poli%C3%B3is na s%C3%ADntese de poliuretanos.pdf](https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/55552/2/PET-ol%20uma%20nova%20classe%20de%20poli%C3%B3is%20na%20s%C3%ADntese%20de%20poliuretanos.pdf) (1859 termos)

=====

<https://doi.org/10.47456/bjpe.v8i4.37896>

AVALIAÇÃO DA DENSIDADE DE **ESPUMAS DE POLIURETANOS** DE PET E PC COM MISTURA DE DIISOCIANATOS

EVALUATION OF THE DENSITY OF PET AND PC POLYURETHANE FOAMS WITH A MIXTURE OF DIISOCYANATES

Evaluación de la densidad de espumas de poliuretano PET y PC con una mezcla de diisocianatos

ARTIGO INFO.

Recebido:

Aprovado:

Disponibilizado:

PALAVRAS-CHAVE: Poliuretano; Densidade; HDI/MDI.

KEYWORDS: Polyurethane; Density; HDI/MDI.

PALABRAS CLAVE: Poliuretano; Densidad; IDH/IDM.

RESUMO

As propriedades mecânicas dos poliuretanos (PU) são dependentes da densidade destes materiais. A mistura de diisocianatos na formulação **dos PU?s** é uma estratégia quando se tem baixa razão estequiométrica polioli e diisocianato. Os polióis poliésteres obtidos pelo processo de despolimerização parcial do **politereftalato de etileno (PET)** e do policarbonato (PC) pelo processo de glicerólise formam PU?s com os diisocianato **4,4?-difenilmetano diisocianato (MDI)** e com o 1,6- hexametileno diisocianato (HDI). De modo comparativo, foram sintetizados PU?s apenas com MDI e também com uma mistura de 10% de HDI e 90% de MDI para cada tipo de polioli. Observou-se que o PU obtido com a mistura teve sua densidade aumentada em 16% **para o PU a partir de PET despolimerizado (PET-OL)** e de 50% **para o PU** obtido a partir do PC despolimerizado (PC-OL). Observou-se a redução da absorção de água para ambos os poliuretanos



obtidos com a mistura de diisocianatos.

#### ABSTRACT

The mechanical properties of polyurethanes (PU) depend on the density of these materials. Mixing diisocyanates in the formulation of PUs is a strategy when the stoichiometric ratio of polyol to diisocyanate is low. Polyester polyols obtained from the partial depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) through the glycerolysis process form PUs with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI). Comparatively, PUs were synthesized with MDI only and also with a mixture of 10% HDI and 90% MDI, for each type of polyol. It was observed that the density of the PU obtained with the mixture increased by 16% for the PU made from depolymerized PET (PET-OL) and by 50% for the PU made from depolymerized PC (PC-OL). A reduction in water absorption was observed for both polyurethanes obtained with the mixture of diisocyanates.

#### RESUMEN

Las propiedades mecánicas de los poliuretanos (PU) dependen de la densidad de estos materiales. La mezcla de diisocianatos en la formulación de los PU es una estrategia cuando la relación estequiométrica entre el polioliol y el diisocianato es baja. Los polioliol de poliéster obtenidos a partir de la despolimerización parcial de tereftalato de polietileno (PET) y policarbonato (PC) mediante el proceso de glicerólisis forman PUs con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) y diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI). Comparativamente, se sintetizaron PUs con MDI solo y también con una mezcla de 10% de HDI y 90% de MDI, para cada tipo de polioliol. Se observó que la densidad del PU obtenido con la mezcla aumentaba un 16% para el PU fabricado con PET despolimerizado (PET-OL) y un 50% para el PU fabricado con PC despolimerizado (PC-OL). Se observó una reducción de la absorción de agua en ambos poliuretanos obtenidos con la mezcla de diisocianatos.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

#### INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU) são polímeros versáteis apresentando-se como espumas rígidas, flexíveis, revestimentos e adesivos. Suas aplicações se estendem ao transporte, calçados, indústria têxtil, construção civil, embalagens, móveis, roupas, eletrônicos entre outros<sup>1</sup>. Compõem um mercado que movimentou o montante de 50 bilhões de dólares em 2021, com estimativas de crescimento de 5% até 2027<sup>2</sup>. A grande versatilidade destes materiais se deve aos vários tipos de polióis envolvidos em sua síntese como os poliésteres aromáticos, dos vários tipos de diisocianato e da estequiometria entre estes reagentes base de sua síntese, além da presença ou não de agentes de expansão<sup>3</sup>. Os precursores deste polímero são polióis como os ésteres hidroxilados obtidos da **reciclagem química de plásticos** como o **politereftalato de etileno (PET)** e o policarbonato (PC)<sup>4</sup> que reagem com diisocianatos aromáticos como o 4,4'-**difenilmetano diisocianato (MDI)** polimérico e também com os diisocianatos lineares como o 1,6-hexametileno diisocianato (HDI). A quantidade **de grupos hidroxilas** presentes no poliól, bem como tipo de diisocianato utilizado na síntese do PU, condiciona a estrutura polimérica do material final. **O teor de hidroxilas** presentes nos polióis é fundamental, pois permite ajustar a estequiometria entre os **grupos hidroxilas e** os grupos isocianatos. Além da estequiometria da formulação outras reações são importantes para o aumento da quantidade **de ligações cruzadas** que tornam os poliuretanos mais rígidos e compactos, como: a reação dos grupos uretanos com outros grupos isocianatos formam os alofanatos; a reação dos grupo isocianato com a água forma o gás carbônico e amina, que por sua vez reage com outros grupos isocianatos formando uréia e em reação seguinte com novos grupos formando o biureto. A figura 1 esquematiza as principais reações entre os grupos isocianatos no processo de polimerização e formação **das espumas de poliuretano**. A quantidade **de ligações cruzadas** nos poliuretanos tem relação direta com a densidade da peça final. A densidade **das espumas de PU** tem relação proporcional com as propriedades mecânicas como resistência à compressão, tração, flexão, cisalhamento e impacto, condutividade térmica, absorção de água e módulo de elasticidade. Este trabalho mostra a influência do isocianato **na síntese de PU a partir de PET e PC** reciclados quimicamente. Para isso avaliou-se a densidade das espumas sintetizadas e **o teor de** absorção de água<sup>3</sup>. Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580  
3Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Figura 1. Reações primárias e secundárias envolvendo os grupos isocianatos na preparação **das espumas rígidas**

Fonte: **M. S. SZYCHER** (2013) - adaptado.

#### METODOLOGIA

**Os polióis foram** obtidos pela reciclagem química dos plásticos conduzida **em reator Kettle na proporção de 30% em** massa do polímero limpo e picotado com 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%) reagidos de dois modos, uma com MDI como o único diisocianato e outro com uma mistura de MDI em 90% e 10% de HDI ambos na estequiometria **NCO/OH igual a 1,0**, utilizando-se



como agente de expansão a água no teor de 2%. A massa polimérica foi colocada em embalagens de leite longa vida e agitada até o aumento da viscosidade e início da expansão, com cura em 24 horas. A tabela 1 apresenta as siglas e o conteúdo de reagentes para cada material sintetizado. Os polióis foram caracterizados por FTIR (Carry 630, Agilent) e por teor de hidroxilas seguindo a norma ASTM D '4274-99 via acetilação. As espumas rígidas de poliuretanos foram caracterizadas por densidades aparentes seguindo norma ABNT NBR 8537 e quanto a absorção de água seguiram-se a norma ASTM D570-81 em temperatura ambiente. Inicialmente, os materiais foram secos em estufa a 105°C por uma hora, e acondicionados em dessecador para resfriar até à temperatura ambiente. Em seguida, determinou-se a massa das amostras utilizando uma balança analítica e, imediatamente, submergiu-as 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 semana, com o objetivo de determinar a curva de sorção (%) de água em função do tempo de exposição.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

4Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Tabela 1. Siglas dos das espumas de poliuretanos relacionando ao tipo de polioli, estequiometria e os tipos de diisocianatos.

Espuma de PU Polioli Diisocianato

PU(PC-OL)MDI

PC-OL

MDI

PU(PC-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

PU(PET-OL)MDI

PET-OL

MDI

PU(PET-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os plásticos PET e PC reciclados quimicamente deram origem aos polióis PET-OL e PC-OL respectivamente. Seus espectros de FTIR (figura 2) mostram bandas típicas de poliésteres em 1.730  $\text{cm}^{-1}$ , 1300  $\text{cm}^{-1}$  e 1.100  $\text{cm}^{-1}$ . A característica importante do PC é a absorção em 2969  $\text{cm}^{-1}$  referente a estiramento do grupo metila ( $\text{CH}_3$ ) de carbonato que não aparece no espectro do PC-OL. Entretanto, uma observação interessante é o aparecimento da banda em 3400  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento do grupo hidroxila presente em ambos os produtos despolimerizados PET-OL e PC-OL. O teor de hidroxilas foi de  $287 \pm 10 \text{ mgKOH/g}$  para o PET-OL e  $520,99 \pm 11,62 \text{ mgKOH/g}$  para o PC-OL. Os espectros de FTIR (figura 1 a direita) dos PU?s sintetizados apresentaram as bandas típicas de PU?s (1730  $\text{cm}^{-1}$ ) e os sintetizados a partir de PC apresentaram MDI remanescente visto pela banda em 2270  $\text{cm}^{-1}$ . As densidades aparentes (figura 3) dos PU?s são menores que 0,35  $\text{g/cm}^3$ , típicos de materiais isolantes

acústicos e elétricos. A entrada do HDI nas formulações elevou a **densidade dos** materiais em 16% para os formulados com PET-OL e em 50% os formulados com PC-OL. Este efeito pode ter relação com a atividade reativa do HDI que é muito baixa comparada ao MDI na reação como o grupo hidroxila do polioli2. Assim, reagem com grupos uretanos já formados gerando os grupos alofanatos que aumentam a reticulação do PU e conseqüentemente a **densidade aparente** do PU final.

Figura 2. Espectro **de absorção na região do infravermelho dos polióis e dos** poliuretanos obtidos

Fonte: Autoral

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

5Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Figura 3. **Densidade aparente das espumas rígidas de** poliuretano

Fonte: Autoral

A sorção de água **das espumas rígidas de poliuretanos** está apresentada na figura 4.

Observa-se que são materiais com alta capacidade de sorver água podendo chegar a 200%.

Entretanto, o efeito da adição de HDI na formulação reduziu significativamente esta característica de sorver água. Este efeito está de acordo com o já mencionado, efeito do aumento das ligações cruzadas no material final.

Figura 4. Sorção de água **das espumas rígidas de** poliuretano

Fonte: Autoral

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A **reciclagem química** dos plásticos PET e PC possibilita a síntese de **espumas rígidas de poliuretanos** que podem ter suas estruturas polimerizadas ajustadas pela mistura de diisocianato. A inserção de 10% de HDI na formulação **das espumas rígidas de poliuretanos** aumentou a densidade e reduziu a sua sorção de água, tornando os materiais mais compactos.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

6Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

## REFERÊNCIAS

- 1- OERTEL, G.(1994). Polyurethane Handbook - Chemistry ? Raw Material ? Processing ? Applications ? Properties. 2a ed. New York: Hanser Publishers, 1994.
- 2- <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/polyurethane-market> (acesso em 08/11/2023)
- 3- - **M. S. SZYCHER** (2013). **Handbook of Polyurethanes**. 2a Ed. Boca Raton, Florida USA, 1112.



4- MELO, B. N.; ARAUJO, D. P. R. ; ARAUJO, L. V. ; PASA, VÂNIA M. D. ; ARAUJO, R. C. S. ; PATERNO, L. G. ; MOL, A. R. (2019). **PET-ol uma nova classe de polióis na síntese de poliuretanos**. In: 15º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. **Anais do 15º Congresso Brasileiro de Polímeros/Associação Brasileira de Polímeros**. São Carlos: aptor software.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580



=====  
**Arquivo 1:** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf \(1579 termos\)](#)

**Arquivo 2:** <https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/download/41688/28731/146094> (2890 termos)

**Termos comuns:** 41

**Similaridade:** 0,92%

**O texto abaixo é o conteúdo do documento** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf \(1579 termos\)](#)

**Os termos em vermelho foram encontrados no documento**

<https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/download/41688/28731/146094> (2890 termos)

=====  
<https://doi.org/10.47456/bjpe.v8i4.37896>

AVALIAÇÃO DA DENSIDADE DE ESPUMAS DE POLIURETANOS DE PET E PC COM MISTURA DE DIISOCIANATOS

**EVALUATION OF THE** DENSITY OF PET AND PC POLYURETHANE FOAMS WITH A MIXTURE OF DIISOCYANATES

Evaluación de la densidad de espumas de poliuretano PET y PC con una mezcla de diisocianatos

**ARTIGO INFO.**

**Recebido:**

**Aprovado:**

**Disponibilizado:**

**PALAVRAS-CHAVE:** Poliuretano; Densidade; HDI/MDI.

**KEYWORDS:** Polyurethane; Density; HDI/MDI.

**PALABRAS CLAVE:** Poliuretano; Densidad; IDH/IDM.

**RESUMO**

As propriedades mecânicas dos poliuretanos (PU) são dependentes da densidade destes materiais. A mistura de diisocianatos na formulação dos PU?s é uma estratégia quando se tem baixas razão estequiométrica polioli e diisocianato. Os polióis poliésteres obtidos pelo processo de despolimerização parcial do politereftalato de etileno (PET) e do policarbonato (PC) pelo processo de glicerólise formam PU?s com os diisocianato 4,4?-difenilmetano diisocianato (MDI) e com o 1,6- hexametileno diisocianato (HDI). De modo comparativo, foram sintetizados PU?s apenas com MDI e também com uma mistura de 10% de HDI e 90% de MDI para cada tipo de polioli. Observou-se que o PU obtido com a mistura teve sua densidade aumentada em 16% para o PU **a partir de** PET despolimerizado (PET-OL) e de 50% para o PU obtido a partir do PC despolimerizado (PC-OL). Observou-se a redução da absorção de água para ambos os poliuretanos obtidos com a mistura de diisocianatos.

**ABSTRACT**



The mechanical properties of polyurethanes (PU) depend on the density of these materials. Mixing diisocyanates in the formulation of PUs is a strategy when the stoichiometric ratio of polyol to diisocyanate is low. Polyester polyols obtained from the partial depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) through the glycerolysis process form PUs with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI). Comparatively, PUs were synthesized with MDI only and also with a mixture of 10% HDI and 90% MDI, for each type of polyol. It was observed that the density of the PU obtained with the mixture increased by 16% for the PU made from depolymerized PET (PET-OL) and by 50% for the PU made from depolymerized PC (PC-OL). A reduction in water absorption was observed for both polyurethanes obtained with the mixture of diisocyanates.

#### RESUMEN

Las propiedades mecánicas de los poliuretanos (PU) dependen de la densidad de estos materiales. La mezcla de diisocianatos en la formulación de los PU es una estrategia cuando la relación estequiométrica entre el polioliol y el diisocianato es baja. Los polioliolos de poliéster obtenidos a partir de la despolimerización parcial de tereftalato de polietileno (PET) y policarbonato (PC) mediante el proceso de glicerólisis forman PUs con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) y diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI). Comparativamente, se sintetizaron PUs con MDI solo y también con una mezcla de 10% de HDI y 90% de MDI, para cada tipo de polioliol. Se observó que la densidad del PU obtenido con la mezcla aumentaba un 16% para el PU fabricado con PET despolimerizado (PET-OL) y un 50% para el PU fabricado con PC despolimerizado (PC-OL). Se observó una reducción de la absorción de agua en ambos poliuretanos obtenidos con la mezcla de diisocianatos

**Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian**

**Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580**

**2Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.**

#### INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU) são polímeros versáteis apresentando-se como espumas rígidas, flexíveis, revestimentos e adesivos. Suas aplicações se estendem ao transporte, calçados,

indústria têxtil, construção civil, embalagens, móveis, roupas, eletrônicos entre outros<sup>1</sup>. Compõem um mercado que movimentou o montante de 50 bilhões de dólares em 2021, com estimativas de crescimento de 5% até 2027<sup>2</sup>. A grande versatilidade destes materiais se deve aos vários tipos de polióis envolvidos em sua síntese como os poliésteres aromáticos, dos vários tipos de diisocianato e da estequiometria entre estes reagentes base de sua síntese, além da presença ou não de agentes de expansão<sup>3</sup>. Os precursores deste polímero são polióis como os ésteres hidroxilados obtidos da reciclagem química de plásticos como o politereftalato de etileno (PET) e o policarbonato (PC)<sup>4</sup> que reagem com diisocianatos aromáticos como o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) polimérico e também com os diisocianatos lineares como o 1,6-hexametileno diisocianato (HDI). A quantidade de grupos hidroxilas presentes no polioliol, bem como tipo de diisocianato utilizado na síntese do PU, condiciona a estrutura polimérica do material final. O teor de hidroxilas presentes nos polióis é fundamental, pois permite ajustar a estequiometria entre os grupos hidroxilas e os grupos isocianatos. Além da estequiometria da formulação outras reações são importantes para o aumento da quantidade de ligações cruzadas que tornam os poliuretanos mais rígidos e compactos, como: a reação dos grupos uretanos com outros grupos isocianatos formam os alofanatos; a reação dos grupo isocianato com a água forma o gás carbônico e amina, que por sua vez reage com outros grupos isocianatos formando uréia e em reação seguinte com novos grupos formando o biureto. A figura 1 esquematiza as principais reações entre os grupos isocianatos no processo de polimerização e formação das espumas de poliuretano. A quantidade de ligações cruzadas nos poliuretanos tem relação direta com a densidade da peça final. A densidade das espumas de PU tem relação proporcional com as propriedades mecânicas como resistência à compressão, tração, flexão, cisalhamento e impacto, condutividade térmica, absorção de água e módulo de elasticidade. Este trabalho mostra a influência do isocianato na síntese de PU a partir de PET e PC reciclados quimicamente. Para isso avaliou-se a densidade das espumas sintetizadas e o teor de absorção de água<sup>3</sup>.

**Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian**

**Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580**

3Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. **Brazilian Journal of Production Engineering**, 9(3), 01-06.

Figura 1. Reações primárias e secundárias envolvendo os grupos isocianatos na preparação das espumas rígidas

Fonte: M. S. SZYCHER (2013) - adaptado.

#### METODOLOGIA

Os polióis foram obtidos pela reciclagem química dos plásticos conduzida em reator Kettle na proporção de 30% em massa do polímero limpo e picotado com 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%) reagidos de dois modos, uma com MDI como o único diisocianato e outro com uma mistura de MDI em 90% e 10% de HDI ambos na estequiometria NCO/OH igual a 1,0, utilizando-se como agente de expansão a água no teor de 2%. A massa polimérica foi colocada em embalagens de leite longa vida e agitada até o aumento da viscosidade e início da expansão,



com cura em 24 horas. A tabela 1 apresenta as siglas e o conteúdo de reagentes para cada material sintetizado. Os polióis foram caracterizados por FTIR (Cary 630, Agilent) e por teor de hidroxilas seguindo a norma ASTM D '4274-99 via acetilação. As espumas rígidas de poliuretanos foram caracterizadas por densidades aparentes seguindo norma ABNT NBR 8537 e quanto a absorção de água seguiram-se a norma ASTM D570-81 em temperatura ambiente. Inicialmente, os materiais foram secos em estufa a 105°C por uma hora, e acondicionados em dessecador para resfriar até à temperatura ambiente. Em seguida, determinou-se a massa das amostras utilizando **uma balança analítica** e, imediatamente, submergiu-as 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 semana, **com o objetivo de determinar** a curva de sorção (%) de água em função **do tempo de** exposição.

**Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian**

**Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580**

4Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. **Brazilian Journal of Production Engineering**, 9(3), 01-06.

Tabela 1. Siglas dos das espumas de poliuretanos relacionando ao tipo de polioliol, estequiometria e os tipos de diisocianatos.

Espuma de PU Polioliol Diisocianato

PU(PC-OL)MDI

PC-OL

MDI

PU(PC-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

PU(PET-OL)MDI

PET-OL

MDI

PU(PET-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os plásticos PET e PC reciclados quimicamente deram origem aos polióis PET-OL e PC-OL respectivamente. Seus espectros de FTIR (figura 2) mostram bandas típicas de poliésteres em 1.730 cm<sup>-1</sup>, 1300 cm<sup>-1</sup> e 1.100 cm<sup>-1</sup>. A característica importante do PC é a absorção em 2969 cm<sup>-1</sup> referente a estiramento do grupo metila (CH<sub>3</sub>) de carbonato que não aparece no espectro do PC-OL. Entretanto, uma observação interessante é o aparecimento da banda em 3400 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>) e os sintetizados **a partir de** PC apresentaram MDI remanescente<sup>2</sup> visto pela banda em 2270 cm<sup>-1</sup>. As densidades aparentes (figura 3) dos PU?s são menores que 0,35 g/cm<sup>3</sup>, típicos de materiais isolantes acústicos e elétricos. A entrada do HDI nas formulações elevou a densidade dos materiais em 16% para os formulados com PET-OL e em 50% os formulados com PC-OL. Este efeito pode



ter relação com a atividade reativa do HDI que é muito baixa comparada ao MDI na reação como o grupo hidroxila do poliols. Assim, reagem com grupos uretanos já formados gerando os grupos alofanatos que aumentam a reticulação do PU e conseqüentemente a densidade aparente do PU final.

Figura 2. Espectro de absorção na região do infravermelho dos polióis e dos poliuretanos obtidos

Fonte: Autoral

**Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian**

**Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580**

5Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. **Brazilian Journal of Production Engineering**, 9(3), 01-06.

Figura 3. Densidade aparente das espumas rígidas de poliuretano

Fonte: Autoral

A sorção de água das espumas rígidas de poliuretanos está apresentada na figura 4.

Observa-se que são materiais com alta capacidade de sorver água podendo chegar a 200%.

Entretanto, o efeito da adição de HDI na formulação reduziu significativamente esta característica de sorver água. Este efeito está **de acordo com** o já mencionado, efeito do aumento das ligações cruzadas no material final.

Figura 4. Sorção de água das espumas rígidas de poliuretano

Fonte: Autoral

#### CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reciclagem química dos plásticos PET e PC possibilita a síntese de espumas rígidas de poliuretanos que podem ter suas estruturas polimerizadas ajustadas pela mistura de diisocianato. A inserção de 10% de HDI na formulação das espumas rígidas de poliuretanos aumentou a densidade e reduziu a sua sorção de água, tornando os materiais mais compactos.

**Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian**

**Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580**

6Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. **Brazilian Journal of Production Engineering**, 9(3), 01-06.

#### REFERÊNCIAS

- 1- OERTEL, G.(1994). Polyurethane Handbook - Chemistry ? Raw Material ? Processing ? Applications ? Properties. 2a ed. New York: Hanser Publishers, 1994.
- 2- <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/polyurethane-market> (acesso em 08/11/2023)
- 3- - M. S. SZYCHER (2013). Handbook of Polyurethanes. 2a Ed. Boca Raton, Florida USA, 1112.
- 4- MELO, B. N.; ARAUJO, D. P. R. ; ARAUJO, L. V. ; PASA, VÂNIA M. D. ; ARAUJO, R. C. S. ; PATERNO,



L. G. ; MOL, A. R. (2019). PET-ol uma nova classe de polióis na síntese de poliuretanos. In: 15º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. Anais do 15º Congresso Brasileiro de Polímeros/Associação Brasileira de Polímeros. São Carlos: aptor software.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580



=====  
**Arquivo 1:** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf \(1579 termos\)](#)

**Arquivo 2:** <https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/download/42675/28574/145363> (3678 termos)

**Termos comuns:** 44

**Similaridade:** 0,84%

**O texto abaixo é o conteúdo do documento** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf \(1579 termos\)](#)

**Os termos em vermelho foram encontrados no documento**

<https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/download/42675/28574/145363> (3678 termos)

=====  
<https://doi.org/10.47456/bjpe.v8i4.37896>

AVALIAÇÃO DA DENSIDADE DE ESPUMAS DE POLIURETANOS DE PET E PC COM MISTURA DE DIISOCIANATOS

EVALUATION OF THE DENSITY OF PET AND PC POLYURETHANE FOAMS WITH A MIXTURE OF DIISOCYANATES

Evaluación de la densidad de espumas de poliuretano PET y PC con una mezcla de diisocianatos  
ARTIGO INFO.

Recebido:

Aprovado:

Disponibilizado:

PALAVRAS-CHAVE: Poliuretano; Densidade; HDI/MDI.

KEYWORDS: Polyurethane; Density; HDI/MDI.

PALABRAS CLAVE: Poliuretano; Densidad; IDH/IDM.

RESUMO

As propriedades mecânicas dos poliuretanos (PU) são dependentes da densidade destes materiais. A mistura de diisocianatos na formulação dos PU?s é uma estratégia quando se tem baixas razão estequiométrica polioli e diisocianato. Os polióis poliésteres obtidos pelo processo de despolimerização parcial do politereftalato de etileno (PET) e do policarbonato (PC) pelo processo de glicerólise formam PU?s com os diisocianato 4,4?-difenilmetano diisocianato (MDI) e com o 1,6- hexametileno diisocianato (HDI). De modo comparativo, foram sintetizados PU?s apenas com MDI e também com uma mistura de 10% de HDI e 90% de MDI **para cada tipo de polioli**. **Observou-se que o PU** obtido com a mistura teve sua densidade aumentada em 16% para o PU **a partir de** PET despolimerizado (PET-OL) e de 50% para o PU obtido **a partir do** PC despolimerizado (PC-OL). Observou-se **a redução da** absorção de água para ambos os poliuretanos obtidos com a mistura de diisocianatos.

ABSTRACT



The mechanical properties of polyurethanes (PU) depend on the density of these materials. Mixing diisocyanates in the formulation of PUs is a strategy when the stoichiometric ratio of polyol to diisocyanate is low. Polyester polyols obtained from the partial depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) through the glycerolysis process form PUs with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI). Comparatively, PUs were synthesized with MDI only and also with a mixture of 10% HDI and 90% MDI, for each type of polyol. It was observed that the density of the PU obtained with the mixture increased by 16% for the PU made from depolymerized PET (PET-OL) and by 50% for the PU made from depolymerized PC (PC-OL). A reduction in water absorption was observed for both polyurethanes obtained with the mixture of diisocyanates.

#### RESUMEN

Las propiedades mecánicas de los poliuretanos (PU) dependen de la densidad de estos materiales. La mezcla de diisocianatos en la formulación de los PU es una estrategia cuando la relación estequiométrica entre el polioliol y el diisocianato es baja. Los polioliolos de poliéster obtenidos a partir de la despolimerización parcial de tereftalato de polietileno (PET) y policarbonato (PC) mediante el proceso de glicerólisis forman PUs con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) y diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI). Comparativamente, se sintetizaron PUs con MDI solo y también con una mezcla de 10% de HDI y 90% de MDI, para cada tipo de polioliol. Se observó que la densidad del PU obtenido con la mezcla aumentaba un 16% para el PU fabricado con PET despolimerizado (PET-OL) y un 50% para el PU fabricado con PC despolimerizado (PC-OL). Se observó una reducción de la absorción de agua en ambos poliuretanos obtenidos con la mezcla de diisocianatos

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

2Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

#### INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU) são polímeros versáteis apresentando-se como espumas rígidas, flexíveis, revestimentos e adesivos. Suas aplicações se estendem ao transporte, calçados,



indústria têxtil, construção civil, embalagens, móveis, roupas, eletrônicos entre outros<sup>1</sup>. Compõem um mercado que movimentou o montante de 50 bilhões de dólares em 2021, com estimativas de crescimento de 5% até 2027<sup>2</sup>. A grande versatilidade destes materiais se deve aos vários tipos de polióis envolvidos em sua síntese como os poliésteres aromáticos, dos vários tipos de diisocianato e da estequiometria entre estes reagentes base de sua síntese, além da presença ou não de agentes de expansão<sup>3</sup>. Os precursores deste polímero são polióis como os ésteres hidroxilados obtidos da reciclagem química de plásticos como o politereftalato de etileno (PET) e o policarbonato (PC)<sup>4</sup> que reagem com diisocianatos aromáticos como o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) polimérico e também com os diisocianato lineares como o 1,6-hexametileno diisocianato (HDI). **A quantidade de** grupos hidroxilas presentes no polioliol, bem como tipo de diisocianato utilizado na síntese do PU, condiciona a estrutura polimérica do material final. O teor de hidroxilas presentes nos polióis é fundamental, pois permite ajustar a estequiometria entre os grupos hidroxilas e os grupos isocianatos. Além da estequiometria da formulação outras reações são importantes **para o aumento** da quantidade de ligações cruzadas que tornam os poliuretanos mais rígidos e compactos, como: a reação dos grupos uretanos com outros grupos isocianatos formam os alofanatos; a reação dos grupo isocianato com a água forma o gás carbônico e amina, que **por sua vez** reage com outros grupos isocianatos formando uréia e em reação seguinte com novos grupos formando o biureto. A figura 1 esquematiza as principais reações entre os grupos isocianatos **no processo de** polimerização e formação das espumas de poliuretano. **A quantidade de** ligações cruzadas nos poliuretanos tem relação direta com a densidade da peça final. A densidade das espumas de PU tem relação proporcional com as propriedades mecânicas como resistência à compressão, tração, flexão, cisalhamento e impacto, condutividade térmica, absorção de água e módulo de elasticidade. Este trabalho mostra a influência do isocianato na síntese de PU **a partir de** PET e PC reciclados quimicamente. Para isso avaliou-se a densidade das espumas sintetizadas e o teor de absorção de água<sup>3</sup>. **Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian**

**Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580**  
3Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. **Brazilian Journal of Production Engineering**, 9(3), 01-06.

Figura 1. Reações primárias e secundárias envolvendo os grupos isocianatos na preparação das espumas rígidas

Fonte: M. S. SZYCHER (2013) - adaptado.

#### METODOLOGIA

Os polióis foram obtidos pela reciclagem química dos plásticos conduzida em reator Kettle na proporção de 30% em massa do polímero limpo e picotado com 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%) reagidos de dois modos, uma com MDI como o único diisocianato e outro com uma mistura de MDI em 90% e 10% de HDI ambos na estequiometria NCO/OH igual a 1,0, utilizando-se como agente de expansão a água no teor de 2%. A massa polimérica foi colocada em embalagens de leite longa vida e agitada até o aumento da viscosidade e início da expansão,



com cura em 24 horas. A tabela 1 apresenta as siglas e o conteúdo de reagentes para cada material sintetizado. Os polióis foram caracterizados por FTIR (Cary 630, Agilent) e por teor de hidroxilas seguindo a norma ASTM D '4274-99 via acetilação. As espumas rígidas de poliuretanos foram caracterizadas por densidades aparentes seguindo norma ABNT NBR 8537 e quanto a absorção de água seguiram-se a norma ASTM D570-81 em temperatura ambiente. Inicialmente, os materiais foram secos em estufa a 105°C por uma hora, e acondicionados em dessecador para resfriar até à temperatura ambiente. Em seguida, determinou-se a massa das amostras utilizando uma balança analítica e, imediatamente, submergiu-as 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 semana, **com o objetivo de** determinar a curva de sorção (%) de água **em função do tempo de** exposição.

**Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian**

**Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580**

4Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. **Brazilian Journal of Production Engineering**, 9(3), 01-06.

Tabela 1. Siglas dos das espumas de poliuretanos relacionando ao tipo de polioliol, estequiometria e **os tipos de** diisocianatos.

Espuma de PU Polioliol Diisocianato

PU(PC-OL)MDI

PC-OL

MDI

PU(PC-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

PU(PET-OL)MDI

PET-OL

MDI

PU(PET-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os plásticos PET e PC reciclados quimicamente deram origem aos polióis PET-OL e PC-OL respectivamente. Seus espectros de FTIR (figura 2) mostram bandas típicas de poliésteres em 1.730 cm<sup>-1</sup>, 1300 cm<sup>-1</sup> e 1.100 cm<sup>-1</sup>. A característica importante do PC é a absorção em 2969 cm<sup>-1</sup> referente a estiramento do grupo metila (CH<sub>3</sub>) de carbonato que não aparece no espectro do PC-OL. Entretanto, uma observação interessante é o aparecimento da banda em 3400 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>) e os sintetizados **a partir de** PC apresentaram MDI remanescente<sup>2</sup> visto pela banda em 2270 cm<sup>-1</sup>. As densidades aparentes (figura 3) dos PU?s são menores que 0,35 g/cm<sup>3</sup>, típicos de materiais isolantes acústicos e elétricos. A entrada do HDI nas formulações elevou a densidade dos materiais em 16% para os formulados com PET-OL e em 50% os formulados com PC-OL. Este efeito pode



ter relação com a atividade reativa do HDI que é muito baixa comparada ao MDI na reação como o grupo hidroxila do poliols. Assim, reagem com grupos uretanos já formados gerando os grupos alofanatos que aumentam a reticulação do PU e conseqüentemente a densidade aparente do PU final.

Figura 2. Espectro de absorção na região do infravermelho dos polióis e dos poliuretanos obtidos

Fonte: Autoral

**Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian**

**Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580**

5Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. **Brazilian Journal of Production Engineering**, 9(3), 01-06.

Figura 3. Densidade aparente das espumas rígidas de poliuretano

Fonte: Autoral

A sorção de água das espumas rígidas de poliuretanos está apresentada na figura 4.

Observa-se que são materiais com alta capacidade de sorver água podendo chegar a 200%.

Entretanto, o efeito da adição de HDI na formulação reduziu significativamente esta característica de sorver água. Este efeito está **de acordo com** o já mencionado, efeito do aumento das ligações cruzadas no material final.

Figura 4. Sorção de água das espumas rígidas de poliuretano

Fonte: Autoral

#### CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reciclagem química dos plásticos PET e PC possibilita a síntese de espumas rígidas de poliuretanos que podem ter suas estruturas polimerizadas ajustadas pela mistura de diisocianato. A inserção de 10% de HDI na formulação das espumas rígidas de poliuretanos aumentou a densidade e reduziu a sua sorção de água, tornando os materiais mais compactos.

**Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian**

**Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580**

6Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. **Brazilian Journal of Production Engineering**, 9(3), 01-06.

#### REFERÊNCIAS

1- OERTEL, G.(1994). Polyurethane Handbook -

Chemistry ? Raw Material ? Processing ?

Applications ? Properties. 2a ed. New York:

Hanser Publishers, 1994.

2- <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/polyurethane-market> (acesso em

08/11/2023)

3- - M. S. SZYCHER (2013). Handbook of

Polyurethanes. 2a Ed. Boca Raton, Florida USA,

1112.

4- MELO, B. N.; ARAUJO, D. P. R. ; ARAUJO, L. V. ;

PASA, VÂNIA M. D. ; ARAUJO, R. C. S. ; PATERNO,



L. G. ; MOL, A. R. (2019). PET-ol uma nova classe de polióis na síntese de poliuretanos. In: 15º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. Anais do 15º Congresso Brasileiro de Polímeros/Associação Brasileira de Polímeros. São Carlos: aptor software.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580



=====

**Arquivo 1:** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf \(1579 termos\)](#)

**Arquivo 2:** <https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/download/39430/26486/131999> (1472 termos)

**Termos comuns:** 25

**Similaridade:** 0,82%

**O texto abaixo é o conteúdo do documento** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf \(1579 termos\)](#)

**Os termos em vermelho foram encontrados no documento**

<https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/download/39430/26486/131999> (1472 termos)

=====

<https://doi.org/10.47456/bjpe.v8i4.37896>

AVALIAÇÃO DA DENSIDADE DE ESPUMAS DE POLIURETANOS DE PET E PC COM MISTURA DE DIISOCIANATOS

EVALUATION OF THE DENSITY OF PET AND PC POLYURETHANE FOAMS WITH A MIXTURE OF DIISOCYANATES

Evaluación de la densidad de espumas de poliuretano PET y PC con una mezcla de diisocianatos

ARTIGO INFO.

Recebido:

Aprovado:

Disponibilizado:

PALAVRAS-CHAVE: Poliuretano; Densidade; HDI/MDI.

KEYWORDS: Polyurethane; Density; HDI/MDI.

PALABRAS CLAVE: Poliuretano; Densidad; IDH/IDM.

RESUMO

As propriedades mecânicas dos poliuretanos (PU) são dependentes da densidade destes materiais. A mistura de diisocianatos na formulação dos PU's é uma estratégia quando se tem baixas razão estequiométrica polioli e diisocianato. Os polióis poliésteres obtidos pelo processo de despolimerização parcial do politereftalato de etileno (PET) e do policarbonato (PC) pelo processo de glicerólise formam PU's com os diisocianato 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) e com o 1,6- hexametileno diisocianato (HDI). De modo comparativo, foram sintetizados PU's apenas com MDI e também com uma mistura de 10% de HDI e 90% de MDI para cada tipo de polioli. Observou-se que o PU obtido com a mistura teve sua densidade aumentada em 16% para o PU a partir de PET despolimerizado (PET-OL) e de 50% para o PU obtido a partir do PC despolimerizado (PC-OL). Observou-se a redução da absorção de água para ambos os poliuretanos obtidos com a mistura de diisocianatos.

ABSTRACT



The mechanical properties of polyurethanes (PU) depend on the density of these materials. Mixing diisocyanates in the formulation of PUs is a strategy when the stoichiometric ratio of polyol to diisocyanate is low. Polyester polyols obtained from the partial depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) through the glycerolysis process form PUs with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI). Comparatively, PUs were synthesized with MDI only and also with a mixture of 10% HDI and 90% MDI, for each type of polyol. It was observed that the density of the PU obtained with the mixture increased by 16% for the PU made from depolymerized PET (PET-OL) and by 50% for the PU made from depolymerized PC (PC-OL). A reduction in water absorption was observed for both polyurethanes obtained with the mixture of diisocyanates.

#### RESUMEN

Las propiedades mecánicas de los poliuretanos (PU) dependen de la densidad de estos materiales. La mezcla de diisocianatos en la formulación de los PU es una estrategia cuando la relación estequiométrica entre el polioliol y el diisocianato es baja. Los polioliolos de poliéster obtenidos a partir de la despolimerización parcial de tereftalato de polietileno (PET) y policarbonato (PC) mediante el proceso de glicerólisis forman PUs con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) y diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI). Comparativamente, se sintetizaron PUs con MDI solo y también con una mezcla de 10% de HDI y 90% de MDI, para cada tipo de polioliol. Se observó que la densidad del PU obtenido con la mezcla aumentaba un 16% para el PU fabricado con PET despolimerizado (PET-OL) y un 50% para el PU fabricado con PC despolimerizado (PC-OL). Se observó una reducción de la absorción de agua en ambos poliuretanos obtenidos con la mezcla de diisocianatos

**Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian**

**Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580**

**2Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.**

#### INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU) são polímeros versáteis apresentando-se como espumas rígidas, flexíveis, revestimentos e adesivos. Suas aplicações se estendem ao transporte, calçados,

indústria têxtil, construção civil, embalagens, móveis, roupas, eletrônicos entre outros<sup>1</sup>. Compõem um mercado que movimentou o montante de 50 bilhões de dólares em 2021, com estimativas de crescimento de 5% até 2027<sup>2</sup>. A grande versatilidade destes materiais se deve aos vários tipos de polióis envolvidos em sua síntese como os poliésteres aromáticos, dos vários tipos de diisocianato e da estequiometria entre estes reagentes base de sua síntese, além da presença ou não de agentes de expansão<sup>3</sup>. Os precursores deste polímero são polióis como os ésteres hidroxilados obtidos da reciclagem química de plásticos como o politereftalato de etileno (PET) e o policarbonato (PC)<sup>4</sup> que reagem com diisocianatos aromáticos como o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) polimérico e também com os diisocianato lineares como o 1,6-hexametileno diisocianato (HDI). A quantidade de grupos hidroxilas presentes no polioliol, bem como tipo de diisocianato utilizado na síntese do PU, condiciona a estrutura polimérica do material final. O teor de hidroxilas presentes nos polióis é fundamental, pois permite ajustar a estequiometria entre os grupos hidroxilas e os grupos isocianatos. Além da estequiometria da formulação outras reações são importantes para o aumento da quantidade de ligações cruzadas que tornam os poliuretanos mais rígidos e compactos, como: a reação dos grupos uretanos com outros grupos isocianatos formam os alofanatos; a reação dos grupo isocianato com a água forma o gás carbônico e amina, que por sua vez reage com outros grupos isocianatos formando uréia e em reação seguinte com novos grupos formando o biureto. A figura 1 esquematiza as principais reações entre os grupos isocianatos no processo de polimerização e formação das espumas de poliuretano. A quantidade de ligações cruzadas nos poliuretanos tem relação direta com a densidade da peça final. A densidade das espumas de PU tem relação proporcional com as propriedades mecânicas como resistência à compressão, tração, flexão, cisalhamento e impacto, condutividade térmica, absorção de água e módulo de elasticidade. Este trabalho mostra a influência do isocianato na síntese de PU a partir de PET e PC reciclados quimicamente. Para isso avaliou-se a densidade das espumas sintetizadas e o teor de absorção de água<sup>3</sup>.

**Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian**

**Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580**

3Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. **Brazilian Journal of Production Engineering**, 9(3), 01-06.

Figura 1. Reações primárias e secundárias envolvendo os grupos isocianatos na preparação das espumas rígidas

Fonte: M. S. SZYCHER (2013) - adaptado.

#### METODOLOGIA

Os polióis foram obtidos pela reciclagem química dos plásticos conduzida em reator Kettle na proporção de 30% em massa do polímero limpo e picotado com 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%) reagidos de dois modos, uma com MDI como o único diisocianato e outro com uma mistura de MDI em 90% e 10% de HDI ambos na estequiometria NCO/OH igual a 1,0, utilizando-se como agente de expansão a água no teor de 2%. A massa polimérica foi colocada em embalagens de leite longa vida e agitada até o aumento da viscosidade e início da expansão,



com cura em 24 horas. A tabela 1 apresenta as siglas e o conteúdo de reagentes para cada material sintetizado. Os polióis foram caracterizados por FTIR (Cary 630, Agilent) e por teor de hidroxilas seguindo a norma ASTM D '4274-99 via acetilação. As espumas rígidas de poliuretanos foram caracterizadas por densidades aparentes seguindo norma ABNT NBR 8537 e quanto a absorção de água seguiram-se a norma ASTM D570-81 em temperatura ambiente. Inicialmente, os materiais foram secos em estufa a 105°C por uma hora, e acondicionados em dessecador para resfriar até à temperatura ambiente. Em seguida, determinou-se a massa das amostras utilizando uma balança analítica e, imediatamente, submergiu-as 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 semana, com o objetivo de determinar a curva de sorção (%) de água em função do tempo de exposição.

**Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian**

**Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580**

4Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. **Brazilian Journal of Production Engineering**, 9(3), 01-06.

Tabela 1. Siglas dos das espumas de poliuretanos relacionando ao tipo de polioliol, estequiometria e os tipos de diisocianatos.

Espuma de PU Polioliol Diisocianato

PU(PC-OL)MDI

PC-OL

MDI

PU(PC-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

PU(PET-OL)MDI

PET-OL

MDI

PU(PET-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os plásticos PET e PC reciclados quimicamente deram origem aos polióis PET-OL e PC-OL respectivamente. Seus espectros de FTIR (figura 2) mostram bandas típicas de poliésteres em 1.730 cm<sup>-1</sup>, 1300 cm<sup>-1</sup> e 1.100 cm<sup>-1</sup>. A característica importante do PC é a absorção em 2969 cm<sup>-1</sup> referente a estiramento do grupo metila (CH<sub>3</sub>) de carbonato que não aparece no espectro do PC-OL. Entretanto, uma observação interessante é o aparecimento da banda em 3400 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>) e os sintetizados a partir de PC apresentaram MDI remanescente<sup>2</sup> visto pela banda em 2270 cm<sup>-1</sup>. As densidades aparentes (figura 3) dos PU?s são menores que 0,35 g/cm<sup>3</sup>, típicos de materiais isolantes acústicos e elétricos. A entrada do HDI nas formulações elevou a densidade dos materiais em 16% para os formulados com PET-OL e em 50% os formulados com PC-OL. Este efeito pode



ter relação com a atividade reativa do HDI que é muito baixa comparada ao MDI na reação como o grupo hidroxila do poliols. Assim, reagem com grupos uretanos já formados gerando os grupos alofanatos que aumentam a reticulação do PU e conseqüentemente a densidade aparente do PU final.

Figura 2. Espectro de absorção na região do infravermelho dos polióis e dos poliuretanos obtidos

Fonte: Autoral

**Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian**

**Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580**

5Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. **Brazilian Journal of Production Engineering**, 9(3), 01-06.

Figura 3. Densidade aparente das espumas rígidas de poliuretano

Fonte: Autoral

A sorção de água das espumas rígidas de poliuretanos está apresentada na figura 4.

Observa-se que são materiais com alta capacidade de sorver água podendo chegar a 200%.

Entretanto, o efeito da adição de HDI na formulação reduziu significativamente esta característica de sorver água. Este efeito está de acordo com o já mencionado, efeito do aumento das ligações cruzadas no material final.

Figura 4. Sorção de água das espumas rígidas de poliuretano

Fonte: Autoral

#### CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reciclagem química dos plásticos PET e PC possibilita a síntese de espumas rígidas de poliuretanos que podem ter suas estruturas polimerizadas ajustadas pela mistura de diisocianato. A inserção de 10% de HDI na formulação das espumas rígidas de poliuretanos aumentou a densidade e reduziu a sua sorção de água, tornando os materiais mais compactos.

**Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian**

**Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580**

6Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. **Brazilian Journal of Production Engineering**, 9(3), 01-06.

#### REFERÊNCIAS

- 1- OERTEL, G.(1994). Polyurethane Handbook - Chemistry ? Raw Material ? Processing ? Applications ? Properties. 2a ed. New York: Hanser Publishers, 1994.
- 2- <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/polyurethane-market> (acesso em 08/11/2023)
- 3- M. S. SZYCHER (2013). Handbook of Polyurethanes. 2a Ed. Boca Raton, Florida USA, 1112.
- 4- MELO, B. N.; ARAUJO, D. P. R. ; ARAUJO, L. V. ; PASA, VÂNIA M. D. ; ARAUJO, R. C. S. ; PATERNO,



L. G. ; MOL, A. R. (2019). PET-ol uma nova classe de polióis na síntese de poliuretanos. In: 15º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. Anais do 15º Congresso Brasileiro de Polímeros/Associação Brasileira de Polímeros. São Carlos: aptor software.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580



=====

**Arquivo 1:** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf \(1579 termos\)](#)

**Arquivo 2:** <https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/download/36678/24306> (3418 termos)

**Termos comuns:** 37

**Similaridade:** 0,74%

**O texto abaixo é o conteúdo do documento** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf \(1579 termos\)](#)

**Os termos em vermelho foram encontrados no documento**

<https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/download/36678/24306> (3418 termos)

=====

<https://doi.org/10.47456/bjpe.v8i4.37896>

AVALIAÇÃO DA DENSIDADE DE ESPUMAS DE POLIURETANOS DE PET E PC COM MISTURA DE DIISOCIANATOS

EVALUATION OF THE DENSITY OF PET AND PC POLYURETHANE FOAMS WITH A MIXTURE OF DIISOCYANATES

Evaluación de la densidad de espumas de poliuretano PET y PC con una mezcla de diisocianatos

**ARTIGO INFO.**

**Recebido:**

Aprovado:

Disponibilizado:

PALAVRAS-CHAVE: Poliuretano; Densidade; HDI/MDI.

KEYWORDS: Polyurethane; Density; HDI/MDI.

PALABRAS CLAVE: Poliuretano; Densidad; IDH/IDM.

RESUMO

As propriedades mecânicas dos poliuretanos (PU) são dependentes da densidade destes materiais. A mistura de diisocianatos na formulação dos PU?s é uma estratégia quando se tem baixas razão estequiométrica polioli e diisocianato. Os polióis poliésteres obtidos pelo processo de despolimerização parcial do politereftalato de etileno (PET) e do policarbonato (PC) pelo processo de glicerólise formam PU?s com os diisocianato 4,4?-difenilmetano diisocianato (MDI) e com o 1,6- hexametileno diisocianato (HDI). De modo comparativo, foram sintetizados PU?s apenas com MDI e também com uma mistura de 10% de HDI e 90% de MDI para cada tipo de polioli. Observou-se que o PU obtido com a mistura teve sua densidade aumentada em 16% para o PU **a partir de** PET despolimerizado (PET-OL) e de 50% para o PU obtido **a partir do** PC despolimerizado (PC-OL). Observou-se a redução da absorção de água para ambos os poliuretanos obtidos com a mistura de diisocianatos.

ABSTRACT



The mechanical properties of polyurethanes (PU) depend on the density of these materials. Mixing diisocyanates in the formulation of PUs is a strategy when the stoichiometric ratio of polyol to diisocyanate is low. Polyester polyols obtained from the partial depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) through the glycerolysis process form PUs with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI). Comparatively, PUs were synthesized with MDI only and also with a mixture of 10% HDI and 90% MDI, for each type of polyol. It was observed that the density of the PU obtained with the mixture increased by 16% for the PU made from depolymerized PET (PET-OL) and by 50% for the PU made from depolymerized PC (PC-OL). A reduction in water absorption was observed for both polyurethanes obtained with the mixture of diisocyanates.

#### RESUMEN

Las propiedades mecánicas de los poliuretanos (PU) dependen de la densidad de estos materiales. La mezcla de diisocianatos en la formulación de los PU es una estrategia cuando la relación estequiométrica entre el polioliol y el diisocianato es baja. Los polioliolos de poliéster obtenidos a partir de la despolimerización parcial de tereftalato de polietileno (PET) y policarbonato (PC) mediante el proceso de glicerólisis forman PUs con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) y diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI). Comparativamente, se sintetizaron PUs con MDI solo y también con una mezcla de 10% de HDI y 90% de MDI, para cada tipo de polioliol. Se observó que la densidad del PU obtenido con la mezcla aumentaba un 16% para el PU fabricado con PET despolimerizado (PET-OL) y un 50% para el PU fabricado con PC despolimerizado (PC-OL). Se observó una reducción de la absorción de agua en ambos poliuretanos obtenidos con la mezcla de diisocianatos

**Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian**

**Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580**

**2Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.**

#### INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU) são polímeros versáteis apresentando-se como espumas rígidas, flexíveis, revestimentos e adesivos. Suas aplicações se estendem ao transporte, calçados,

indústria têxtil, construção civil, embalagens, móveis, roupas, eletrônicos entre outros<sup>1</sup>. Compõem um mercado que movimentou o montante de 50 bilhões de dólares em 2021, com estimativas de crescimento de 5% até 2027<sup>2</sup>. A grande versatilidade destes materiais se deve aos vários tipos de polióis envolvidos em sua síntese como os poliésteres aromáticos, dos vários tipos de diisocianato e da estequiometria entre estes reagentes base de sua síntese, além da presença ou não de agentes de expansão<sup>3</sup>. Os precursores deste polímero são polióis como os ésteres hidroxilados obtidos da reciclagem química de plásticos como o politereftalato de etileno (PET) e o policarbonato (PC)<sup>4</sup> que reagem com diisocianatos aromáticos como o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) polimérico e também com os diisocianato lineares como o 1,6-hexametileno diisocianato (HDI). **A quantidade de** grupos hidroxilas presentes no polioliol, bem como tipo de diisocianato utilizado na síntese do PU, condiciona a estrutura polimérica do material final. O teor de hidroxilas presentes nos polióis é fundamental, pois permite ajustar a estequiometria entre os grupos hidroxilas e os grupos isocianatos. Além da estequiometria da formulação outras reações são importantes para o aumento **da quantidade de** ligações cruzadas que tornam os poliuretanos mais rígidos e compactos, como: a reação dos grupos uretanos com outros grupos isocianatos formam os alofanatos; a reação dos grupo isocianato com a água forma o gás carbônico e amina, que por sua vez reage com outros grupos isocianatos formando uréia e em reação seguinte com novos grupos formando o biureto. A figura 1 esquematiza as principais reações entre os grupos isocianatos no processo de polimerização e formação das espumas de poliuretano. **A quantidade de** ligações cruzadas nos poliuretanos tem relação direta com a densidade da peça final. A densidade das espumas de PU tem relação proporcional com as propriedades mecânicas como resistência à compressão, tração, flexão, cisalhamento e impacto, condutividade térmica, absorção **de água e** módulo de elasticidade. Este trabalho mostra a influência do isocianato na síntese de PU **a partir de** PET e PC reciclados quimicamente. Para isso avaliou-se a densidade das espumas sintetizadas e o teor de absorção de água<sup>3</sup>. **Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian**

**Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580**  
3Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. **Brazilian Journal of Production Engineering**, 9(3), 01-06.

Figura 1. Reações primárias e secundárias envolvendo os grupos isocianatos na preparação das espumas rígidas

Fonte: M. S. SZYCHER (2013) - adaptado.

#### METODOLOGIA

Os polióis foram obtidos pela reciclagem química dos plásticos conduzida em reator Kettle na proporção de 30% em massa do polímero limpo e picotado com 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%) reagidos de dois modos, uma com MDI como o único diisocianato e outro com uma mistura de MDI em 90% e 10% de HDI ambos na estequiometria NCO/OH igual a 1,0, utilizando-se como agente de expansão a água no teor de 2%. A massa polimérica foi colocada em embalagens de leite longa vida e agitada até o aumento da viscosidade e início da expansão,



com cura em 24 horas. A tabela 1 apresenta as siglas e o conteúdo de reagentes para cada material sintetizado. Os polióis foram caracterizados por FTIR (Cary 630, Agilent) e por teor de hidroxilas seguindo a norma ASTM D '4274-99 via acetilação. As espumas rígidas de poliuretanos foram caracterizadas por densidades aparentes seguindo norma ABNT NBR 8537 e quanto a absorção de água seguiram-se a norma ASTM D570-81 em temperatura ambiente. Inicialmente, os materiais foram secos em estufa a 105°C por uma hora, e acondicionados em dessecador para resfriar até à temperatura ambiente. Em seguida, determinou-se a massa das amostras utilizando uma balança analítica e, imediatamente, submergiu-as 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 semana, **com o objetivo de determinar** a curva de sorção (%) de água em função do tempo de exposição.

**Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian**

**Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580**

4Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. **Brazilian Journal of Production Engineering**, 9(3), 01-06.

Tabela 1. Siglas dos das espumas de poliuretanos relacionando ao tipo de polioliol, estequiometria e os tipos de diisocianatos.

Espuma de PU Polioliol Diisocianato

PU(PC-OL)MDI

PC-OL

MDI

PU(PC-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

PU(PET-OL)MDI

PET-OL

MDI

PU(PET-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os plásticos PET e PC reciclados quimicamente deram origem aos polióis PET-OL e PC-OL respectivamente. Seus espectros de FTIR (figura 2) mostram bandas típicas de poliésteres em 1.730 cm<sup>-1</sup>, 1300 cm<sup>-1</sup> e 1.100 cm<sup>-1</sup>. A característica importante do PC é a absorção em 2969 cm<sup>-1</sup> referente a estiramento do grupo metila (CH<sub>3</sub>) de carbonato que não aparece no espectro do PC-OL. Entretanto, uma observação interessante é o aparecimento da banda em 3400 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>) e os sintetizados **a partir de** PC apresentaram MDI remanescente<sup>2</sup> visto pela banda em 2270 cm<sup>-1</sup>. As densidades aparentes (figura 3) dos PU?s são menores que 0,35 g/cm<sup>3</sup>, típicos de materiais isolantes acústicos e elétricos. A entrada do HDI nas formulações elevou a densidade **dos materiais em** 16% para os formulados com PET-OL e em 50% os formulados com PC-OL. Este efeito pode



ter relação com a atividade reativa do HDI que é muito baixa comparada ao MDI na reação como o grupo hidroxila do poliols. Assim, reagem com grupos uretanos já formados gerando os grupos alofanatos que aumentam a reticulação do PU e conseqüentemente a densidade aparente do PU final.

Figura 2. Espectro de absorção na região do infravermelho dos polióis e dos poliuretanos obtidos

Fonte: Autoral

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

5Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 9(3), 01-06.

Figura 3. Densidade aparente das espumas rígidas de poliuretano

Fonte: Autoral

A sorção de água das espumas rígidas de poliuretanos está apresentada na figura 4.

Observa-se que são materiais com alta capacidade de sorver água podendo chegar a 200%.

Entretanto, o efeito da adição de HDI na formulação reduziu significativamente esta característica de sorver água. Este efeito está de acordo com o já mencionado, efeito do aumento das ligações cruzadas no material final.

Figura 4. Sorção de água das espumas rígidas de poliuretano

Fonte: Autoral

#### CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reciclagem química dos plásticos PET e PC possibilita a síntese de espumas rígidas de poliuretanos que podem ter suas estruturas polimerizadas ajustadas pela mistura de diisocianato. A inserção de 10% de HDI na formulação das espumas rígidas de poliuretanos aumentou a densidade e reduziu a sua sorção de água, tornando os materiais mais compactos.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

6Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 9(3), 01-06.

#### REFERÊNCIAS

1- OERTEL, G.(1994). Polyurethane Handbook -

Chemistry ? Raw Material ? Processing ?

Applications ? Properties. 2a ed. New York:

Hanser Publishers, 1994.

2- <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/polyurethane-market> (acesso em

08/11/2023)

3- - M. S. SZYCHER (2013). Handbook of

Polyurethanes. 2a Ed. Boca Raton, Florida USA,

1112.

4- MELO, B. N.; ARAUJO, D. P. R. ; ARAUJO, L. V. ;

PASA, VÂNIA M. D. ; ARAUJO, R. C. S. ; PATERNO,



L. G. ; MOL, A. R. (2019). PET-ol uma nova classe de polióis na síntese de poliuretanos. In: 15º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. Anais do 15º Congresso Brasileiro de Polímeros/Associação Brasileira de Polímeros. São Carlos: aptor software.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580



=====

**Arquivo 1:** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf](#) (1579 termos)

**Arquivo 2:** <https://poliuretanos.com.br/Cap6/624mp.htm> (3345 termos)

**Termos comuns:** 23

**Similaridade:** 0,46%

**O texto abaixo é o conteúdo do documento** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf](#) (1579 termos)

**Os termos em vermelho foram encontrados no documento**

<https://poliuretanos.com.br/Cap6/624mp.htm> (3345 termos)

=====

<https://doi.org/10.47456/bjpe.v8i4.37896>

AVALIAÇÃO DA DENSIDADE DE ESPUMAS DE POLIURETANOS DE PET E PC COM MISTURA DE DIISOCIANATOS

EVALUATION OF THE DENSITY OF PET AND PC POLYURETHANE FOAMS WITH A MIXTURE OF DIISOCYANATES

Evaluación de la densidad de espumas de poliuretano PET y PC con una mezcla de diisocianatos

ARTIGO INFO.

Recebido:

Aprovado:

Disponibilizado:

PALAVRAS-CHAVE: Poliuretano; Densidade; HDI/MDI.

KEYWORDS: Polyurethane; Density; HDI/MDI.

PALABRAS CLAVE: Poliuretano; Densidad; IDH/IDM.

RESUMO

As propriedades mecânicas dos poliuretanos (PU) são dependentes da densidade destes materiais. A mistura de diisocianatos na formulação dos PU?s é uma estratégia quando se tem baixa razão estequiométrica polioli e diisocianato. Os polióis poliésteres obtidos pelo processo de despolimerização parcial do politereftalato de etileno (PET) e do policarbonato (PC) pelo processo de glicerólise formam PU?s com os diisocianato 4,4?-difenilmetano diisocianato (MDI) e com o 1,6- hexametileno diisocianato (HDI). De modo comparativo, foram sintetizados PU?s apenas com MDI e também com uma mistura de 10% de HDI e 90% de MDI para cada tipo de polioli. Observou-se que o PU obtido com a mistura teve sua densidade aumentada em 16% para o PU a partir de PET despolimerizado (PET-OL) e de 50% para o PU obtido a partir do PC despolimerizado (PC-OL). Observou-se a redução da absorção de água para ambos os poliuretanos obtidos com a mistura de diisocianatos.

ABSTRACT



The mechanical properties of polyurethanes (PU) depend on the density of these materials. Mixing diisocyanates in the formulation of PUs is a strategy when the stoichiometric ratio of polyol to diisocyanate is low. Polyester polyols obtained from the partial depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) through the glycerolysis process form PUs with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI). Comparatively, PUs were synthesized with MDI only and also with a mixture of 10% HDI and 90% MDI, for each type of polyol. It was observed that the density of the PU obtained with the mixture increased by 16% for the PU made from depolymerized PET (PET-OL) and by 50% for the PU made from depolymerized PC (PC-OL). A reduction in water absorption was observed for both polyurethanes obtained with the mixture of diisocyanates.

#### RESUMEN

Las propiedades mecánicas de los poliuretanos (PU) dependen de la densidad de estos materiales. La mezcla de diisocianatos en la formulación de los PU es una estrategia cuando la relación estequiométrica entre el polioliol y el diisocianato es baja. Los polioliolos de poliéster obtenidos a partir de la despolimerización parcial de tereftalato de polietileno (PET) y policarbonato (PC) mediante el proceso de glicerólisis forman PUs con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) y diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI). Comparativamente, se sintetizaron PUs con MDI solo y también con una mezcla de 10% de HDI y 90% de MDI, para cada tipo de polioliol. Se observó que la densidad del PU obtenido con la mezcla aumentaba un 16% para el PU fabricado con PET despolimerizado (PET-OL) y un 50% para el PU fabricado con PC despolimerizado (PC-OL). Se observó una reducción de la absorción de agua en ambos poliuretanos obtenidos con la mezcla de diisocianatos

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

2Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

#### INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU) são polímeros versáteis apresentando-se como espumas rígidas, flexíveis, revestimentos e adesivos. Suas aplicações se estendem ao transporte, calçados,



indústria têxtil, construção civil, embalagens, móveis, roupas, eletrônicos entre outros<sup>1</sup>. Compõem um mercado que movimentou o montante de 50 bilhões de dólares em 2021, com estimativas de crescimento de 5% até 2027<sup>2</sup>. A grande versatilidade destes materiais se deve aos vários tipos de polióis envolvidos em sua síntese como os poliésteres aromáticos, dos vários tipos de diisocianato e da estequiometria entre estes reagentes base de sua síntese, além da presença ou não de agentes de expansão<sup>3</sup>. Os precursores deste polímero são polióis como os ésteres hidroxilados obtidos da reciclagem química de plásticos como o politereftalato de etileno (PET) e o policarbonato (PC)<sup>4</sup> que reagem com diisocianatos aromáticos como o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) polimérico e também com os diisocianatos lineares como o 1,6-hexametileno diisocianato (HDI). A quantidade de grupos hidroxilas presentes no polioliol, bem como tipo de diisocianato utilizado na síntese do PU, condiciona a estrutura polimérica do material final. O teor de hidroxilas presentes nos polióis é fundamental, pois permite ajustar a estequiometria entre os grupos hidroxilas e os grupos isocianatos. Além da estequiometria da formulação outras reações são importantes para o aumento da quantidade de ligações cruzadas que tornam os poliuretanos mais rígidos e compactos, como: a reação dos grupos uretanos com outros grupos isocianatos formam os alofanatos; a reação dos grupo isocianato com a água forma o gás carbônico e amina, que por sua vez reage com outros grupos isocianatos formando uréia e em reação seguinte com novos grupos formando o biureto. A figura 1 esquematiza as principais reações entre os grupos isocianatos no processo de polimerização e formação das espumas de poliuretano. A quantidade de ligações cruzadas nos poliuretanos tem relação direta com a densidade da peça final. A densidade das espumas de PU tem relação proporcional com as propriedades mecânicas como resistência à compressão, tração, flexão, cisalhamento e impacto, condutividade térmica, absorção de água e módulo de elasticidade. Este trabalho mostra a influência do isocianato na síntese de PU a partir de PET e PC reciclados quimicamente. Para isso avaliou-se a densidade das espumas sintetizadas e o teor de absorção de água<sup>3</sup>. Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580  
3Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Figura 1. Reações primárias e secundárias envolvendo os grupos isocianatos na preparação das espumas rígidas

Fonte: M. S. SZYCHER (2013) - adaptado.

#### METODOLOGIA

Os polióis foram obtidos pela reciclagem química dos plásticos conduzida em reator Kettle na proporção de 30% em massa do polímero limpo e picotado com 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%) reagidos de dois modos, uma com MDI como o único diisocianato e outro com uma mistura de MDI em 90% e 10% de HDI ambos na estequiometria NCO/OH igual a 1,0, utilizando-se como agente de expansão a água no teor de 2%. A massa polimérica foi colocada em embalagens de leite longa vida e agitada até o aumento da viscosidade e início da expansão,



com cura em 24 horas. A tabela 1 apresenta as siglas e o conteúdo de reagentes para cada material sintetizado. Os polióis foram caracterizados por FTIR (Cary 630, Agilent) e por teor de hidroxilas seguindo a norma ASTM D '4274-99 via acetilação. As espumas rígidas de poliuretanos foram caracterizadas por densidades aparentes seguindo norma ABNT NBR 8537 e quanto a absorção de água seguiram-se a norma ASTM D570-81 em temperatura ambiente. Inicialmente, os materiais foram secos em estufa a 105°C por uma hora, e acondicionados em dessecador para resfriar até à temperatura ambiente. Em seguida, determinou-se a massa das amostras utilizando uma balança analítica e, imediatamente, submergiu-as 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 semana, com o objetivo de determinar a curva de sorção (%) de água em função do tempo de exposição.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

4Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Tabela 1. Siglas dos das espumas de poliuretanos relacionando ao tipo de polioliol, estequiometria e os tipos de diisocianatos.

Espuma de PU Polioliol Diisocianato

PU(PC-OL)MDI

PC-OL

MDI

PU(PC-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

PU(PET-OL)MDI

PET-OL

MDI

PU(PET-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os plásticos PET e PC reciclados quimicamente deram origem aos polióis PET-OL e PC-OL respectivamente. Seus espectros de FTIR (figura 2) mostram bandas típicas de poliésteres em 1.730 cm<sup>-1</sup>, 1300 cm<sup>-1</sup> e 1.100 cm<sup>-1</sup>. A característica importante do PC é a absorção em 2969 cm<sup>-1</sup> referente a estiramento do grupo metila (CH<sub>3</sub>) de carbonato que não aparece no espectro do PC-OL. Entretanto, uma observação interessante é o aparecimento da banda em 3400 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>) e os sintetizados a partir de PC apresentaram MDI remanescente<sup>2</sup> visto pela banda em 2270 cm<sup>-1</sup>. As densidades aparentes (figura 3) dos PU?s são menores que 0,35 g/cm<sup>3</sup>, típicos de materiais isolantes acústicos e elétricos. A entrada do HDI nas formulações elevou a densidade dos materiais em 16% para os formulados com PET-OL e em 50% os formulados com PC-OL. Este efeito pode



ter relação com a atividade reativa do HDI que é muito baixa comparada ao MDI na reação como o grupo hidroxila do poliols. Assim, reagem com grupos uretanos já formados gerando os grupos alofanatos que aumentam a reticulação do PU e conseqüentemente a densidade aparente do PU final.

Figura 2. Espectro de absorção na região do infravermelho dos polióis e dos poliuretanos obtidos

Fonte: Autoral

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

5Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Figura 3. Densidade aparente das espumas rígidas de poliuretano

Fonte: Autoral

A sorção de água das espumas rígidas de poliuretanos está apresentada na figura 4.

Observa-se que são materiais com alta capacidade de sorver água podendo chegar a 200%.

Entretanto, o efeito da adição de HDI na formulação reduziu significativamente esta característica de sorver água. Este efeito está de acordo com o já mencionado, efeito do aumento das ligações cruzadas no material final.

Figura 4. Sorção de água das espumas rígidas de poliuretano

Fonte: Autoral

#### CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reciclagem química dos plásticos PET e PC possibilita a síntese de espumas rígidas de poliuretanos que podem ter suas estruturas polimerizadas ajustadas pela mistura de diisocianato. A inserção de 10% de HDI na formulação das espumas rígidas de poliuretanos aumentou a densidade e reduziu a sua sorção de água, tornando os materiais mais compactos.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

6Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

#### REFERÊNCIAS

- 1- OERTEL, G.(1994). Polyurethane Handbook - Chemistry ? Raw Material ? Processing ? Applications ? Properties. 2a ed. New York: Hanser Publishers, 1994.
- 2- <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/polyurethane-market> (acesso em 08/11/2023)
- 3- - M. S. SZYCHER (2013). Handbook of Polyurethanes. 2a Ed. Boca Raton, Florida USA, 1112.
- 4- MELO, B. N.; ARAUJO, D. P. R. ; ARAUJO, L. V. ; PASA, VÂNIA M. D. ; ARAUJO, R. C. S. ; PATERNO,



L. G. ; MOL, A. R. (2019). PET-ol uma nova classe de polióis na síntese de poliuretanos. In: 15º

Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. Anais do 15º Congresso Brasileiro de Polímeros/Associação Brasileira de Polímeros.

São Carlos: aptor software.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580



=====

**Arquivo 1:** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf](#) (1579 termos)

**Arquivo 2:** <https://pt.wikipedia.org/wiki/Poliuretano> (6079 termos)

**Termos comuns:** 35

**Similaridade:** 0,45%

**O texto abaixo é o conteúdo do documento** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf](#) (1579 termos)

**Os termos em vermelho foram encontrados no documento** <https://pt.wikipedia.org/wiki/Poliuretano> (6079 termos)

=====

<https://doi.org/10.47456/bjpe.v8i4.37896>

AVALIAÇÃO DA DENSIDADE **DE ESPUMAS DE** POLIURETANOS DE PET E PC COM MISTURA DE DIISOCIANATOS

EVALUATION OF THE DENSITY OF PET AND PC POLYURETHANE FOAMS WITH A MIXTURE OF DIISOCYANATES

Evaluación de la densidad **de espumas de poliuretano** PET y PC con una mezcla de diisocianatos  
ARTIGO INFO.

Recebido:

Aprovado:

Disponibilizado:

PALAVRAS-CHAVE: Poliuretano; Densidade; HDI/MDI.

KEYWORDS: Polyurethane; Density; HDI/MDI.

PALABRAS CLAVE: Poliuretano; Densidad; IDH/IDM.

RESUMO

**As propriedades mecânicas** dos poliuretanos (PU) são dependentes da densidade destes materiais. A mistura de diisocianatos na formulação dos PU?s é uma estratégia quando se tem baixas razão estequiométrica polioli e diisocianato. Os polióis poliésteres obtidos **pelo processo de** despolimerização parcial do politereftalato de etileno (PET) e do policarbonato (PC) **pelo processo de** glicerólise formam PU?s com os diisocianato 4,4?-difenilmetano diisocianato (MDI) e com o 1,6- hexametileno diisocianato (HDI). De modo comparativo, foram sintetizados PU?s apenas com MDI e também com **uma mistura de** 10% de HDI e 90% de MDI para **cada tipo de** polioli. Observou-se **que o PU** obtido com a mistura teve sua densidade aumentada em 16% para o PU a partir de PET despolimerizado (PET-OL) e de 50% para o PU obtido **a partir do** PC despolimerizado (PC-OL). Observou-se **a redução da** absorção de água para ambos os poliuretanos obtidos com a mistura de diisocianatos.

ABSTRACT



The mechanical properties of polyurethanes (PU) depend on the density of these materials. Mixing diisocyanates in the formulation of PUs is a strategy when the stoichiometric ratio of polyol to diisocyanate is low. Polyester polyols obtained from the partial depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) through the glycerolysis process form PUs with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI). Comparatively, PUs were synthesized with MDI only and also with a mixture of 10% HDI and 90% MDI, for each type of polyol. It was observed that the density of the PU obtained with the mixture increased by 16% for the PU made from depolymerized PET (PET-OL) and by 50% for the PU made from depolymerized PC (PC-OL). A reduction in water absorption was observed for both polyurethanes obtained with the mixture of diisocyanates.

#### RESUMEN

Las propiedades mecánicas de los poliuretanos (PU) dependen de la densidad de estos materiales. La mezcla de diisocianatos en la formulación de los PU es una estrategia cuando la relación estequiométrica entre el polioliol y el diisocianato es baja. Los polioliolos de poliéster obtenidos a partir de la despolimerización parcial de tereftalato de polietileno (PET) y policarbonato (PC) mediante el proceso de glicerólisis forman PUs con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) y diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI). Comparativamente, se sintetizaron PUs con MDI solo y también con una mezcla de 10% de HDI y 90% de MDI, para cada tipo de polioliol. Se observó que la densidad del PU obtenido con la mezcla aumentaba un 16% para el PU fabricado con PET despolimerizado (PET-OL) y un 50% para el PU fabricado con PC despolimerizado (PC-OL). Se observó una reducción de la absorción de agua en ambos poliuretanos obtenidos con la mezcla de diisocianatos

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

2Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

#### INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU) são polímeros versáteis apresentando-se como espumas rígidas, flexíveis, revestimentos e adesivos. Suas aplicações se estendem ao transporte, calçados,



indústria têxtil, construção civil, embalagens, móveis, roupas, eletrônicos entre outros<sup>1</sup>. Compõem um mercado que movimentou o montante de 50 bilhões de dólares em 2021, com estimativas de crescimento de 5% até 2027<sup>2</sup>. A grande versatilidade destes materiais se deve aos **vários tipos de** polióis envolvidos em sua síntese como os poliésteres aromáticos, dos **vários tipos de** diisocianato e da estequiometria entre estes reagentes base de sua síntese, além da presença **ou não de agentes de** expansão<sup>3</sup>. Os precursores deste polímero são polióis como os ésteres hidroxilados obtidos da reciclagem química de plásticos como o politereftalato de etileno (PET) e o policarbonato (PC)<sup>4</sup> que reagem **com diisocianatos aromáticos** como o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) polimérico e também com os diisocianato lineares como o 1,6-hexametileno diisocianato (HDI). **A quantidade de** grupos hidroxilas presentes no polioliol, bem como tipo de diisocianato utilizado na síntese do PU, condiciona a estrutura polimérica do material final. O teor de hidroxilas presentes nos polióis é fundamental, pois permite ajustar a estequiometria entre os grupos hidroxilas e os grupos isocianatos. Além da estequiometria da formulação outras reações são importantes para o aumento da quantidade de ligações cruzadas que tornam os poliuretanos mais rígidos e compactos, como: a reação dos grupos uretanos com outros grupos isocianatos formam os alofanatos; a reação dos grupo isocianato com a água forma o gás carbônico e amina, que por sua vez reage com outros grupos isocianatos formando uréia e em reação seguinte com novos grupos formando o biureto. A figura 1 esquematiza as principais reações entre os grupos isocianatos **no processo de** polimerização e formação das **espumas de poliuretano**. **A quantidade de** ligações cruzadas nos poliuretanos tem relação direta com a densidade da peça final. A densidade das espumas de PU tem relação proporcional com **as propriedades mecânicas** como resistência à compressão, tração, flexão, cisalhamento e impacto, condutividade térmica, absorção de água e módulo de elasticidade. Este trabalho mostra a influência do isocianato **na síntese de PU** a partir de PET e PC reciclados quimicamente. Para isso avaliou-se a densidade das espumas sintetizadas e o teor de absorção de água<sup>3</sup>. Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

3Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Figura 1. Reações primárias e secundárias envolvendo os grupos isocianatos na preparação **das espumas rígidas**

Fonte: M. S. SZYCHER (2013) - adaptado.

#### METODOLOGIA

Os polióis foram obtidos pela reciclagem química dos plásticos conduzida em reator Kettle na proporção de 30% em massa do polímero limpo e picotado com 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%) reagidos de dois modos, uma com MDI como o único diisocianato e outro com **uma mistura de** MDI em 90% e 10% de HDI ambos na estequiometria NCO/OH igual a 1,0, utilizando-se **como agente de** expansão a água no teor de 2%. A massa polimérica foi colocada em embalagens de leite longa vida e agitada até o aumento da viscosidade e início da expansão,



com cura em 24 horas. A tabela 1 apresenta as siglas e o conteúdo de reagentes para cada material sintetizado. Os polióis foram caracterizados por FTIR (Cary 630, Agilent) e por teor de hidroxilas seguindo a norma ASTM D '4274-99 via acetilação. **As espumas rígidas** de poliuretanos foram caracterizadas por densidades aparentes seguindo norma ABNT NBR 8537 e quanto a absorção de água seguiram-se a norma ASTM D570-81 em temperatura ambiente. Inicialmente, os materiais foram secos em estufa a 105°C por uma hora, e acondicionados em dessecador para resfriar até **à temperatura ambiente**. Em seguida, determinou-se a massa das amostras utilizando uma balança analítica e, imediatamente, submergiu-as 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 semana, com o objetivo de determinar a curva de sorção (%) de água **em função do** tempo de exposição.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

4Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Tabela 1. Siglas dos das espumas de poliuretanos relacionando ao tipo de polioliol, estequiometria e **os tipos de** diisocianatos.

**Espuma de PU** Polioliol Diisocianato

PU(PC-OL)MDI

PC-OL

MDI

PU(PC-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

PU(PET-OL)MDI

PET-OL

MDI

PU(PET-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os plásticos PET e PC reciclados quimicamente deram origem aos polióis PET-OL e PC-OL respectivamente. Seus espectros de FTIR (figura 2) mostram bandas típicas de poliésteres em 1.730 cm<sup>-1</sup>, 1300 cm<sup>-1</sup> e 1.100 cm<sup>-1</sup>. A característica importante do PC é a absorção em 2969 cm<sup>-1</sup> referente a estiramento do grupo metila (CH<sub>3</sub>) de carbonato que não aparece no espectro do PC-OL. Entretanto, uma observação interessante é o aparecimento da banda em 3400 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>) e os sintetizados a partir de PC apresentaram MDI remanescente<sup>2</sup> visto pela banda em 2270 cm<sup>-1</sup>. As densidades aparentes (figura 3) dos PU?s são menores que 0,35 g/cm<sup>3</sup>, típicos de materiais isolantes acústicos e elétricos. A entrada do HDI nas formulações elevou a densidade dos materiais em 16% para os formulados com PET-OL e em 50% os formulados com PC-OL. Este efeito pode

ter relação com a atividade reativa do HDI **que é muito** baixa comparada ao MDI na reação como o grupo hidroxila do poliols. Assim, reagem com grupos uretanos já formados gerando os grupos alofanatos que aumentam a reticulação do PU e conseqüentemente a densidade aparente do PU final.

Figura 2. Espectro de absorção na região do infravermelho dos polióis e dos poliuretanos obtidos

Fonte: Autoral

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

5Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Figura 3. Densidade aparente **das espumas rígidas** de poliuretano

Fonte: Autoral

A sorção de água **das espumas rígidas** de poliuretanos está apresentada na figura 4.

Observa-se **que são materiais** com **alta capacidade de** sorver água podendo chegar a 200%.

Entretanto, o efeito da adição de HDI na formulação reduziu significativamente esta característica de sorver água. Este efeito está **de acordo com o** já mencionado, efeito do aumento das ligações cruzadas no material final.

Figura 4. Sorção de água **das espumas rígidas** de poliuretano

Fonte: Autoral

#### CONSIDERAÇÕES FINAIS

**A reciclagem química** dos plásticos PET e PC possibilita a síntese de espumas rígidas **de poliuretanos que** podem ter suas estruturas polimerizadas ajustadas **pela mistura de** diisocianato. A inserção de 10% de HDI na formulação **das espumas rígidas** de poliuretanos aumentou a densidade e reduziu a sua sorção de água, tornando **os materiais mais** compactos.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

6Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

#### REFERÊNCIAS

1- OERTEL, G.(1994). Polyurethane Handbook -

Chemistry ? Raw Material ? Processing ?

Applications ? Properties. 2a ed. New York:

Hanser Publishers, 1994.

2- <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/polyurethane-market> (acesso em

08/11/2023)

3- - M. S. SZYCHER (2013). Handbook of

Polyurethanes. 2a Ed. Boca Raton, Florida USA,

1112.

4- MELO, B. N.; ARAUJO, D. P. R. ; ARAUJO, L. V. ;

PASA, VÂNIA M. D. ; ARAUJO, R. C. S. ; PATERNO,



L. G. ; MOL, A. R. (2019). PET-ol uma nova classe de polióis **na síntese de** poliuretanos. In: 15º

Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. Anais do 15º Congresso Brasileiro de Polímeros/Associação Brasileira de Polímeros.

São Carlos: aptor software.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580



=====

**Arquivo 1:** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf \(1579 termos\)](#)

**Arquivo 2:** <https://link.springer.com/article/10.1007/s00396-020-04667-8> (6851 termos)

**Termos comuns:** 13

**Similaridade:** 0,15%

**O texto abaixo é o conteúdo do documento** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf \(1579 termos\)](#)

**Os termos em vermelho foram encontrados no documento**

<https://link.springer.com/article/10.1007/s00396-020-04667-8> (6851 termos)

=====

<https://doi.org/10.47456/bjpe.v8i4.37896>

AVALIAÇÃO DA DENSIDADE DE ESPUMAS DE POLIURETANOS DE PET E PC COM MISTURA DE DIISOCIANATOS

**EVALUATION OF THE DENSITY OF PET AND PC POLYURETHANE FOAMS WITH A MIXTURE OF DIISOCYANATES**

Evaluación de la densidad de espumas de poliuretano PET y PC con una mezcla de diisocianatos  
ARTIGO INFO.

Recebido:

Aprovado:

Disponibilizado:

PALAVRAS-CHAVE: Poliuretano; Densidade; HDI/MDI.

KEYWORDS: Polyurethane; Density; HDI/MDI.

PALABRAS CLAVE: Poliuretano; Densidad; IDH/IDM.

RESUMO

As propriedades mecânicas dos poliuretanos (PU) são dependentes da densidade destes materiais. A mistura de diisocianatos na formulação dos PU?s é uma estratégia quando se tem baixas razão estequiométrica polioli e diisocianato. Os polióis poliésteres obtidos pelo processo de despolimerização parcial do politereftalato de etileno (PET) e do policarbonato (PC) pelo processo de glicerólise formam PU?s com os diisocianato 4,4?-difenilmetano diisocianato (MDI) e com o 1,6- hexametileno diisocianato (HDI). De modo comparativo, foram sintetizados PU?s apenas com MDI e também com uma mistura de 10% de HDI e 90% de MDI para cada tipo de polioli. Observou-se que o PU obtido com a mistura teve sua densidade aumentada em 16% para o PU a partir de PET despolimerizado (PET-OL) e de 50% para o PU obtido a partir do PC despolimerizado (PC-OL). Observou-se a redução da absorção de água para ambos os poliuretanos obtidos com a mistura de diisocianatos.

ABSTRACT



The mechanical properties of polyurethanes (PU) depend on the density of these materials. Mixing diisocyanates in the formulation of PUs is a strategy when the stoichiometric ratio of polyol to diisocyanate is low. Polyester polyols obtained from the partial depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) through the glycerolysis process form PUs with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI). Comparatively, PUs were synthesized with MDI only and also with a mixture of 10% HDI and 90% MDI, for each type of polyol. It was observed that the density of the PU obtained with the mixture increased by 16% for the PU made from depolymerized PET (PET-OL) and by 50% for the PU made from depolymerized PC (PC-OL). A reduction in water absorption was observed for both polyurethanes obtained with the mixture of diisocyanates.

#### RESUMEN

Las propiedades mecánicas de los poliuretanos (PU) dependen de la densidad de estos materiales. La mezcla de diisocianatos en la formulación de los PU es una estrategia cuando la relación estequiométrica entre el polioliol y el diisocianato es baja. Los polioliolos de poliéster obtenidos a partir de la despolimerización parcial de tereftalato de polietileno (PET) y policarbonato (PC) mediante el proceso de glicerólisis forman PUs con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) y diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI). Comparativamente, se sintetizaron PUs con MDI solo y también con una mezcla de 10% de HDI y 90% de MDI, para cada tipo de polioliol. Se observó que la densidad del PU obtenido con la mezcla aumentaba un 16% para el PU fabricado con PET despolimerizado (PET-OL) y un 50% para el PU fabricado con PC despolimerizado (PC-OL). Se observó una reducción de la absorción de agua en ambos poliuretanos obtenidos con la mezcla de diisocianatos

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

2Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

#### INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU) são polímeros versáteis apresentando-se como espumas rígidas, flexíveis, revestimentos e adesivos. Suas aplicações se estendem ao transporte, calçados,

indústria têxtil, construção civil, embalagens, móveis, roupas, eletrônicos entre outros<sup>1</sup>. Compõem um mercado que movimentou o montante de 50 bilhões de dólares em 2021, com estimativas de crescimento de 5% até 2027<sup>2</sup>. A grande versatilidade destes materiais se deve aos vários tipos de polióis envolvidos em sua síntese como os poliésteres aromáticos, dos vários tipos de diisocianato e da estequiometria entre estes reagentes base de sua síntese, além da presença ou não de agentes de expansão<sup>3</sup>. Os precursores deste polímero são polióis como os ésteres hidroxilados obtidos da reciclagem química de plásticos como o politereftalato de etileno (PET) e o policarbonato (PC)<sup>4</sup> que reagem com diisocianatos aromáticos como o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) polimérico e também com os diisocianato lineares como o 1,6-hexametileno diisocianato (HDI). A quantidade de grupos hidroxilas presentes no polioliol, bem como tipo de diisocianato utilizado na síntese do PU, condiciona a estrutura polimérica do material final. O teor de hidroxilas presentes nos polióis é fundamental, pois permite ajustar a estequiometria entre os grupos hidroxilas e os grupos isocianatos. Além da estequiometria da formulação outras reações são importantes para o aumento da quantidade de ligações cruzadas que tornam os poliuretanos mais rígidos e compactos, como: a reação dos grupos uretanos com outros grupos isocianatos formam os alofanatos; a reação dos grupo isocianato com a água forma o gás carbônico e amina, que por sua vez reage com outros grupos isocianatos formando uréia e em reação seguinte com novos grupos formando o biureto. A figura 1 esquematiza as principais reações entre os grupos isocianatos no processo de polimerização e formação das espumas de poliuretano. A quantidade de ligações cruzadas nos poliuretanos tem relação direta com a densidade da peça final. A densidade das espumas de PU tem relação proporcional com as propriedades mecânicas como resistência à compressão, tração, flexão, cisalhamento e impacto, condutividade térmica, absorção de água e módulo de elasticidade. Este trabalho mostra a influência do isocianato na síntese de PU a partir de PET e PC reciclados quimicamente. Para isso avaliou-se a densidade das espumas sintetizadas e o teor de absorção de água<sup>3</sup>. Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

3Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Figura 1. Reações primárias e secundárias envolvendo os grupos isocianatos na preparação das espumas rígidas

Fonte: M. S. SZYCHER (2013) - adaptado.

#### METODOLOGIA

Os polióis foram obtidos pela reciclagem química dos plásticos conduzida em reator Kettle na proporção de 30% em massa do polímero limpo e picotado com 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%) reagidos de dois modos, uma com MDI como o único diisocianato e outro com uma mistura de MDI em 90% e 10% de HDI ambos na estequiometria NCO/OH igual a 1,0, utilizando-se como agente de expansão a água no teor de 2%. A massa polimérica foi colocada em embalagens de leite longa vida e agitada até o aumento da viscosidade e início da expansão,



com cura em 24 horas. A tabela 1 apresenta as siglas e o conteúdo de reagentes para cada material sintetizado. Os polióis foram caracterizados por FTIR (Cary 630, Agilent) e por teor de hidroxilas seguindo a norma ASTM D '4274-99 via acetilação. As espumas rígidas de poliuretanos foram caracterizadas por densidades aparentes seguindo norma ABNT NBR 8537 e quanto a absorção de água seguiram-se a norma ASTM D570-81 em temperatura ambiente. Inicialmente, os materiais foram secos em estufa a 105°C por uma hora, e acondicionados em dessecador para resfriar até à temperatura ambiente. Em seguida, determinou-se a massa das amostras utilizando uma balança analítica e, imediatamente, submergiu-as 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 semana, com o objetivo de determinar a curva de sorção (%) de água em função do tempo de exposição.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

4Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Tabela 1. Siglas dos das espumas de poliuretanos relacionando ao tipo de polioliol, estequiometria e os tipos de diisocianatos.

Espuma de PU Polioliol Diisocianato

PU(PC-OL)MDI

PC-OL

MDI

PU(PC-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

PU(PET-OL)MDI

PET-OL

MDI

PU(PET-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os plásticos PET e PC reciclados quimicamente deram origem aos polióis PET-OL e PC-OL respectivamente. Seus espectros de FTIR (figura 2) mostram bandas típicas de poliésteres em 1.730 cm<sup>-1</sup>, 1300 cm<sup>-1</sup> e 1.100 cm<sup>-1</sup>. A característica importante do PC é a absorção em 2969 cm<sup>-1</sup> referente a estiramento do grupo metila (CH<sub>3</sub>) de carbonato que não aparece no espectro do PC-OL. Entretanto, uma observação interessante é o aparecimento da banda em 3400 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>) e os sintetizados a partir de PC apresentaram MDI remanescente<sup>2</sup> visto pela banda em 2270 cm<sup>-1</sup>. As densidades aparentes (figura 3) dos PU?s são menores que 0,35 g/cm<sup>3</sup>, típicos de materiais isolantes acústicos e elétricos. A entrada do HDI nas formulações elevou a densidade dos materiais em 16% para os formulados com PET-OL e em 50% os formulados com PC-OL. Este efeito pode



ter relação com a atividade reativa do HDI que é muito baixa comparada ao MDI na reação como o grupo hidroxila do poliols. Assim, reagem com grupos uretanos já formados gerando os grupos alofanatos que aumentam a reticulação do PU e conseqüentemente a densidade aparente do PU final.

Figura 2. Espectro de absorção na região do infravermelho dos polióis e dos poliuretanos obtidos

Fonte: Autoral

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

5Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Figura 3. Densidade aparente das espumas rígidas de poliuretano

Fonte: Autoral

A sorção de água das espumas rígidas de poliuretanos está apresentada na figura 4.

Observa-se que são materiais com alta capacidade de sorver água podendo chegar a 200%.

Entretanto, o efeito da adição de HDI na formulação reduziu significativamente esta característica de sorver água. Este efeito está de acordo com o já mencionado, efeito do aumento das ligações cruzadas no material final.

Figura 4. Sorção de água das espumas rígidas de poliuretano

Fonte: Autoral

#### CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reciclagem química dos plásticos PET e PC possibilita a síntese de espumas rígidas de poliuretanos que podem ter suas estruturas polimerizadas ajustadas pela mistura de diisocianato. A inserção de 10% de HDI na formulação das espumas rígidas de poliuretanos aumentou a densidade e reduziu a sua sorção de água, tornando os materiais mais compactos.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

6Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

#### REFERÊNCIAS

1- OERTEL, G.(1994). Polyurethane Handbook - Chemistry ? Raw Material ? Processing ? Applications ? Properties. 2a ed. New York: Hanser Publishers, 1994.

2- <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/polyurethane-market> (acesso em 08/11/2023)

3- - M. S. SZYCHER (2013). Handbook of Polyurethanes. 2a Ed. Boca Raton, Florida USA, 1112.

4- MELO, B. N.; ARAUJO, D. P. R. ; ARAUJO, L. V. ; PASA, VÂNIA M. D. ; ARAUJO, R. C. S. ; PATERNO,



L. G. ; MOL, A. R. (2019). PET-ol uma nova classe de polióis na síntese de poliuretanos. In: 15º

Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. Anais do 15º Congresso Brasileiro de Polímeros/Associação Brasileira de Polímeros.

São Carlos: aptor software.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580



=====  
**Arquivo 1:** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf \(1579 termos\)](#)

**Arquivo 2:** <https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-019-02702-5> (7306 termos)

**Termos comuns:** 11

**Similaridade:** 0,12%

**O texto abaixo é o conteúdo do documento** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf \(1579 termos\)](#)

**Os termos em vermelho foram encontrados no documento**

<https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-019-02702-5> (7306 termos)

=====  
<https://doi.org/10.47456/bjpe.v8i4.37896>

AVALIAÇÃO DA DENSIDADE DE ESPUMAS DE POLIURETANOS DE PET E PC COM MISTURA DE DIISOCIANATOS

EVALUATION OF THE DENSITY OF PET AND PC POLYURETHANE FOAMS WITH A MIXTURE OF DIISOCYANATES

Evaluación de la densidad de espumas de poliuretano PET y PC con una mezcla de diisocianatos

ARTIGO INFO.

Recebido:

Aprovado:

Disponibilizado:

PALAVRAS-CHAVE: Poliuretano; Densidade; HDI/MDI.

KEYWORDS: Polyurethane; Density; HDI/MDI.

PALABRAS CLAVE: Poliuretano; Densidad; IDH/IDM.

RESUMO

As propriedades mecânicas dos poliuretanos (PU) são dependentes da densidade destes materiais. A mistura de diisocianatos na formulação dos PU's é uma estratégia quando se tem baixa razão estequiométrica polioli e diisocianato. Os polióis poliésteres obtidos pelo processo de despolimerização parcial do politereftalato de etileno (PET) e do policarbonato (PC) pelo processo de glicerólise formam PU's com os diisocianato 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) e com o 1,6- hexametileno diisocianato (HDI). De modo comparativo, foram sintetizados PU's apenas com MDI e também com uma mistura de 10% de HDI e 90% de MDI para cada tipo de polioli. Observou-se que o PU obtido com a mistura teve sua densidade aumentada em 16% para o PU a partir de PET despolimerizado (PET-OL) e de 50% para o PU obtido a partir do PC despolimerizado (PC-OL). Observou-se a redução da absorção de água para ambos os poliuretanos obtidos com a mistura de diisocianatos.

ABSTRACT



The **mechanical properties of polyurethanes** (PU) depend on the density of these materials. Mixing diisocyanates in the formulation **of PUs is** a strategy when the stoichiometric ratio of polyol to diisocyanate is low. Polyester polyols obtained from the partial depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) through the glycerolysis process form PUs **with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI)**. Comparatively, PUs were synthesized with MDI only and also with a mixture of 10% **HDI and 90% MDI**, for each type of polyol. It was observed that the density **of the PU obtained with the mixture** increased by 16% for the PU made from depolymerized PET (PET-OL) and by 50% for the PU made from depolymerized PC (PC-OL). A reduction in water absorption was observed for both polyurethanes **obtained with the mixture** of diisocyanates.

#### RESUMEN

Las propiedades mecánicas de los poliuretanos (PU) dependen de la densidad de estos materiales. La mezcla de diisocianatos en la formulación de los PU es una estrategia cuando la relación estequiométrica entre el polioliol y el diisocianato es baja. Los polioliolos de poliéster obtenidos a partir de la despolimerización parcial de tereftalato de polietileno (PET) y policarbonato (PC) mediante el proceso de glicerólisis forman PUs con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) y diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI). Comparativamente, se sintetizaron PUs con MDI solo y también con una mezcla de 10% de HDI y 90% de MDI, para cada tipo de polioliol. Se observó que la densidad del PU obtenido con la mezcla aumentaba un 16% para el PU fabricado con PET despolimerizado (PET-OL) y un 50% para el PU fabricado con PC despolimerizado (PC-OL). Se observó una reducción de la absorción de agua en ambos poliuretanos obtenidos con la mezcla de diisocianatos

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

2Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

#### INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU) são polímeros versáteis apresentando-se como espumas rígidas, flexíveis, revestimentos e adesivos. Suas aplicações se estendem ao transporte, calçados,



indústria têxtil, construção civil, embalagens, móveis, roupas, eletrônicos entre outros<sup>1</sup>. Compõem um mercado que movimentou o montante de 50 bilhões de dólares em 2021, com estimativas de crescimento de 5% até 2027<sup>2</sup>. A grande versatilidade destes materiais se deve aos vários tipos de polióis envolvidos em sua síntese como os poliésteres aromáticos, dos vários tipos de diisocianato e da estequiometria entre estes reagentes base de sua síntese, além da presença ou não de agentes de expansão<sup>3</sup>. Os precursores deste polímero são polióis como os ésteres hidroxilados obtidos da reciclagem química de plásticos como o politereftalato de etileno (PET) e o policarbonato (PC)<sup>4</sup> que reagem com diisocianatos aromáticos como o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) polimérico e também com os diisocianato lineares como o 1,6-hexametileno diisocianato (HDI). A quantidade de grupos hidroxilas presentes no polioliol, bem como tipo de diisocianato utilizado na síntese do PU, condiciona a estrutura polimérica do material final. O teor de hidroxilas presentes nos polióis é fundamental, pois permite ajustar a estequiometria entre os grupos hidroxilas e os grupos isocianatos. Além da estequiometria da formulação outras reações são importantes para o aumento da quantidade de ligações cruzadas que tornam os poliuretanos mais rígidos e compactos, como: a reação dos grupos uretanos com outros grupos isocianatos formam os alofanatos; a reação dos grupo isocianato com a água forma o gás carbônico e amina, que por sua vez reage com outros grupos isocianatos formando uréia e em reação seguinte com novos grupos formando o biureto. A figura 1 esquematiza as principais reações entre os grupos isocianatos no processo de polimerização e formação das espumas de poliuretano. A quantidade de ligações cruzadas nos poliuretanos tem relação direta com a densidade da peça final. A densidade das espumas de PU tem relação proporcional com as propriedades mecânicas como resistência à compressão, tração, flexão, cisalhamento e impacto, condutividade térmica, absorção de água e módulo de elasticidade. Este trabalho mostra a influência do isocianato na síntese de PU a partir de PET e PC reciclados quimicamente. Para isso avaliou-se a densidade das espumas sintetizadas e o teor de absorção de água<sup>3</sup>. Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

3Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Figura 1. Reações primárias e secundárias envolvendo os grupos isocianatos na preparação das espumas rígidas

Fonte: M. S. SZYCHER (2013) - adaptado.

#### METODOLOGIA

Os polióis foram obtidos pela reciclagem química dos plásticos conduzida em reator Kettle na proporção de 30% em massa do polímero limpo e picotado com 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%) reagidos de dois modos, uma com MDI como o único diisocianato e outro com uma mistura de MDI em 90% e 10% de HDI ambos na estequiometria NCO/OH igual a 1,0, utilizando-se como agente de expansão a água no teor de 2%. A massa polimérica foi colocada em embalagens de leite longa vida e agitada até o aumento da viscosidade e início da expansão,



com cura em 24 horas. A tabela 1 apresenta as siglas e o conteúdo de reagentes para cada material sintetizado. Os polióis foram caracterizados por FTIR (Cary 630, Agilent) e por teor de hidroxilas seguindo a norma ASTM D '4274-99 via acetilação. As espumas rígidas de poliuretanos foram caracterizadas por densidades aparentes seguindo norma ABNT NBR 8537 e quanto a absorção de água seguiram-se a norma ASTM D570-81 em temperatura ambiente. Inicialmente, os materiais foram secos em estufa a 105°C por uma hora, e acondicionados em dessecador para resfriar até à temperatura ambiente. Em seguida, determinou-se a massa das amostras utilizando uma balança analítica e, imediatamente, submergiu-as 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 semana, com o objetivo de determinar a curva de sorção (%) de água em função do tempo de exposição.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

4Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Tabela 1. Siglas dos das espumas de poliuretanos relacionando ao tipo de polioliol, estequiometria e os tipos de diisocianatos.

Espuma de PU Polioliol Diisocianato

PU(PC-OL)MDI

PC-OL

MDI

PU(PC-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

PU(PET-OL)MDI

PET-OL

MDI

PU(PET-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os plásticos PET e PC reciclados quimicamente deram origem aos polióis PET-OL e PC-OL respectivamente. Seus espectros de FTIR (figura 2) mostram bandas típicas de poliésteres em 1.730 cm<sup>-1</sup>, 1300 cm<sup>-1</sup> e 1.100 cm<sup>-1</sup>. A característica importante do PC é a absorção em 2969 cm<sup>-1</sup> referente a estiramento do grupo metila (CH<sub>3</sub>) de carbonato que não aparece no espectro do PC-OL. Entretanto, uma observação interessante é o aparecimento da banda em 3400 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>) e os sintetizados a partir de PC apresentaram MDI remanescente<sup>2</sup> visto pela banda em 2270 cm<sup>-1</sup>. As densidades aparentes (figura 3) dos PU?s são menores que 0,35 g/cm<sup>3</sup>, típicos de materiais isolantes acústicos e elétricos. A entrada do HDI nas formulações elevou a densidade dos materiais em 16% para os formulados com PET-OL e em 50% os formulados com PC-OL. Este efeito pode

ter relação com a atividade reativa do HDI que é muito baixa comparada ao MDI na reação como o grupo hidroxila do poliols. Assim, reagem com grupos uretanos já formados gerando os grupos alofanatos que aumentam a reticulação do PU e conseqüentemente a densidade aparente do PU final.

Figura 2. Espectro de absorção na região do infravermelho dos polióis e dos poliuretanos obtidos

Fonte: Autoral

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

5Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Figura 3. Densidade aparente das espumas rígidas de poliuretano

Fonte: Autoral

A sorção de água das espumas rígidas de poliuretanos está apresentada na figura 4.

Observa-se que são materiais com alta capacidade de sorver água podendo chegar a 200%.

Entretanto, o efeito da adição de HDI na formulação reduziu significativamente esta característica de sorver água. Este efeito está de acordo com o já mencionado, efeito do aumento das ligações cruzadas no material final.

Figura 4. Sorção de água das espumas rígidas de poliuretano

Fonte: Autoral

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reciclagem química dos plásticos PET e PC possibilita a síntese de espumas rígidas de poliuretanos que podem ter suas estruturas polimerizadas ajustadas pela mistura de diisocianato. A inserção de 10% de HDI na formulação das espumas rígidas de poliuretanos aumentou a densidade e reduziu a sua sorção de água, tornando os materiais mais compactos.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

6Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

## REFERÊNCIAS

1- OERTEL, G.(1994). Polyurethane Handbook -

Chemistry ? Raw Material ? Processing ?

Applications ? Properties. 2a ed. New York:

Hanser Publishers, 1994.

2- <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/polyurethane-market> (acesso em

08/11/2023)

3- - M. S. SZYCHER (2013). Handbook of

Polyurethanes. 2a Ed. Boca Raton, Florida USA,

1112.

4- MELO, B. N.; ARAUJO, D. P. R. ; ARAUJO, L. V. ;

PASA, VÂNIA M. D. ; ARAUJO, R. C. S. ; PATERNO,



L. G. ; MOL, A. R. (2019). PET-ol uma nova classe de polióis na síntese de poliuretanos. In: 15º

Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. Anais do 15º Congresso Brasileiro de Polímeros/Associação Brasileira de Polímeros.

São Carlos: aptor software.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580



=====

**Arquivo 1:** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf \(1579 termos\)](#)

**Arquivo 2:** [https://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane \(6004 termos\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane)

**Termos comuns:** 3

**Similaridade:** 0,03%

**O texto abaixo é o conteúdo do documento** [densidade\\_pu's\\_poliuretanoSN.docx.pdf \(1579 termos\)](#)

**Os termos em vermelho foram encontrados no documento** [https://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane \(6004 termos\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane)

=====

<https://doi.org/10.47456/bjpe.v8i4.37896>

AVALIAÇÃO DA DENSIDADE DE ESPUMAS DE POLIURETANOS DE PET E PC COM MISTURA DE DIISOCIANATOS

EVALUATION OF THE DENSITY OF PET AND PC POLYURETHANE FOAMS WITH A MIXTURE OF DIISOCYANATES

Evaluación de la densidad de espumas de poliuretano PET y PC con una mezcla de diisocianatos

ARTIGO INFO.

Recebido:

Aprovado:

Disponibilizado:

PALAVRAS-CHAVE: Poliuretano; Densidade; HDI/MDI.

KEYWORDS: Polyurethane; Density; HDI/MDI.

PALABRAS CLAVE: Poliuretano; Densidad; IDH/IDM.

RESUMO

As propriedades mecânicas dos poliuretanos (PU) são dependentes da densidade destes materiais. A mistura de diisocianatos na formulação dos PU?s é uma estratégia quando se tem baixas razão estequiométrica polioli e diisocianato. Os polióis poliésteres obtidos pelo processo de despolimerização parcial do politereftalato de etileno (PET) e do policarbonato (PC) pelo processo de glicerólise formam PU?s com os diisocianato 4,4?-difenilmetano diisocianato (MDI) e com o 1,6- hexametileno diisocianato (HDI). De modo comparativo, foram sintetizados PU?s apenas com MDI e também com uma mistura de 10% de HDI e 90% de MDI para cada tipo de polioli. Observou-se que o PU obtido com a mistura teve sua densidade aumentada em 16% para o PU a partir de PET despolimerizado (PET-OL) e de 50% para o PU obtido a partir do PC despolimerizado (PC-OL). Observou-se a redução da absorção de água para ambos os poliuretanos obtidos com a mistura de diisocianatos.

ABSTRACT



The mechanical **properties of polyurethanes** (PU) depend on the density **of these materials**. Mixing diisocyanates in the formulation of PUs is a strategy when the stoichiometric ratio of polyol to diisocyanate is low. Polyester polyols obtained from the partial depolymerization of **polyethylene terephthalate (PET)** and polycarbonate (PC) through the glycerolysis process form PUs with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI). Comparatively, PUs were synthesized with MDI only and also with a mixture of 10% HDI and 90% MDI, for each type of polyol. It was observed that the density of the PU obtained with the mixture increased by 16% for the PU made from depolymerized PET (PET-OL) and by 50% for the PU made from depolymerized PC (PC-OL). A reduction in water absorption was observed for both polyurethanes obtained with the mixture of diisocyanates.

#### RESUMEN

Las propiedades mecánicas de los poliuretanos (PU) dependen de la densidad de estos materiales. La mezcla de diisocianatos en la formulación de los PU es una estrategia cuando la relación estequiométrica entre el polioliol y el diisocianato es baja. Los polioliolos de poliéster obtenidos a partir de la despolimerización parcial de tereftalato de polietileno (PET) y policarbonato (PC) mediante el proceso de glicerólisis forman PUs con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) y diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI). Comparativamente, se sintetizaron PUs con MDI solo y también con una mezcla de 10% de HDI y 90% de MDI, para cada tipo de polioliol. Se observó que la densidad del PU obtenido con la mezcla aumentaba un 16% para el PU fabricado con PET despolimerizado (PET-OL) y un 50% para el PU fabricado con PC despolimerizado (PC-OL). Se observó una reducción de la absorción de agua en ambos poliuretanos obtenidos con la mezcla de diisocianatos

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

2Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

#### INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU) são polímeros versáteis apresentando-se como espumas rígidas, flexíveis, revestimentos e adesivos. Suas aplicações se estendem ao transporte, calçados,



indústria têxtil, construção civil, embalagens, móveis, roupas, eletrônicos entre outros<sup>1</sup>. Compõem um mercado que movimentou o montante de 50 bilhões de dólares em 2021, com estimativas de crescimento de 5% até 2027<sup>2</sup>. A grande versatilidade destes materiais se deve aos vários tipos de polióis envolvidos em sua síntese como os poliésteres aromáticos, dos vários tipos de diisocianato e da estequiometria entre estes reagentes base de sua síntese, além da presença ou não de agentes de expansão<sup>3</sup>. Os precursores deste polímero são polióis como os ésteres hidroxilados obtidos da reciclagem química de plásticos como o politereftalato de etileno (PET) e o policarbonato (PC)<sup>4</sup> que reagem com diisocianatos aromáticos como o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) polimérico e também com os diisocianato lineares como o 1,6-hexametileno diisocianato (HDI). A quantidade de grupos hidroxilas presentes no polioliol, bem como tipo de diisocianato utilizado na síntese do PU, condiciona a estrutura polimérica do material final. O teor de hidroxilas presentes nos polióis é fundamental, pois permite ajustar a estequiometria entre os grupos hidroxilas e os grupos isocianatos. Além da estequiometria da formulação outras reações são importantes para o aumento da quantidade de ligações cruzadas que tornam os poliuretanos mais rígidos e compactos, como: a reação dos grupos uretanos com outros grupos isocianatos formam os alofanatos; a reação dos grupo isocianato com a água forma o gás carbônico e amina, que por sua vez reage com outros grupos isocianatos formando uréia e em reação seguinte com novos grupos formando o biureto. A figura 1 esquematiza as principais reações entre os grupos isocianatos no processo de polimerização e formação das espumas de poliuretano. A quantidade de ligações cruzadas nos poliuretanos tem relação direta com a densidade da peça final. A densidade das espumas de PU tem relação proporcional com as propriedades mecânicas como resistência à compressão, tração, flexão, cisalhamento e impacto, condutividade térmica, absorção de água e módulo de elasticidade. Este trabalho mostra a influência do isocianato na síntese de PU a partir de PET e PC reciclados quimicamente. Para isso avaliou-se a densidade das espumas sintetizadas e o teor de absorção de água<sup>3</sup>. Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580  
3Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Figura 1. Reações primárias e secundárias envolvendo os grupos isocianatos na preparação das espumas rígidas

Fonte: M. S. SZYCHER (2013) - adaptado.

#### METODOLOGIA

Os polióis foram obtidos pela reciclagem química dos plásticos conduzida em reator Kettle na proporção de 30% em massa do polímero limpo e picotado com 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%) reagidos de dois modos, uma com MDI como o único diisocianato e outro com uma mistura de MDI em 90% e 10% de HDI ambos na estequiometria NCO/OH igual a 1,0, utilizando-se como agente de expansão a água no teor de 2%. A massa polimérica foi colocada em embalagens de leite longa vida e agitada até o aumento da viscosidade e início da expansão,



com cura em 24 horas. A tabela 1 apresenta as siglas e o conteúdo de reagentes para cada material sintetizado. Os polióis foram caracterizados por FTIR (Cary 630, Agilent) e por teor de hidroxilas seguindo a norma ASTM D '4274-99 via acetilação. As espumas rígidas de poliuretanos foram caracterizadas por densidades aparentes seguindo norma ABNT NBR 8537 e quanto a absorção de água seguiram-se a norma ASTM D570-81 em temperatura ambiente. Inicialmente, os materiais foram secos em estufa a 105°C por uma hora, e acondicionados em dessecador para resfriar até à temperatura ambiente. Em seguida, determinou-se a massa das amostras utilizando uma balança analítica e, imediatamente, submergiu-as 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 semana, com o objetivo de determinar a curva de sorção (%) de água em função do tempo de exposição.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

4Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Tabela 1. Siglas dos das espumas de poliuretanos relacionando ao tipo de polioliol, estequiometria e os tipos de diisocianatos.

Espuma de PU Polioliol Diisocianato

PU(PC-OL)MDI

PC-OL

MDI

PU(PC-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

PU(PET-OL)MDI

PET-OL

MDI

PU(PET-OL)MDI\*/HDI MDI/HDI

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os plásticos PET e PC reciclados quimicamente deram origem aos polióis PET-OL e PC-OL respectivamente. Seus espectros de FTIR (figura 2) mostram bandas típicas de poliésteres em 1.730 cm<sup>-1</sup>, 1300 cm<sup>-1</sup> e 1.100 cm<sup>-1</sup>. A característica importante do PC é a absorção em 2969 cm<sup>-1</sup> referente a estiramento do grupo metila (CH<sub>3</sub>) de carbonato que não aparece no espectro do PC-OL. Entretanto, uma observação interessante é o aparecimento da banda em 3400 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>) e os sintetizados a partir de PC apresentaram MDI remanescente<sup>2</sup> visto pela banda em 2270 cm<sup>-1</sup>. As densidades aparentes (figura 3) dos PU?s são menores que 0,35 g/cm<sup>3</sup>, típicos de materiais isolantes acústicos e elétricos. A entrada do HDI nas formulações elevou a densidade dos materiais em 16% para os formulados com PET-OL e em 50% os formulados com PC-OL. Este efeito pode



ter relação com a atividade reativa do HDI que é muito baixa comparada ao MDI na reação como o grupo hidroxila do poliols. Assim, reagem com grupos uretanos já formados gerando os grupos alofanatos que aumentam a reticulação do PU e conseqüentemente a densidade aparente do PU final.

Figura 2. Espectro de absorção na região do infravermelho dos polióis e dos poliuretanos obtidos

Fonte: Autoral

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

5Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

Figura 3. Densidade aparente das espumas rígidas de poliuretano

Fonte: Autoral

A sorção de água das espumas rígidas de poliuretanos está apresentada na figura 4.

Observa-se que são materiais com alta capacidade de sorver água podendo chegar a 200%.

Entretanto, o efeito da adição de HDI na formulação reduziu significativamente esta característica de sorver água. Este efeito está de acordo com o já mencionado, efeito do aumento das ligações cruzadas no material final.

Figura 4. Sorção de água das espumas rígidas de poliuretano

Fonte: Autoral

#### CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reciclagem química dos plásticos PET e PC possibilita a síntese de espumas rígidas de poliuretanos que podem ter suas estruturas polimerizadas ajustadas pela mistura de diisocianato. A inserção de 10% de HDI na formulação das espumas rígidas de poliuretanos aumentou a densidade e reduziu a sua sorção de água, tornando os materiais mais compactos.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580

6Citação (APA): Autor1, Autor2, & Autor3. (2023). Título. Brazilian Journal of Production Engineering, 9(3), 01-06.

#### REFERÊNCIAS

1- OERTEL, G.(1994). Polyurethane Handbook - Chemistry ? Raw Material ? Processing ? Applications ? Properties. 2a ed. New York: Hanser Publishers, 1994.

2- <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/polyurethane-market> (acesso em 08/11/2023)

3- - M. S. SZYCHER (2013). Handbook of Polyurethanes. 2a Ed. Boca Raton, Florida USA, 1112.

4- MELO, B. N.; ARAUJO, D. P. R. ; ARAUJO, L. V. ; PASA, VÂNIA M. D. ; ARAUJO, R. C. S. ; PATERNO,



L. G. ; MOL, A. R. (2019). PET-ol uma nova classe de polióis na síntese de poliuretanos. In: 15º

Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. Anais do 15º Congresso Brasileiro de Polímeros/Associação Brasileira de Polímeros.

São Carlos: aptor software.

Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Compartilha Igual 4.0 Internacional. Brazilian

Journal of Production Engineering, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC. ISSN: 2447-5580