

Preparação e caracterização dos resíduos de espumas de poliuretano do setor do calçado para reciclagem química.

João Pedro Cristóvão Cabral

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança
para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia Ambiental*

Orientado por

Professor Doutor Luís Avelino Guimarães Dias

**Bragança
2013**

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer ao meu Pai, à minha Mãe, ao meu Irmão, aos meus Avós e à Família Fernandes pelo apoio incondicional, pela paciência, pelo amor, pelo carinho, pela dedicação que sempre demonstraram e pelo sentido de responsabilidade que me transmitiram.

Ao Centro de Investigação Cartif, nomeadamente à Dra. Dolores Hidalgo, orientadora, por todas as horas que passamos juntos e por todos os conhecimentos, experiências e vivências que me transmitiu. À Alicia, Laura, Núria, José e Alberto, agradeço também por toda a disponibilidade que mostraram e por toda a informação que me facultaram durante o período de estágio.

Ao meu orientador, Professor Luís Dias por toda a dedicação, paciência, profissionalismo e orientação demonstradas ao longo da realização deste trabalho.

Ao Professor Albino Bento e ao Professor José Adriano Pires, por terem possibilitado e viabilizado o estágio em Valladolid, no Centro de Investigação Cartif.

À Professora Maria José e Professora Conceição Fernandes, por todo o apoio disponibilizado ao longo da realização do estágio e deste trabalho.

Aos meus amigos e amigas, aos “Metralhas” e todas as pessoas que de algum modo me apoiaram e contribuíram para a realização deste trabalho.

Por fim, queria deixar um agradecimento especial a Ti, Telma, Obrigado!

Resumo

O presente trabalho de tese é um relatório de estágio que se enquadrou num projeto de investigação desenvolvido pelo Centro de Investigação Cartif, com o título de “RECICLADO QUÍMICO DE ESPUMAS DE POLIURETANO PARA SU USO EN EL SECTOR DEL CALZADO”. Assim, o relatório apresentado representa todas as atividades desenvolvidas no período de estágio, quatro meses (entre catorze de Fevereiro de 2013 e catorze de Junho de 2013), no Centro de Investigação Cartif, no departamento de Meio Ambiente.

O trabalho apresentado resulta da concretização das primeiras etapas do projeto de investigação, nomeadamente a realização da Tarefa 1 que foi completada e consistia na receção e caracterização dos resíduos do polímero Poliuretano provenientes do setor do calçado; iniciação da Tarefa 2, associada ao estudo das condições ótimas da reciclagem química (glicólise) dos resíduos de espumas de Poliuretano.

Globalmente, obtiveram-se 5 amostras de espuma poliuretano diferentes (resíduos de diferentes etapas na fabricação do calçado e de diferente aspeto visual) a partir dos resíduos obtidos do setor do calçado e duas amostras de polioliol puro (material de base do polímero de poliuretano) fornecidas pelas empresas do sector do calçado. As amostras de resíduos obtidas sofreram um pré-tratamento para selecionar o material de espuma de poliuretano. Na caracterização destes resíduos pré-tratados aplicaram-se as metodologias de determinação da densidade (real e aparente), análise termo gravimétrica, análise com FTIR, análise da Viscosidade e análise do Índice de Hidroxilos. Os resultados obtidos mostram que as diferentes amostras pré-tratadas mostram uma grande variabilidade ao nível da densidade, como era esperado pois, os resíduos analisados são de diferentes etapas na fabricação do calçado (realçado pelos diferentes aspetos visuais do materiais). As análises termo gravimétrica e de infravermelho mostraram que as amostras pré-tratadas são semelhantes na variação da massa com a temperatura e nos espectros de infravermelho, respetivamente. Estes resultados mostram que o pré-tratamento aos resíduos permitiu obter amostras de composição homogênea de espuma de poliuretano.

As amostras de polioliol obtidas mostraram valores de viscosidade e de índice de Hidroxilos que se enquadram nos valores normais para compostos polioliol e servirão de padrões para o polioliol que se vai obter da reciclagem química de cada uma das amostras pré-tratadas obtidas a partir dos resíduos do setor de calçado.

Abstract

This thesis is a report of the work carried out in the Research Centre Cartif, in a research project named "RECYCLED CHEMICAL OF THE POLYURETHANE FOAM FOR USE IN THE FOOTWEAR INDUSTRY". The report is about all the activities done during the time of traineeship, four months (between February 14, 2013 and June 14, 2013), held at the Research Centre Cartif, in the department of Environment.

This work presents the results from the two first tasks of the research project, which included the completion of Task 1 (consisted in the polyurethane foam wastes reception and characterization which were obtained from footwear industry sector; and the initiation of Task 2, associated with the study of the optimum conditions for chemical recycling (glycolysis) of polyurethane foams wastes.

Globally, five different polyurethane foam samples were obtained (residues from various steps in the footwear manufacturing and with different visual appearance) and two samples of pure polyol (base material for the polyurethane polymer production) provided by companies of the footwear industry. The obtained wastes samples had undergone pre-treatment to select the polyurethane foam material. In the characterization of these pre-treated wastes, the analytical methodologies applied were density analysis (real and apparent), thermogravimetric analysis, FTIR analysis and analysis of Viscosity and Index hydroxyls. The results showed that the different pre-treated samples had a high variability in terms of density, as expected, because the analysed residues were from different stages in the manufacture of footwear (highlighted by the different visual aspects of the materials). The results from thermogravimetric and infrared analysis showed that the pre-treated samples had similar mass variation with temperature and infrared spectra, respectively. These results showed that the wastes pre-treatment allowed to obtain final samples of polyurethane foam with homogeneous composition.

The obtained polyol samples showed expected viscosity and hydroxyl index values typical of polyol compounds and these samples will be used as standards for the polyols recycled that will be obtained from the chemical recycling of each of the pre-treated samples (obtained from the polyurethane foam wastes of the footwear industry sector).

Índice Geral

Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Índice geral.....	v
Índice de Tabelas.....	vi
Índice de Figuras.....	vii
Preâmbulo.....	viii
Estrutura do trabalho.....	ix
1 - Introdução.....	1
1.1 - Produção de plásticos.....	1
1.2 - Espumas de Poliuretano.....	2
1.3 - Espumas de Poliuretano produzidas na indústria do calçado.....	5
1.4 - Poliuretano no setor do calçado.....	6
1.5 - Tratamentos dos resíduos.....	8
1.6 - Atualização do setor do calçado.....	9
1.7 - Propostas de avanço tecnológico com a implementação do projeto.....	10
1.8 - Trabalho efetuado.....	10
2 - Material e Métodos.....	11
2.1 - Amostragem.....	11
2.2 - Preparação das amostras.....	12
2.3 - Caracterização física e química das amostras.....	14
2.3.1 - Densidade real.....	14
2.3.2 - Densidade aparente.....	16
2.3.3 - Análise Termo gravimétrica.....	17
2.3.4 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	18
2.3.5 - Viscosidade.....	19
2.3.6 - Índice de hidroxilos.....	20
2.3.7 - Processo de reciclagem química por via de uma glicólise.....	20
3 - Resultados.....	24
3.1 - Análise da densidade.....	24
3.2 - Análise FTIR.....	25
3.3 - Análise Termo gravimétrica.....	29
3.4 - Análise da Viscosidade e do Índice de hidroxilos.....	32
3.5 - Otimização da reciclagem química (Glicólise).....	33
4 - Considerações finais.....	34
Referências bibliográficas.....	35

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Classificação dos varios tipos de residuos de espumas de poliuretano.....	11
Tabela 2.2 - Classificação dos dois tipos de polioli puro.....	11
Tabela 2.3 - Densidade da água a diferentes temperaturas (de 0°C a 30°C).....	15
Tabela 2.4 - Características técnicas da balança termo gravimétrica SHIMADZU-60H.....	18
Tabela 2.5 - Condições de funcionamento da análise termo gravimétrica.....	18
Tabela 2.6 - Fatores e níveis a aplicar no desenho experimental da glicólise.....	21
Tabela 2.7 - Desenho experimental da glicólise.....	22
Tabela 3.1 - Valores obtidos para a densidade aplicando o método do picnómetro.....	24
Tabela 3.2 - Valores obtidos para a densidade aplicando o método de imersão.....	25
Tabela 3.3 - Resultados obtidos na análise termo gravimétrica.....	32
Tabela 3.4 - Valores obtidos na determinação da viscosidade.....	32
Tabela 3.5 - Valores obtidos na determinação o índice de hidroxilo.....	32

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Produção mundial de plásticos entre 1950 e 2120.....	1
Figura 1.2 - Crescimento da produção de plásticos a nível europeu, por tipo de resina.....	2
Figura 1.3 - Estrutura geral de um oligo-poliol (poli-éter) com três hidroxilos (triol) com três representações diferentes.....	3
Figura 1.4 - Moldes das solas nas máquinas de injeção de poliuretano.....	5
Figura 1.5 - Molde de banco de carro produzido em espuma de poliuretano.....	6
Figura 1.6 - Solas de calçado produzidas em espuma de poliuretano.....	7
Figura 1.7 - Exemplo da reação química da produção do poliol.....	9
Figura 2.1 - Amostras de resíduos de espumas de poliuretano clasificados.....	11
Figura 2.2 - Amostras de poliol puro classificadas.....	12
Figura 2.3 - Amostras de resíduos de espumas de poliuretano após o 1º tratamento.....	12
Figura 2.4 - Moínho utilizado na trituração das amostras.....	13
Figura 2.5 - Amostras trituradas com um crivo de 6mm.....	13
Figura 2.6 - Picnómetro utilizado na experiencia laboratorial.....	14
Figura 2.7 - Método de Imersão.....	16
Figura 2.8 - Balança termo gravimétrica (Marca SHIMADZU Modelo DTG-60H).....	17
Figura 2.9 - Equipamento utilizado na análise FTIR.....	19
Figura 2.10 - Viscosímetro aplicado na determinação da viscosidade.....	20
Figura 2.11 - Sistema utilizado na reciclagem química (glicólise).....	22
Figura 2.12 - Ex: Decantação do produto da glicólise.....	23
Figura 3.1 - Espectro de Absorção das diferentes amostras de espumas de poliuretano.....	27
Figura 3.2 - Espectro de Absorção dos dois tipos de poliol.....	28
Figura 3.3 - Gráficos obtidos na análise termo gravimétrica.....	30

Preâmbulo

A presente tese é um relatório de todas as atividades efectuadas no estágio realizado na Fundación Cartif, Parque Tecnológico de Boecillo, Valladolid, Espanha. O estágio, de carácter profissionalizante, teve uma duração de 4 meses e foi efetuado em ambiente laboratorial.

Enquadramento

O trabalho foi desenvolvido no âmbito de um projeto de investigação intitulado de **“RECICLADO QUÍMICO DE ESPUMAS DE POLIURETANO PARA SU USO EN EL SECTOR DEL CALZADO”**. Este projeto visou desenvolver um processo de reciclagem química de resíduos de espumas de Poliuretano provenientes do sector do Calçado, de grande importância científica devido ao acréscimo anual acentuado na quantidade destes resíduos.

Objetivos

O projeto tem como objetivos gerais, o tratamento dos resíduos de espumas de Poliuretano provenientes do setor do calçado, garantindo desse modo o fecho do ciclo de vida dos resíduos. O estudo envolveu também a montagem laboratorial e ensaios preliminares do processo de reciclagem química, por glicólise, para produção do material de base do polímero, o polioli. Numa fase mais avançada, que não fez parte do estágio, o polioli obtido será purificado para ser novamente introduzido na produção de novas espumas de Poliuretano aplicáveis no sector do calçado.

Deste modo garante-se o fecho do ciclo de vida dos resíduos de Poliuretano e garante-se que os mesmos são reutilizados obtendo, deste modo, um valor conhecido em termos ambientais, ou seja, criação de uma matéria-prima reciclada (polioli).

Os objetivos específicos do trabalho de estágio desenvolvido foram:

- **Separação dos diferentes tipos de resíduos;**
- **Pré-tratamento dos resíduos separados;**
- **Obtenção das propriedades dos diferentes tipos de resíduos;**
- **Obtenção das propriedades das diferentes amostras de polioli;**

Estrutura do trabalho

No capítulo 1 faz-se uma abordagem à situação atual de produção de plásticos à escala mundial. Efetua-se uma introdução à temática do polímero, Poliuretano e Espumas de Poliuretano, e ao seu uso no setor do calçado. São também abordados os tratamentos de resíduos do ponto de vista da reciclagem e recuperação.

No capítulo 2 apresentam-se os materiais e métodos analíticos usados no laboratório para a caracterização das amostras (resíduos e polioli).

No capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos da atividade experimental.

No capítulo 4 são efetuadas as considerações finais e elaboradas as conclusões resultantes da interpretação e análise dos resultados obtidos.

No fim, são apresentadas as referências utilizadas e aplicadas no decorrer do presente trabalho.

1 – Introdução

O presente trabalho visou a reciclagem dos resíduos de polímeros usados no setor do calçado. Os estudos efetuados foram definidos com base no interesse tecnológico e científico de se obter uma técnica de reciclagem química para as espumas de Poliuretano, que reduza os seus impactes ambientais e que permita a sua reutilização no setor industrial (por exemplo, produção de plástico).

1.1 – Produção de plásticos

A análise da situação atual de produção de plásticos a nível mundial mostra que existe um aumento na quantidade produzida a nível mundial. De registar que desde 1950 a 2010, no Continente Europeu foram produzidas 57 milhões de toneladas, que correspondem a 21,5% da totalidade da produção de plástico a nível mundial. A Figura 1.1 mostra o crescimento referido salientando-se a produção de plásticos na Europa e a nível mundial. Sendo de referir que, com base nos dados disponibilizados pela Plastics Europe (Associação de Empresas de Plásticos Europeias), no continente europeu houve um crescimento de 4,5% entre 2009 e 2010 (46,4 milhões de toneladas) [1]. Os sectores que mais contribuem diretamente para este crescimento são o setor da embalagem com 39%, o setor da construção com 20,6%, o setor automóvel com 7,5% e o setor dos equipamentos elétricos e eletrónicos com 5,6%.

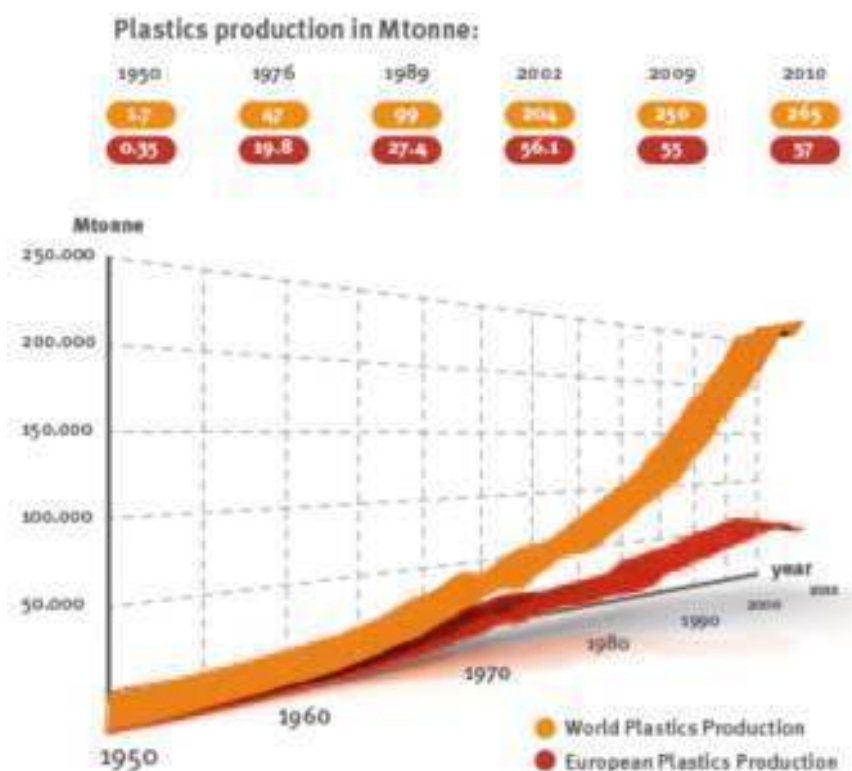


Figura 1.1– Produção mundial de plásticos entre 1950 e 2010 [1].

Existem atualmente disponíveis vários tipos de plásticos e, cada um, com características que permitem as mais variadas aplicações possíveis:

- Polietileno, com alta e baixa densidade (PELD, PEHD), 29%;
- Polipropileno (PP), 19%;
- Policloreto de vinilo (PVC), 12%;
- Poliestireno (PS) e poliestireno expandido (EPS), 8%;
- Poliuretano (PU), 7%;
- Politereftalato de etileno (PET), 6%.

Na Figura 2 mostra-se a evolução da produção de cada tipo de plásticos entre os anos 2009 e 2010. O trabalho desenvolvido consistiu na procura de uma nova abordagem, usando como exemplo os resíduos da indústria do calçado, para dar solução a resíduos de espumas de poliuretano, ao nível da reciclagem principalmente com vista ao seu reaproveitamento como matéria-prima. Atualmente a solução para os resíduos de espumas de poliuretano são deposição em aterro (10,4 milhões de toneladas) e reciclagem (14,3 milhões de toneladas) [1].

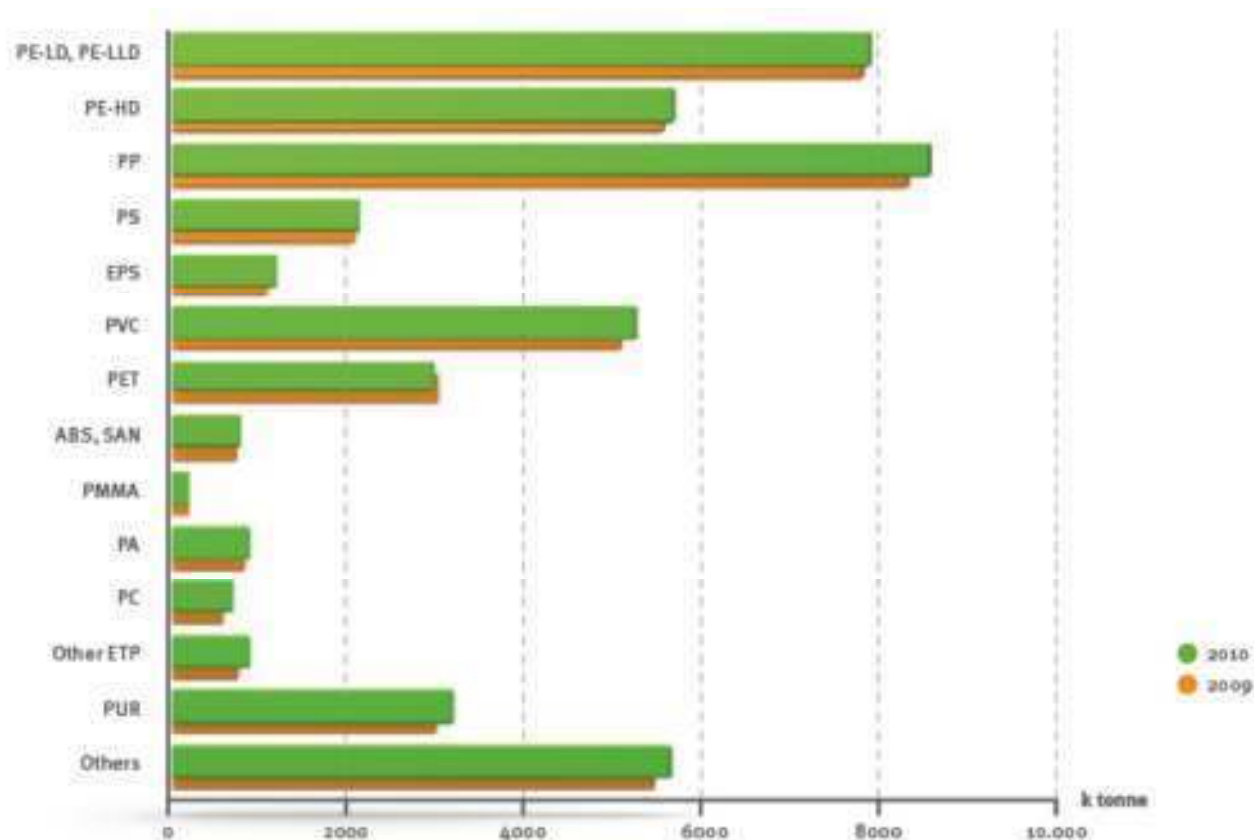


Figura 1.2 – Crescimento da produção de plástico a nível europeu, por tipo de resina em 2010 [1].

1.2 - Espumas de Poliuretano

O Poliuretano é um polímero termoestável e a sua formulação baseia-se em polióis (Figura 1.3) com reduzido número de hidróxilos (-O-H) combinados com isocianatos (-N=C=O) de baixa concentração. Os oligo-polióis para produzir poliuretanos, podem ter dois, três, quatro, cinco, seis, sete ou, no máximo, oito grupos hidróxilo/mol. Oligo-polióis com apenas um grupo hidróxilo/mol estão presentes em todos os polióis de poliéter (incluem, poliésteres alifáticos e aromáticos) [2,3].

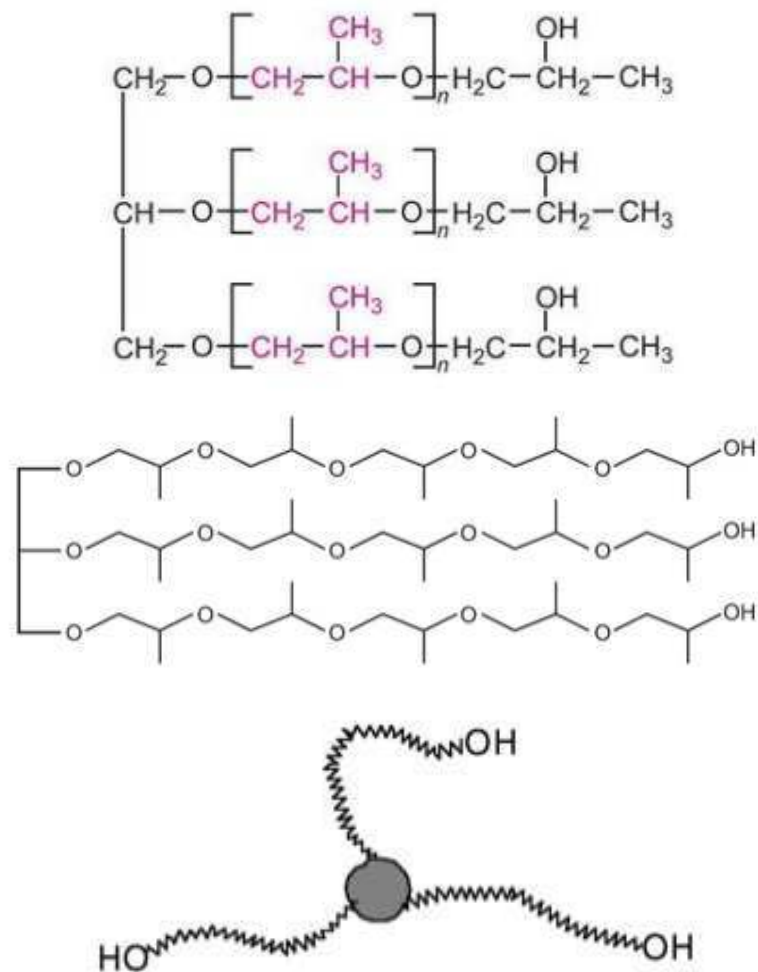
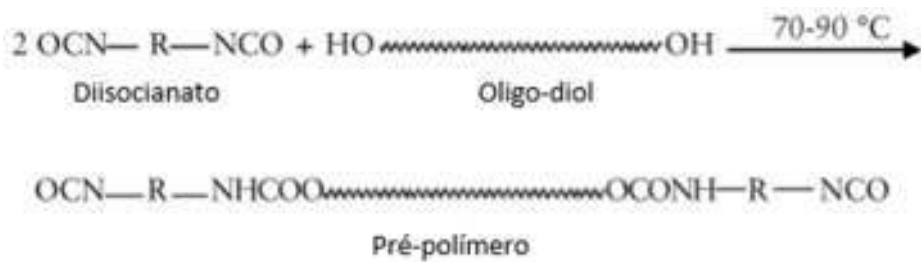


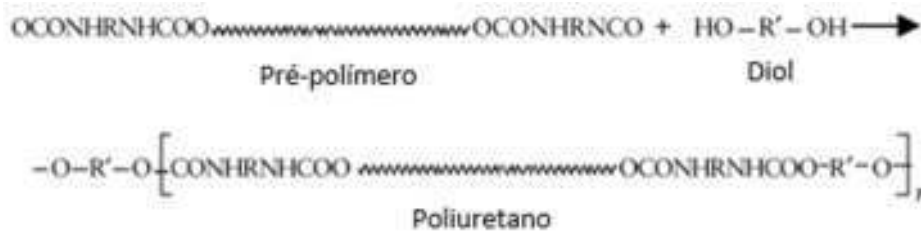
Figura 1.3 – Três representações diferentes da estrutura geral de um oligo-poliol (poli-éter) com 3 hidróxilos (triol) [2]

Um exemplo das possíveis técnicas de produção do polímero poliuretano é a do pré-polímero [2]. Estes são formados por uma reação entre o diisocianato e um oligo-poliol através da ligação com o grupo hidroxilo (Equação 1). A estrutura final apresenta terminações com os grupos -NCO.



Equação 1

Pela reação de um pré-polímero com um extensor de cadeia, tal como, o etileno glicol, os poliuretanos de elevado peso molecular são formados (Equação 2) [2]. A sua estrutura química permite criar um material de tratamento rápido. É muito usado em espumas rígidas e flexíveis, em elastómeros duráveis e em adesivos de alto desempenho, em selantes, em fibras, vedações, tapetes, peças de plástico rígido e tintas [4].



Equação 2

Globalmente, para se obter o polímero de Poliuretano aplica-se uma reação de policondensação entre o polioliol (poliéter, poliéster e polihidrocarbonetos) e isocianato que, uma vez misturados, originam inúmeras reações químicas que levam a ligações entre grupos funcionais, permitindo a formação, por exemplo, de cianatos pré-polímeros. São reações químicas condicionadas pelos catalisadores aplicados, que encaminham sempre estas reações no sentido pretendido, ou seja, para a formação da espuma poliuretana [5]. Na Equação 3 mostra-se a reação química global para a produção da espuma poliuretana.

Entre os diversos tipos de espumas de Poliuretano, os que mais se destacam são as espumas rígidas e espumas flexíveis. Estes dois tipos de espumas de Poliuretano apresentam características distintas.

Espumas flexíveis de Poliuretano - apresentam densidades entre 12 e 25 kg/m³, com grande capacidade e resistência à deformação, boa capacidade de isolamento térmico.

Espumas rígidas de Poliuretano - apresentam um composto de células fechadas e com densidades mais elevadas, entre 30 e 50 kg/m³, baixo coeficiente de condutividade térmica, elevada aderência, boa resistência a pressões elevadas, boa absorção à humidade e boa estabilidade dimensional.

As principais aplicações das espumas de poliuretano (flexíveis e rígidas) são no setor do calçado (solas e palmilhas), e no setor automóvel (produção de assentos dos veículos). Estes dois setores produzem uma grande quantidade de resíduos associados a peças defeituosas, resíduos de espumas resultantes do corte peças que não cumpram os objectivos quer em termos técnicos quer em termos legais. Estes resíduos representam elevados custos de deposição em aterro (tratamento e transporte) e, por isso, elevados impactos ambientais.



Figura 1.5 – Molde de banco de um carro produzido em espuma de poliuretano.

1.4 - Poliuretano no setor do calçado

As primeiras utilizações de Poliuretano no setor do calçado foram registadas na década de 60. Procurava-se então, produzir solas e palmilhas mais confortáveis e o Poliuretano permitia obter o produto com as características desejadas. Anualmente, no setor do calçado produzem-se cerca de 229,5 toneladas de resíduos em poliuretano, correspondendo a 17% em termos do setor do calçado. Na Figura 1.6 apresenta-se, como exemplo, solas produzidas em espumas de poliuretano.

Verificou-se um aumento contínuo na utilização do Poliuretano no setor do calçado, pois em 1995 foi registado a produção de 13300 milhões de pares de solas, em 2003 a produção de 16200 milhões de pares e em 2005, 19500 milhões de pares. Entre 1995 e 2005 verificou-se um aumento de 46% na utilização de Poliuretano e espera-se que possa existir um aumento 1543 quilotoneladas em 2015 [4,5].



Figura 1.6 – Solas de calçado produzidas em espuma de poliuretano.

O crescimento contínuo de utilização das espumas de poliuretano no setor do calçado mostra que este material é vital e imprescindível para a sua atividade. O facto deste produto se ter tornado imprescindível deve-se às suas várias vantagens:

- Baixo peso;
- Baixa abrasão;
- Boa elasticidade;
- Muito boas propriedades dinâmicas;
- Bom isolamento do frio;
- Boa flexibilidade no frio;
- Boa estabilidade térmica;
- Boa resistência a hidrocarbonetos;
- Produto confortável.

No setor do calçado os principais usos, tipos e densidades de poliuretano utilizados são:

- Solas de sapatos de rua e de lazer produzidos com poliuretano de poliéster e poliéter, com uma densidade de $0,5 \text{ g/cm}^3$;
- Solas para calçado de desporto com uma camada poliuretano de poliéster com uma densidade de $0,6 \text{ g/cm}^3$;
- Solas de calçados desportivos com duas camadas de poliuretano de poliéster. A sola inferior tem uma densidade de aproximadamente de $1,0 \text{ g/m}^3$ e a meia sola tem uma densidade de $0,45 \text{ g/m}^3$;
- Sistemas especiais para a flexibilidade ao frio, garantir estabilidade térmica;
- Palmilhas rígidas e semirrígidas com aproximadamente uma densidade de $0,25 \text{ g/m}^3$;
- Palmilhas almofadadas, com maior flexibilidade.

1.5 - Tratamentos dos resíduos

Em geral, os resíduos podem ser tratados segundo 4 tipos de processamento com vista à reciclagem e recuperação [6,7].

- **Reciclagem Mecânica** - As espumas de poliuretano são termo-estáveis e, por isso, não se degradam com o aumento da temperatura. Como não é possível a fusão do material, a reciclagem mecânica permite que as espumas de poliuretano sejam trituradas ou moídas obtendo-se um produto de características inferiores ao inicial.
- **Valorização energética** - O processo de valorização energética consiste na aplicação de tratamentos térmicos que degradam e quebram as ligações das espumas de poliuretano gerando desse modo gases e líquidos que podem ser aplicados como combustíveis fosseis. Salienta-se que neste processo, os impactos ambientais são extremamente negativos pois, durante o processo são emitidos gases com efeitos nocivos na atmosfera.
- **Valorização com recuperação de energia** - Os resíduos plásticos são aplicados diretamente como combustível fóssil num processo de combustão controlada, fornecendo energia térmica. Neste tipo de processo podem ser utilizados quaisquer tipos de plásticos (resíduos). Agregado ao sistema de combustão deve estar um sistema de lavagem de gases, o mais adequado possível, de forma a garantir a baixa quantidade de gases nocivos libertados aquando da combustão.
- **Reciclagem química** – Efetua-se a despolimerização química por calor, agentes químicos e catalisadores. Existem vários processos de reciclagem química sendo a mais adequada, a glicólise, onde o catalisador da reação química é o dietilenoglicol pois provou até agora ser o que obtém melhores resultados [8].

A reciclagem química foi o processo de tratamento dos resíduos de espuma de poliuretano selecionado no projeto (Figura 1.7). Consiste na degradação das ligações uretano, libertando os grupos poliois presentes nas cadeias do polímero, utilizando um reagente adequado. No processo de reciclagem química aplicado, recorre-se a uma glicólise onde a cadeia de poliuretano é degradada por reações de transesterificação nas ligações entre os grupos uretano e os grupos glicóis com baixo peso molecular com a aplicação de um catalisador. A escolha do catalisador é um aspecto fundamental do processo pois afeta diretamente as qualidades e propriedades dos produtos, bem como, o tempo da reação [9]

1.7 - Propostas de avanço tecnológico com a implementação do projeto

Os avanços tecnológicos agregados a soluções mais “limpas”, do ponto de vista ambiental, são as linhas principais pelo qual o presente trabalho e projeto se regem. Assim torna-se evidente a apresentação das potencialidades de avanço tecnológico que estão subjacentes ao trabalho desenvolvido.

Com a aplicação da reciclagem química, pretende-se que a mesma permita obter um valor acrescentado nos resíduos, ou seja, através da reciclagem química das espumas de poliuretano, vai-se produzir polioli reciclado com uma qualidade semelhante à do polioli puro. Assegura-se assim que a reciclagem química de espumas de poliuretano se traduz em uma inovação de alto valor tecnológico através da:

- Aplicação direta do polioli reciclado na produção de espumas de Poliuretano, ou seja, o polioli usado na formulação química do poliuretano, será o reciclado.
- Produção de solas e palmilhas, serão produtos ecológicos e sustentáveis, possíveis de serem eco rotulados e patenteados.

1.8 - Trabalho efetuado

No período de estágio (4 meses), foram desenvolvidas as primeiras etapas do projeto, **Tarefa 1 e 2:**

Tarefa 1 - Receção e caracterização dos resíduos

- Pré-tratamento dos resíduos de espumas de Poliuretano;
- Caracterização dos resíduos de espumas de Poliuretano e amostras de polioli obtidas;
- Acondicionamento dos resíduos de espumas de Poliuretano.

Tarefa 2 - Reciclado químico de resíduos de espumas de Poliuretano

- Estudos preliminares de otimização do processo de glicólise de espumas de Poliuretano.

2- Material e Métodos

2.1- Amostragem

Os resíduos de espumas de poliuretano fornecidos por duas empresas privadas do setor do calçado tinham diferentes formas e tamanhos e provinham de diferentes fases de laboração. Globalmente, na atividade experimental distinguiram-se 5 tipos de amostras de resíduos de espumas de poliuretano, estando indicado na Tabela 2.1 o tipo de amostra e a empresa fornecedora. A Figura 2.1 mostra o aspeto visual dos resíduos fornecidos. Também se obtiveram 2 amostras do poliól puras que foram usadas na produção das espumas de Poliuretano fornecidas. Na Tabela 2.2 indica-se a empresa fornecedora de cada amostra e na Figura 2.2 mostra-se o aspeto visual de cada.

Tabela 2.1 – Classificação dos varios tipos de resíduos de espumas de Poliuretano.

Classificação Espumas	Tipo	Empresa
Amostra 1	Mistura	b
Amostra 2	Compactada	b
Amostra 3	Solas	a
Amostra 4	Expandida	b
Amostra 5	Bloco	a

Tabela 2.2 – Classificação dos dois tipos Poliól Puro.

Classificação Poliól	Empresa
Poliól A	Empresa a
Poliól B	Empresa b



Figura 2.1 – Amostras de resíduos de espumas de poliuretano classificadas.



Figura 2.2 – Amostras de Polioli puro classificadas.

2.2- Preparação das amostras

Os resíduos sofreram um primeiro pré-tratamento que correspondeu à redução de tamanho e seleção de material por apresentarem elevadas dimensões, formas defeituosas e materiais agregados que não eram espumas de poliuretano.

Na fase de redução de tamanho usaram-se ferramentas de corte (serras elétricas e tesouras) de forma a diminuir a granulometria do material o que permitiu uma melhor separação dos resíduos que não eram espumas de poliuretano. A Figura 2.3 mostra o material selecionado (espumas de poliuretano) a partir dos resíduos provenientes do sector do calçado.

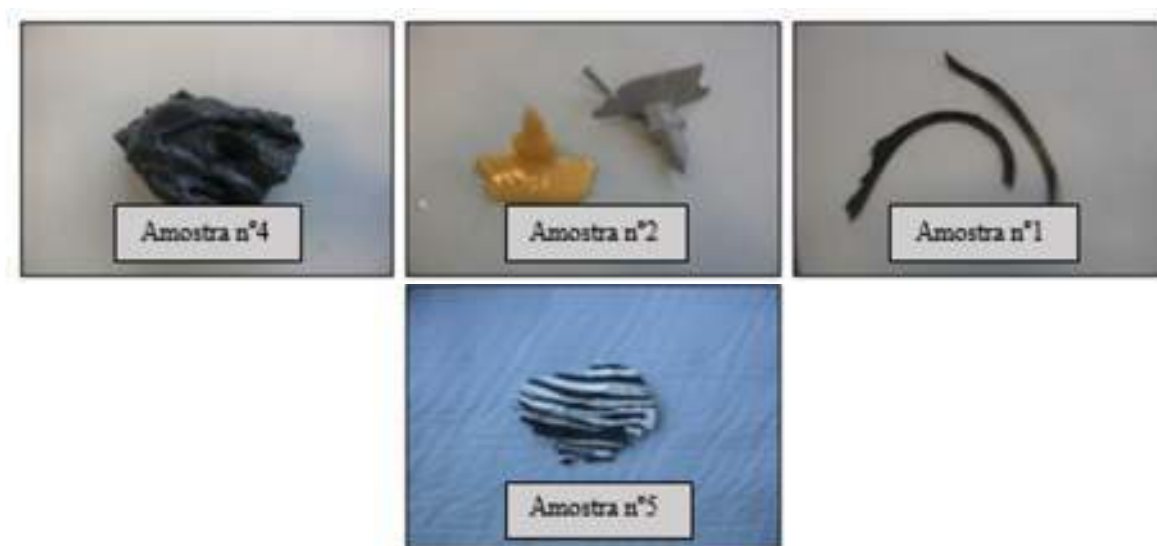


Figura 2.3 – Amostras de resíduos de espumas de poliuretano após o 1º tratamento.

As amostras de polioli puro recebidas, não sofreram qualquer tipo de tratamento, tendo sido apenas acondicionados no laboratório para, após caracterização, servirem de comparação no estudo de avaliação do resíduo tratado. O objetivo do projeto é a obtenção de polioli através da reciclagem química de resíduos de espumas de poliuretano, que deverá ter características idênticas e aproximadas aos recebidos nesta fase inicial.

Para garantir uma matéria-prima com granulometria uniforme para os ensaios laboratoriais, efetuou-se um segundo pré-tratamento, que corresponde à redução do material a um tamanho mais refinado. Os resíduos foram triturados num moinho, com um crivo de 6mm (Figura 2.4), tendo-se garantido um material que permitisse um melhor acondicionamento, tratamento e transporte em todas as atividades previstas.



Figura 2.4 – Moínho utilizado na trituração das amostras. (Marca Restch, modelo SM2000).

Com este pré-tratamento, as dimensões e os tamanhos das amostras ficaram então uniformizados, como se pode visualizar na Figura 2.5, e prontas para a caracterização física e química.

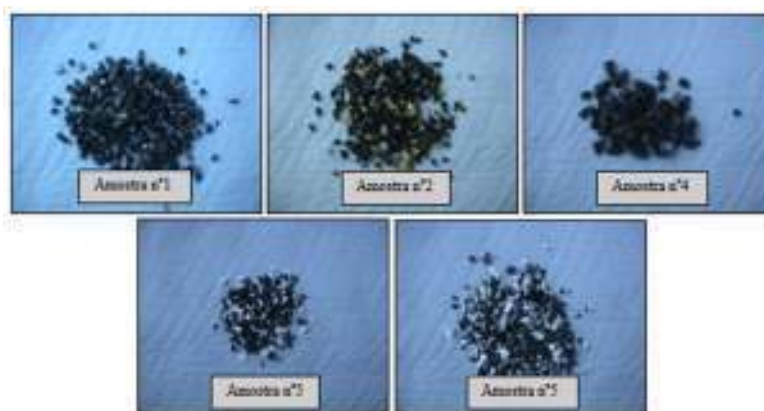


Figura 2.5 – Amostras trituradas com o crivo de 6mm.

2.3 - Caracterização física e química das amostras

2.3.1 - Densidade real

A densidade real corresponde ao peso de sólidos em relação ao volume ocupado sem ter em conta qualquer espaço poroso. No cálculo da densidade real aplicou-se, o método do picnómetro. O picnómetro é um pequeno frasco de vidro construído cuidadosamente de forma que o seu volume seja invariável, que possui uma abertura suficientemente larga e uma tampa polida, provida de um orifício capilar longitudinal (Figura 2.6) [11].



Figura 2.6 - Picnómetro utilizado na experiência laboratorial.

Na medição das densidades de cada uma das amostras de resíduos e do poliol puro consideradas no trabalho de estágio usaram-se os seguintes procedimentos:

Calibração do Picnómetro: Pesou-se o picnómetro vazio (P_1); Encheu-se o picnómetro com água destilada, sempre com o cuidado de eliminar possíveis bolhas de ar que estivessem dentro do picnómetro e pesou-se de novo (P_2); Mediu-se a temperatura da água destilada para se calcular a sua densidade, com base na Tabela 2.3. Calculou-se o volume do picnómetro com a aplicação da equação 4. Repetiu-se o procedimento cinco vezes.

$$V_{\text{picnómetro}} = \frac{(P_2 - P_1)}{\rho_{\text{água}}}$$

Equação 4

Determinação da densidade real de um sólido (espumas de poliuretano) com aplicação do método do picnómetro: Pesou-se o picnómetro vazio (P_1); Colocou-se o sólido dentro do picnómetro e pesou-se novamente (P_2); Aferiu-se o picnómetro, que já continha o sólido, com água destilada (eliminando sempre as bolhas de ar presentes) e pesou-se novamente

(P3); Calculou-se o peso do sólido aplicando a Equação 5. Calculou-se o volume de água ocupado no picnómetro, $V_{\text{água}}$ aplicando a Equação 6. Calculou-se o volume do sólido presente no picnómetro, $V_{\text{sólido}}$ aplicando a Equação 7. Calculou-se a densidade do sólido, $\rho_{\text{sólido}}$, aplicando a Equação 8. Repetiu-se o procedimento 5 vezes para cada tipo de amostra.

$$P_4 = P_2 - P_1$$

Equação 5

$$V_{\text{água}} = \frac{(P_3 - P_4 - P_1)}{\rho_{\text{água}}}$$

Equação 6

$$V_{\text{sólido}} = (V_{\text{picnómetro}} - V_{\text{água}})$$

Equação 7

$$\rho_{\text{sólido}} = \frac{P_4}{V_{\text{sólido}}}$$

Equação 8

Tabela 2.3 - Densidade da água a diferentes temperaturas (de 0° C a 30°C) [16].

Temperatura (°C)	Densidade (g/ml)	Temperatura (°C)	Densidade (g/ml)
21	0,998	31	0,9954
22	0,9978	32	0,9951
23	0,9975	33	0,9947
24	0,9973	34	0,9944
25	0,9971	35	0,9941
26	0,9968	36	0,9937
27	0,9965	37	0,9934
28	0,9963	38	0,993
29	0,996	39	0,9926
30	0,9957	40	0,9922

Determinação da densidade real de um líquido (poliol) com a aplicação do método do picnómetro: Pesou-se o picnómetro vazio (P1); Colocou-se o líquido dentro picnómetro (eliminando sempre as bolhas de ar presentes) e pesou-se novamente (P2); Calculou-se o peso do líquido inserido no picnómetro (P3), aplicando a Equação 9; Como o volume do líquido

corresponde ao volume do picnómetro determinado anteriormente (calibração do picnómetro), calculou-se a densidade do líquido, $\rho_{\text{líquido}}$, aplicando a Equação 10.

$$P_3 = P_2 - P_1$$

Equação 9

$$\rho_{\text{líquido}} = \frac{(P_3 \cdot \rho_{\text{água}})}{V_{\text{água}}}$$

Equação 10

2.3.2 - Densidade Aparente

A densidade aparente corresponde à relação entre a massa (peso) de um material poroso e o volume ocupado pelo mesmo, sem que o mesmo seja compactado, ou seja, o mesmo deve ser espalhado num determinado volume. Então determina-se a densidade aparente relacionando o peso da amostra com o volume ocupado pela mesma.

Determinação da densidade aparente das espumas de Poliuretano (método da imersão): Pesou-se o gobelé vazio; Pesou-se o gobelé com uma massa de água conhecida; Mergulhou-se uma massa (gramas) conhecida de espumas de Poliuretano na massa de água (Figura 2.7); Calculou-se a densidade aparente aplicando a Equação 11. Repetiu-se o procedimento 5 vezes por cada tipo de amostra.

$$\text{Densidad} = \rho = \frac{m}{V}$$

Equação 11



Figura 2.7 – Método da imersão.

2.3.3 - Análise Termo gravimétrica

A análise termo gravimétrica consiste numa técnica de análise experimental que se baseia na medição da variação de massa da amostra devido à variação da temperatura, num intervalo pré-definido e durante um tempo de reação

Este tipo de análise permite obter informações relativas à temperatura em que a amostra obtém uma composição química estabilizada (fixa) bem como, a que temperatura se inicia a sua decomposição e também o desenrolar das diferentes reações de desidratação, oxidação, etc. Este tipo de análise permitiu determinar a influencia do aumento de temperatura relativamente à perda de peso (curva do TGA) nas amostras, sob uma atmosfera inerte controlada experimentalmente. Simultaneamente, permite interpretar a variação da temperatura em relação à curva referencia (curva DTA). Na Figura 2.8 mostra-se o equipamento aplicado na actividade experimental que fornece informações relativas ao peso e temperatura das amostras em comparação com uma amostra de referencia.



Figura 2.8 - Balança termo gravimétrica
(Marca SHIMADZU Modelo DTG-60H)

De forma mais pormenorizada, a análise das variações de temperatura na curva DTA permitiu definir se a reação é endotérmica ou exotérmica. Por sua vez a perda de peso das amostras por comparação com as amostras referencia, fornece informações relativas à velocidade da decomposição das amostras por perda de água e materiais voláteis, resultando na curva TGA. As análises realizadas foram realizadas sob atmosfera inerte, de modo que a velocidade da reação foi estudada por um processo de pirólise. O Azoto foi utilizado como agente inerte. As características da balança termo gravimétrica utilizada na atividade experimental podem ser observadas na Tabela 2.4 e as condições de operação para as análises são mostradas na Tabela 2.5.

Tabela 2.4 - Características técnicas da balança termo gravimétrica
(Marca SHIMADZU Modelo DTG-60H).

Tipo de Balança	Parallel Guide Differential Top Pan
Intervalo de temperaturas	Temperatura Ambiente até 1500°C
Intervalo de peso	± 500mg
Precisão	0.001 mg
Intervalo DT	± 1000µV
Quantidade de amostra	1g
Dimensões	367W x 650D x 453H
Peso	35kg
Requisitos Energéticos	AC 100, 120V, 1300VA, 50/60 Hz

Tabela 2.5 - Condições de funcionamento da análise termo Gravimétrica.

Gás transportador	Azoto
Atmosfera	Inerte
Caudal de gás transportador	50 ml/min.
Massa inicial da amostra	~ 15 mg
Tipo de cápsula	Alúmina
Intervalo de temperaturas	29-900 °C
Rampa de temperatura	10 °C/min.

Determinação da Curva DTA e TGA das amostras de espumas de Poliuretano: 1 hora antes de se iniciar a análise foram colocados os cadinhos com alumina no interior do equipamento; Procedeu-se à ligação do equipamento; Ligou-se a corrente de ar (azoto) com uma velocidade de fluxo de 50 ml/min; Ajustou-se então a zero quer o peso quer a temperatura; Retirou-se as amostras referência (alumina) e juntou-se aproximadamente 15 mg de amostra; Colocou-se no interior do equipamento e esperou-se 1 hora, para que o fluxo e gás distribui-se as amostras uniformemente no interior da balança; Finalmente iniciou-se o processo de aquecimento e foram registadas as evoluções das curvas DTA/TGA.

2.3.4 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica que permite a identificação das bandas de absorção características de ligações presentes nos diferentes compostos. Analisa a interação entre a matéria e a radiação electromagnética da região do infravermelho que abrange comprimentos de onda de 0,7-1000 µm. A espectroscopia do IV (infra-vermelho) é sensível à presença de grupos funcionais numa única molécula, ou seja, permite a identificação de espécies químicas por meio da determinação da frequência (número de onda) em que os vários grupos funcionais têm bandas de absorção no

espectro de infravermelho. Com base na comparação dos espectros IV consegue-se perceber se as composições químicas das diferentes amostras têm características idênticas. A interpretação dos espectros do IV (infra-vermelho) é feita com base numa análise gráfica, através dos espectros, que mostra a intensidade da absorvância da radiação vermelha em função do número de onda da radiação.

O equipamento utilizado na análise de IV (infra-vermelho), foi um Varian 670-IV (Figura 2.9). Esta metodologia é apropriada ao material em estudo havendo apenas a necessidade de posicionar corretamente o composto a analisar na ponta de diamante para uma correta análise. A metodologia é eficaz, não necessita de qualquer tratamento químico na amostra e não é destrutiva.

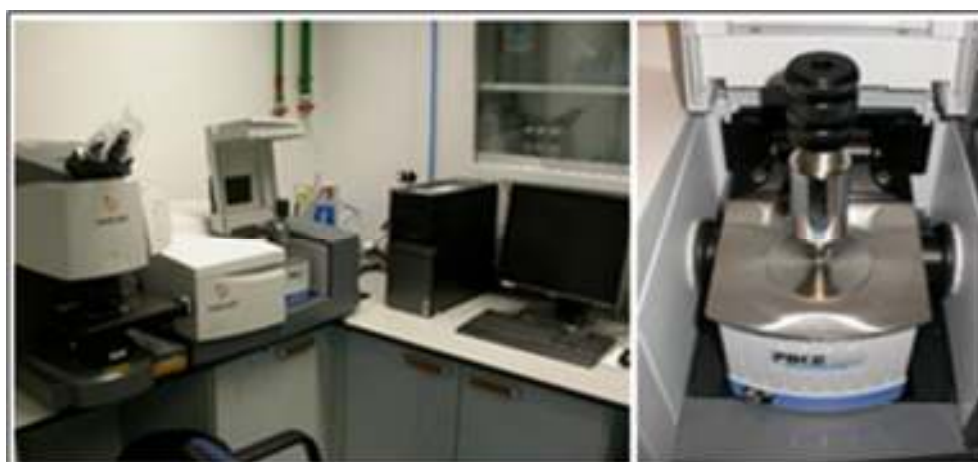


Figura 2.9 – Equipamento utilizado na análise FTIR.
(Marca Varian e modelo 670-IR)

Determinação dos espectros das amostras de espumas de Poliuretano: Colocou-se uma quantidade reduzida de amostra no aparelho; Centrou-se a amostra, recorrendo a uma pinça, na ponta de diamante; Fez-se o espectro da amostra através do varrimento dos números de onda, Limpou-se a base de suporte da amostra, para garantir que não influenciava a amostra seguinte; Realizou-se a análise referida para todas as amostras

2.3.5 - Viscosidade

A viscosidade é uma característica que resulta da capacidade que um fluido tem em se opôr a forças de cisalhamento, a uma determinada pressão e temperatura. Na atividade experimental realizada utilizaram-se 7 ml do líquido (Poliol puro), controlou-se a temperatura e pressão para que se mantivessem constantes, dado que são fatores que influenciam este tipo de análise.

Assim, a determinação da viscosidade resulta da atividade entre dois cilindros (um fixo e o outro que gira em altas velocidades) e a amostra do fluido. Usou-se nas medições o Viscosímetro Brookfield (modelo LVDV-II) que permite medir o binário (%) registado para uma determinada velocidade. A escala influencia diretamente o tipo de fuso a aplicar. O fuso usado foi o SC4-18, onde se introduzia 7 ml do líquido a analisar, com a temperatura fixada nos 25°C.

Determinação da viscosidade das amostras de Polioli puro: Introduziu-se 7ml de amostra de polioli puro dentro do cilindro do viscosímetro; Definiu-se as condições de laboração no menú do viscosímetro; Registou-se os valores obtidos; Repetiu-se 5 vezes o procedimento para cada tipo de amostra de polioli puro.



Figura 2.10 – Viscosímetro aplicado na determinação da viscosidade.
(Marca Brookfield e modelo LVDV-II)

2.3.6 - Índice de Hidroxilos

O índice de hidroxilos corresponde ao valor (mg/equivalentes) de hidróxido de potássio por cada grama de amostra (espuma de poliuretano). Esta metodologia é aplicada pelos produtores de espumas de poliuretano e fornece-lhes características para auto-controlo dos seus produtos, ou seja, é um parâmetro de controlo.

2.3.7 - Processo de Reciclagem química por via de uma glicólise

Após a caracterização física e química das amostras de resíduos de espumas de poliuretano, investigou-se as condições do processo de reciclagem química por via de uma

glicólise. Nesta fase de trabalho experimental teve-se por base a análise das variáveis que condicionam diretamente a experiência.

- **Temperatura de reação:** O intervalo de temperaturas em que ocorre a glicólise é bastante reduzido, ou seja, com temperaturas bastante elevadas a glicólise pode apresentar produtos secundários que não se enquadram no tipo de produtos pretendidos. Realizar a glicólise com temperaturas mais baixas, estas influenciam diretamente a cinética da reação, ocorrendo inibição do processo, reduzindo desse modo o rendimento pretendido da reação.
- **Tempo de reação:** O tempo de reação é fundamental pois a reação inicia quando a temperatura tiver atingido o valor necessário, verificando-se inicialmente um aumento rápido num período curto de tempo, levando um período mais alargado para terminar a reação
- **Relação entre solvente e o polímero:** No caso prático, o solvente aplicado foi o dietilenoglicol (DEG) pois, como já foi referido anteriormente, provou ser o mais eficaz neste tipo de reações. Assim, esta relação é fundamental quer para a ocorrência da reação química quer para a consistência económica do processo, ou seja, a quantidade de solvente a aplicar é fundamental.

Relação entre catalisador e o polímero: O catalisador que se aplica neste tipo de reações influencia diretamente a qualidade dos produtos obtidos bem como, as suas propriedades. Pode por em causa a degradação das espumas e tem impacto direto no tempo da reação. O catalisador mais apropriado para a atividade experimental foi a dietanolamina (DEA). Definiu-se então o desenho experimental a aplicar na atividade experimental estando nas Tabelas 2.6, a indicação dos níveis para os fatores em teste, e 2.7, as condições experimentais de cada teste necessário para executar o desenho experimental definido. O desenho experimental estabelecido corresponde à aplicação do método de superfície de resposta (desenho fatorial) para rapidamente otimizar o desempenho de sistemas com as variáveis de entrada [12].

Tabela 2.6 – Fatores e Níveis a aplicar no Desenho experimental da glicólise.

Fatores	Níveis		
	1	2	3
T (°C)	185	190	195
Tempo (horas)	1,5	2	2,5
Solvente (w/w)	1,5	1,75	2
Catalisador (w/w%)	3	4,5	6

Tabela 2.7 - Desenho experimental da glicólise.

Nº Experiência	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	DEG (w/w)	DEA (w/w%)	DEG usado (g)	DEA usado (g)
1	185	1,5	1,5	3	600	12
2	185	2	1,75	4,5	700	18
3	185	2,5	2	6	800	24
4	190	1,5	1,75	6	800	24
5	190	2	2	3	600	12
6	190	2,5	1,5	4,5	700	18
7	195	1,5	2	4,5	700	18
8	195	2	1,5	6	800	24
9	195	2,5	1,75	3	600	12

Sistema aplicado na reciclagem química por via de glicólise: O sistema (Figura 2.11) usado na realização da reciclagem química por via de glicólise tinha um reator em aço inoxidável, com agitador mecânico (capacidade de 2L); uma resistência calorífica (potência 1000 W) conjuntamente com um controlador de tempo. As condições máximas permitidas por este sistema são uma Temperatura máxima de 1250 °C e uma pressão máxima de 6 bares.



Figura 2.11 – Sistema utilizado na reciclagem química (glicólise).

Realização da reciclagem química (glicólise): Esta experiência tinha como objetivo estudar, em primeiro lugar, as condições ótimas de produção de polioliol para cada tipo de resíduo que foi separado (cada uma das amostras obtidas). Pesaram-se 400 gramas de uma amostra pré-tratada de espuma de poliuretano. Pesou-se a quantidade de dietilenoglicol (DEG) e dietanolamina (DEA) a aplicar consoante o número da experiência realizada. Introduziram-se as quantidades pesadas da amostra, solvente e catalisador dentro do reator, Introduziu-se o termómetro dentro do reator (aplicado numa das entradas da tampa do reator), tapou-se o reator e apertou-se devidamente todos os parafusos do reator para garantir o bom desenrolar da reação sem que houvesse fugas. Numa das saídas do reator, aplicou-se um tubo para que

pudesse existir a libertação de gases durante a reação. Finalmente, ligou-se o mecanismo de aquecimento e controlou-se a temperatura, pois como foi referido anteriormente, apenas quando a temperatura atingisse o valor pretendido é que se iniciava a reação. Cronometrou-se a atividade experimental de acordo com o tempo pretendido e, depois de percorrido o tempo definido para a reação, desligou-se o mecanismo de aquecimento e abriu-se o reator. O produto (líquido) obtido após a glicólise dentro do reator foi escoado pela torneira inferior do reator para um gobelé. De seguida o produto foi introduzido num decantador e, ao fim de algumas horas, (Figura 2.12) e na fase superior encontrava-se o polioli reciclado a partir das amostras pré-tratadas das espumas de poliuretano; na parte inferior, encontrava-se o glicol. O polioli foi devidamente acondicionado para posteriormente ser analisado e caracterizado. O procedimento era para ser repetido para cada amostra pré-tratada, respeitando os critérios do desenho experimental inicialmente definido.



Figura 2.12 – Decantação do produto da glicólise (produto branco- polioli e produto castanho-glicol)

3 - Resultados

Neste capítulo apresentam-se os resultados experimentais obtidos de todos os testes efetuados às diferentes amostras de resíduos de espumas de poliuretano, provenientes do sector do calçado que sofreram o pré-tratamento, e às amostras de Polioli puras. Os métodos de análise efetuados foram: Densidade real e aparente; Índice de hidroxilos; Viscosidade; Análise Termo gravimétrica; Análise FTIR.

3.1 - Análise da densidade

Na análise da densidade usaram-se dois métodos: Método do picnómetro e Método de imersão. Os dados obtidos, respetivamente para cada um dos métodos, estão apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2. Em relação aos valores médios de densidade das amostras pré-tratadas dos resíduos de espuma poliuretano obtidos com o método do picnómetro, verifica-se que o valor mínimo foi de 393 g/L (Amostra 4) e o valor máximo foi de 1038 g/L (Amostra 2). Estes resultados médios apresentaram uma variabilidade aceitável (valores do desvio padrão entre 15 e 38 g/L, respetivamente para as amostras referidas). As duas amostras de Polioli mostraram ter duas densidades próximas: na amostra de Polioli A o valor foi de 1194 g/L e na amostra de Polioli B o valor foi 1349 g/L (variabilidades baixas com valores de desvio padrão de 3,6 e 21, respetivamente).

Tabela 3.1 - Valores obtidos para a densidade aplicando o método do picnómetro.

Amostra	Picnómetro (g/L)	
	Média	Desvio Padrão
1	885	28
2	1038	16
3	526	34
4	393	38
5	526	15
Polioli A	1194	21
Polioli B	1249	3,6

Relativamente a análise da Tabela 3.2, ou seja, os resultados relativos à densidade com a aplicação do método de imersão verifica-se que, dos valores médios das cinco amostras pré-tratadas dos resíduos de espumas de poliuretano, o valor mínimo foi de 386 g/L (Amostra 5) e valor máximo foi 1089 g/L (Amostra 2), apresentando variabilidades de 5 g/L e 12 g/L, respetivamente.

Comparando os valores obtidos para as densidades das amostras entre os dois métodos verifica-se que os valores entre amostras se encontram aproximados, existindo apenas alguma diferença entre a Amostra 4 e a Amostra 5, resultado da morfologia dos resíduos em causa. De forma global, as densidades das espumas de poliuretano baseiam-se na densidade relativa do poliuretano calculado usando o valor de densidade típica de 1180 (g/L) [2].

Tabela 3.2 - Valores obtidos para a densidade aplicando o método de imersão.

Amostra	Imersão (g/l)	
	Média	Desvio Padrão
1	819	31
2	1089	12
3	418	0,64
4	547	78
5	386	5

As espumas de poliuretano de alta densidade têm densidades relativas a variar até 0,6. Verificou-se que as Amostras 1 e 2 em ambos os métodos (Picnómetro e Imersão) apresentaram densidades relativas superiores a 0,6; a Amostra 1 (densidades relativas de 0,8 no Método do Picnómetro e 0,7 no Método de Imersão) e a Amostra 2 (densidades relativas de 0,9 quer no Método do Picnómetro quer no Método de Imersão). As Amostras 3, 4 e 5 apresentaram densidades relativas inferiores a 0,6; a Amostra 3 (densidades relativas de 0,4 quer no Método do Picnómetro quer no Método de Imersão); a Amostra 4 (densidades relativas de 0,3 no Método do Picnómetro e 0,5 no Método de Imersão) e a amostra 5 (densidades relativas de 0,4 no Método do Picnómetro e 0,3 no Método de Imersão).

Os resultados obtidos para as duas metodologias são semelhantes mas, o método picnómetro é, em geral, mais rigoroso e o que menos dificuldades apresenta na medição das densidades.

3.2 - Análise FTIR

Os espectros obtidos da análise por FTIR das amostras pré-tratadas dos resíduos de espumas de poliuretano obtidas do sector do calçado estão apresentados na Figura 3.1. Os espectros estão separados por tratamento do sinal (alteração dos valores do eixo de Y através de um aumento de 0,02 valores no sinal entre cada amostra) para que a leitura e interpretação fosse mais fácil. Na Figura 3.2 mostram-se os espectros das duas amostras de Polioli obtidas, também desfasadas para melhor comparação. Em ambas as figuras colocaram-se linhas

verticais para a salientar as bandas mais importantes, associadas aos grupos funcionais, na caracterização do poliuretano e Polioliol.

A análise FTIR às amostras obtidas de espumas de poliuretano permitiu comprovar que as amostras são na íntegra espumas de poliuretano, pois verifica-se a existência dos picos característicos do Poliuretano em todos os espectros das amostras (Figura 3.1).

Nos espectros verifica-se a existência das seguintes bandas; a 2875 cm^{-1} , a banda de vibração da ligação C-H; a 1772 cm^{-1} , a banda de vibração do grupo funcional carbonilo (C=O); o pico 1600 cm^{-1} , as bandas de vibração das ligações C=C; a $1218,79\text{ cm}^{-1}$, a banda de vibração da ligação C-O; no pico 1068 cm^{-1} , a banda de vibração do grupo C-O-C; e, finalmente, a $3309,5\text{ cm}^{-1}$, a banda de vibração da ligação NH.

Relativamente às duas amostras de Polioliol (Figura 3.2) foram também identificadas as bandas que são características do composto para, posteriormente, serem usadas como espectro típico de um Polioliol puro e avaliar se o produto final da reciclagem química corresponde a um Polioliol puro. Foram identificados as seguintes bandas características do Polioliol: a 3460 cm^{-1} , referente à vibração da ligação OH; a 2875 cm^{-1} , referente à vibração da ligação CH; a $1719,5\text{ cm}^{-1}$, referente à vibração do grupo C=O; a 1420 cm^{-1} , referente à vibração da ligação metileno presente nas cadeias de Polioliol; e, por fim, a presença dos grupos de éteres alifáticos, através da banda a 1109 cm^{-1} .

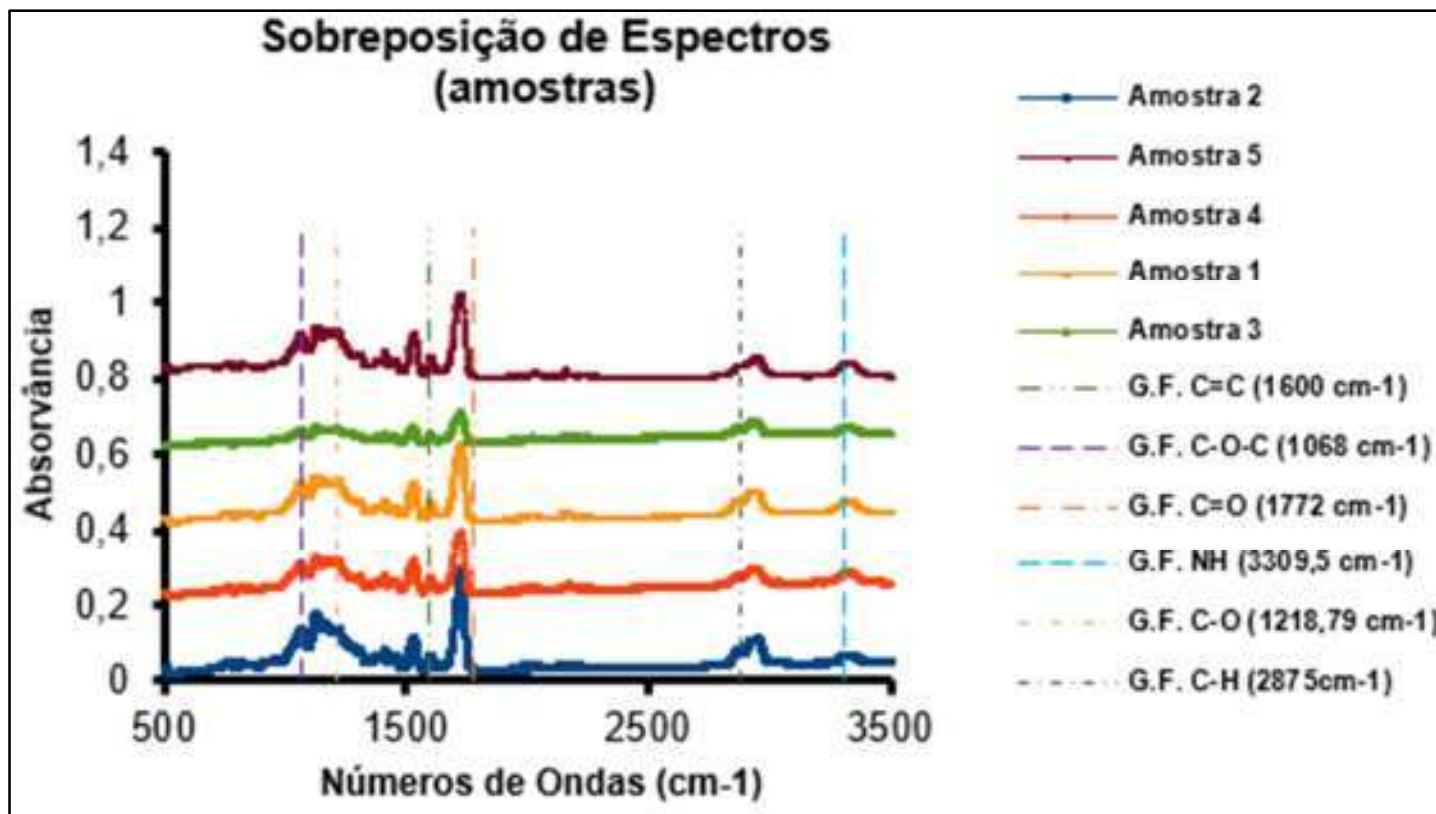


Figura 3.1 - Espectro de Absorção das diferentes amostras de espumas de poliuretano.

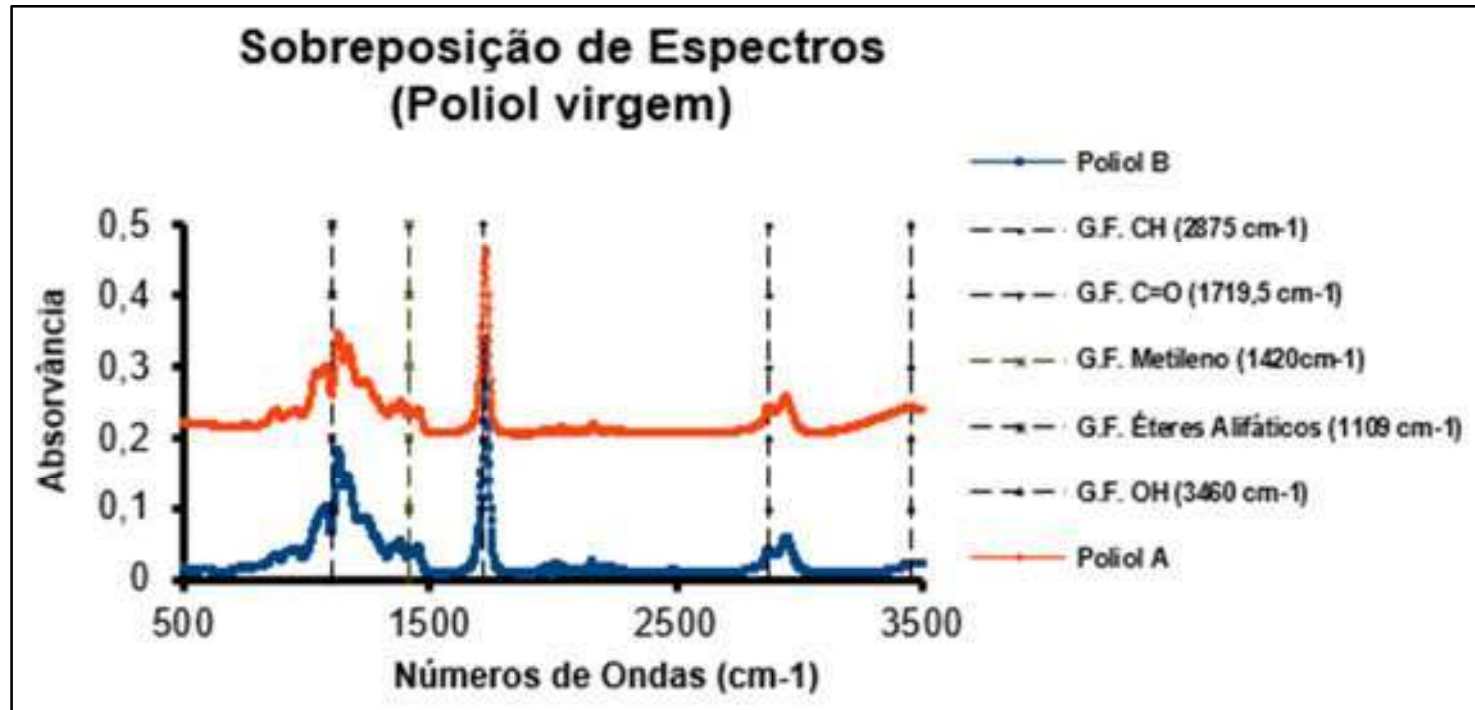


Figura 3.2 - Espectros de Absorção dos dois tipos de Polioli puro.

3.3 - Análise Termo gravimétrica

A análise Termo gravimétrica foi aplicada nas 5 amostras pré-tratadas dos resíduos de espuma poliuretano provenientes do sector do calçado. Na Figura 3.3 mostram-se os gráficos obtidos da análise Termo gravimétrica para cada amostra. Em cada gráfico observa-se a variação de massa da amostra em relação à Temperatura e ao Tempo.

Nesta análise definiram-se três fases distintas (1ª fase, 2ª fase e 3ª fase) que correspondem à programação da variação da Temperatura em função do tempo da análise. Na 1ª fase, a temperatura inicial foi de 23,33°C e a temperatura final de 180°C; na 2ª fase, a temperatura inicial foi 180°C e a temperatura final de 525°C; e, por fim, na 3ª fase a temperatura inicial foi de 500°C e a temperatura final de 1000°C.

Os resultados da análise das amostras de resíduos de espumas poliuretano com a técnica Termo gravimétrica (Figura 3.3 mostra as alterações que ocorreram nesta análise em cada amostra) estão apresentados na Tabela 3.4. Nesta tabela indicam-se os intervalos de Temperatura usados em cada fase da análise Termo gravimétrica, bem como, a variação da massa da amostra analisada e o respetivo valor em percentagem.

Verificou-se que é no intervalo de temperatura 310 a 360°C que ocorre a maior perda de massa e que resulta da decomposição das estruturas de éter nos segmentos rígidos do poliuretano e da decomposição de estruturas de metano presentes no poliuretano; posteriormente, no intervalo de 527 a 588°C ocorre a decomposição completa dos segmentos rígidos do poliuretano [13]. Verificou-se então que é na 2ª fase que se dá a maior decomposição das amostras: 87% nas amostras 1, 2 e 5; 88% na amostra 3; e 90% na amostra 4.

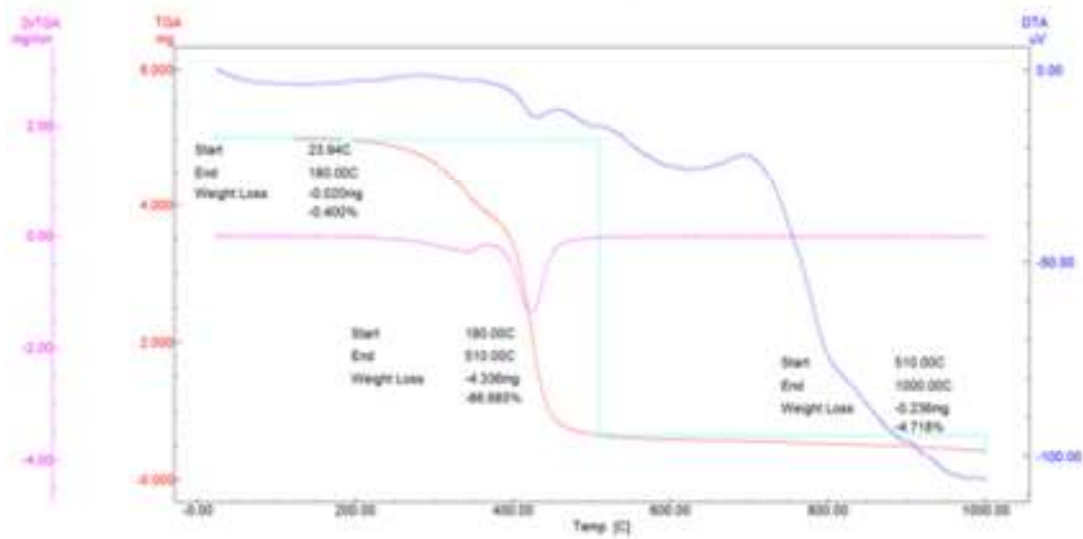
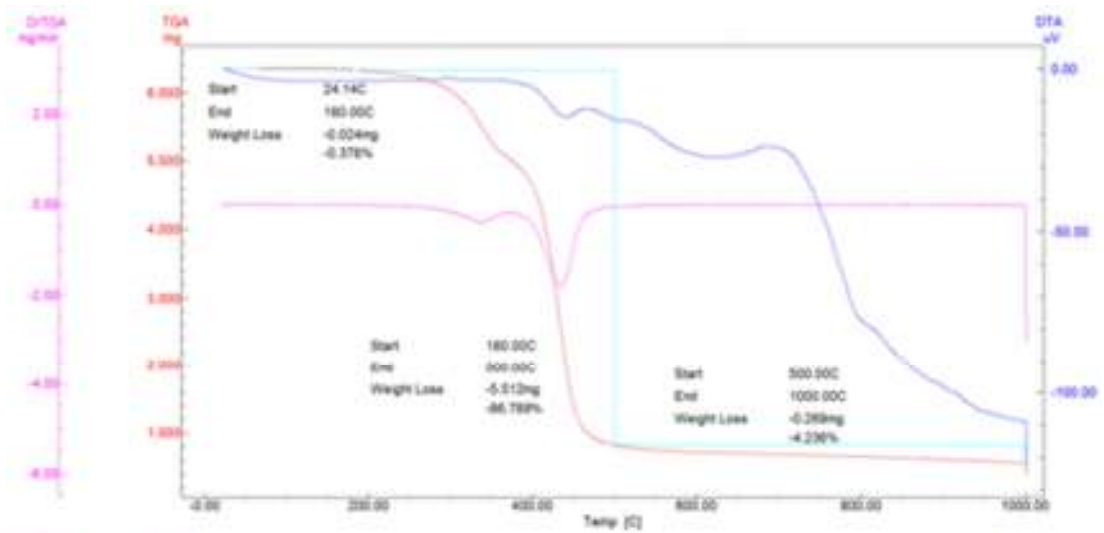


Figura 3.3 – Resultados obtidos na análise Termo gravimétrica, Amostra 1 e 2.

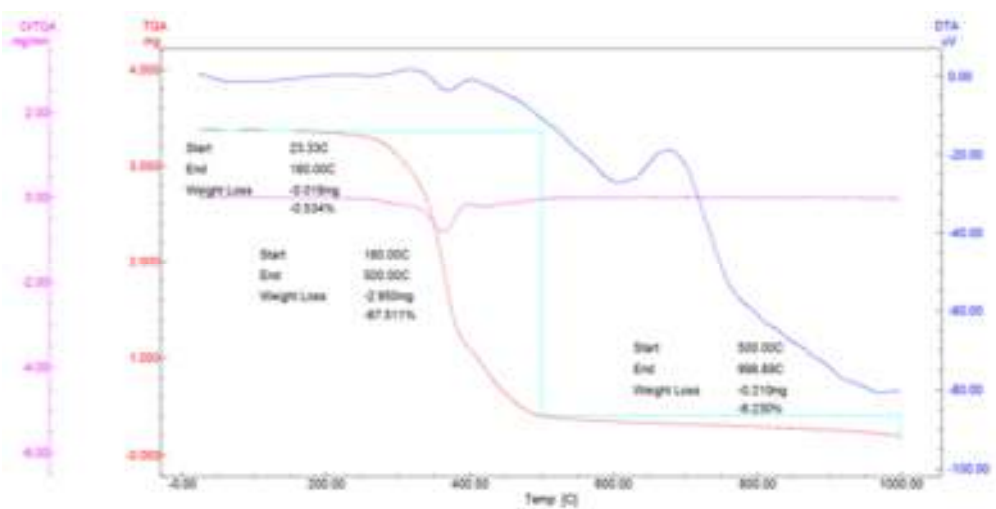


Figura 3.3 – Resultados obtidos na análise Termo gravimétrica, Amostra 3 (continuação).

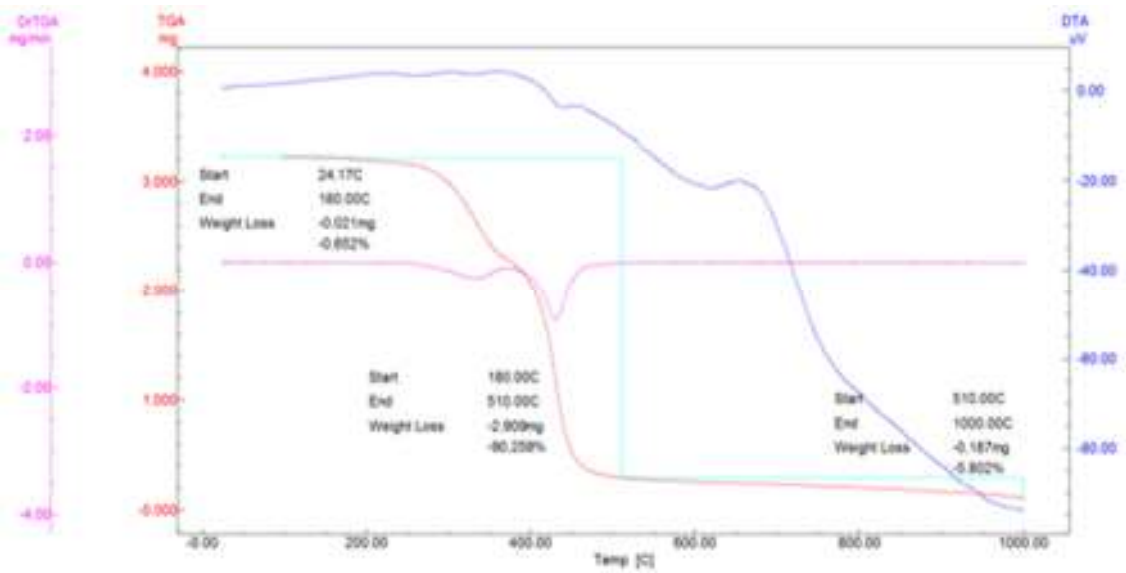


Figura 3.3 – Resultados obtidos na análise Termo gravimétrica, Amostra 4 (continuação).

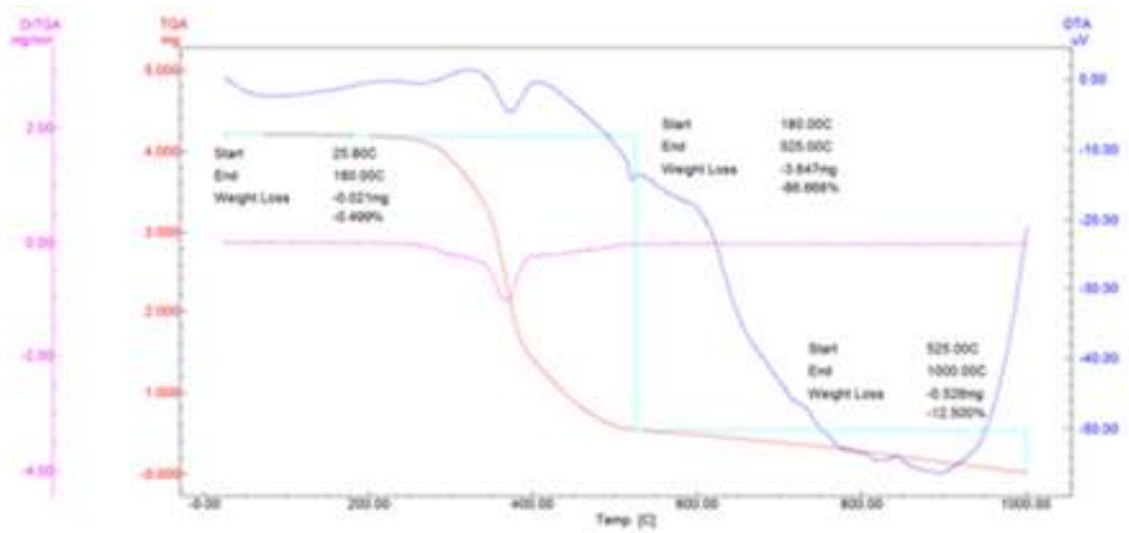


Figura 3.3 – Resultados obtidos na análise Termo gravimétrica, Amostra 5 (continuação).

Tabela 3.3 – Resultados obtidos na análise Termo gravimétrica.

Amostras	Fases	TGA		DTA	
		°C inicial	°C final	Massa perdida (mg)	Massa perdida (%)
1	1ª Fase	23,94	180	0,020	0,4
	2ª Fase	180	510	4,336	86,685
	3ª Fase	510	1000	0,236	4,718
2	1ª Fase	24,14	180	0,024	0,378
	2ª Fase	180	500	5,512	86,789
	3ª Fase	500	1000	0,269	4,236
3	1ª Fase	23,33	180	0,018	0,534
	2ª Fase	180	500	2,950	87,511
	3ª Fase	500	999	0,210	6,230
4	1ª Fase	24,17	180	0,020	0,652
	2ª Fase	180	510	2,909	90,258
	3ª Fase	510	1000	0,187	5,802
5	1ª Fase	25,80	180	0,021	0,499
	2ª Fase	180	525	3,647	86,668
	3ª Fase	525	1000	0,526	12,5

3.4 - Análise da Viscosidade e do Índice de Hidroxilos

As análises da viscosidade e do índice de hidroxilos foram aplicadas às amostras de Polioliol (A e B) fornecidas por empresas do sector do calçado. Os resultados da análise à viscosidade podem ser observados na Tabela 3.4. e os do índice de hidroxilos na Tabela 3.5. Estes resultados vão servir de valores de referência, como parâmetros de controlo, no estudo final das características do Polioliol reciclado.

Tabela 3.4 - Valores obtidos na determinação da viscosidade.

Polioliol A	Viscosidade (centipoise/cp)	22939
Polioliol B	Viscosidade (centipoise/cp)	57175

Tabela 3.5 - Valores obtidos na determinação do índice de hidroxilos.

Polioliol A	Índice de hidroxilos (mg KOH/g)	58
Polioliol B	Índice de hidroxilos (mg KOH/g)	56

Com base nos resultados e perante a bibliografia consultada verificou-se que os valores obtidos para a Viscosidade e Índice de Hidróxilos se enquadram nos valores normais para os Poliolióis Poliéster. Por exemplo, nos Polioliol Poliéster Aromáticos, os valores da

viscosidade variam entre 8000 e 22000cp a 25°C e os do índice de Hidróxilos variam entre 295 e 335 mg KOH/g; para os Polioli Poliéster Polisoftalatos os valores da viscosidade variam entre 2000 e 4500cp a 25°C e os do índice de hidroxilos variam entre 56 e 400 mg KOH/g [14]. Da comparação dos valores da viscosidade verificou-se que o resultado do Polioli B, não se enquadra com os valores definidos para estes dois grupos de Polioli referidos. Comparando os resultados obtidos com os valores característicos para Polióis Poliéter verifica-se que os valores não se enquadram em relação aos valores da viscosidade (variavam entre 200 a 1500 cps a 25°C) mas, enquadrando-se para o índice de hidroxilos, com valores entre 28 a 110 mg KOH/g [15].

Como não foi possível identificar as substâncias fornecidas pelas empresas (Polióis) não se consegue efetuar uma comparação correta dos valores analíticos obtidos neste trabalho.

Globalmente, espera-se que os polióis a obter, resultantes da reciclagem química (glicólise) dos resíduos de espumas de poliuretano, tenham características intermédias dos polióis puros inicialmente cedidos, ou seja, espera-se que da reciclagem dos resíduos de espumas de poliuretano recebidos das empresas permita a obtenção de um polioli com características semelhantes ao aplicado na produção das espumas das quais resultam os diferentes resíduos de espuma de poliuretano (Amostras).

3.5 - Otimização da Reciclagem Química (Glicólise)

No âmbito do estágio efetuou-se a experiência nº 3 referida na Tabela 2.7, utilizando a amostra 1 obtida dos resíduos de espumas de poliuretano. Não é possível a apresentação de resultados deste estudo pois a experiência nº3 faz parte de um desenho experimental inicialmente definido com o objetivo de otimizar o processo de reciclagem química por via da glicólise, relativamente aos parâmetros definidos: Tempo de reação, Temperatura e Concentrações de catalisador e solvente. O objetivo final do desenho experimental era, com nove experiências, definir as condições experimentais da reciclagem química de forma a otimizar os rendimentos da produção de polioli.

Nesta tarefa foi possível participar na montagem do sistema laboratorial e acompanhar o desenrolar da experiência.

4 - Considerações finais

No âmbito do estágio estava planejado efetuar trabalho experimental no projeto “RECICLADO QUÍMICO DE ESPUMAS DE POLIURETANO PARA SU USO EN EL SECTOR DEL CALZADO” nas Tarefas 1 e 2. Na tarefa 1 cumpriu-se com os objetivos pretendidos, ou seja, após a recepção dos resíduos de espumas de poliuretano do setor do calçado efetuou-se uma separação das espumas de poliuretano de outros materiais através de processos físicos recorrendo a ferramentas de corte (serras elétricas e tesouras); num segundo pré-tratamento, as amostras tratadas foram reduzidas na sua granulometria. Posteriormente, efetuou-se uma caracterização dos resíduos de espumas de poliuretano através da análise da densidade (real e aparente), análise FTIR, análise Termo gravimétrica, análise da Viscosidade e Índice de Hidroxilos.

Globalmente, verificou-se que os pré tratamentos foram eficazes pois os resultados da caracterização indicaram tratarem-se de resíduos integrais de espumas de poliuretano. A grande variabilidade encontrada nos valores das densidades medidas nos 5 resíduos pré-tratados (varia entre 386 e 1089 g/L) mostra que os materiais separados têm uma variabilidade muito grande no tipo de espuma de poliuretano. Situação esperada pois os resíduos analisados são de diferentes etapas na fabricação do calçado (realçado pelos diferentes aspetos visuais do materiais). A análise termo gravimétrica mostrou que os resíduos têm maior perda de massa ($\geq 87\%$) no intervalo de temperaturas de 310 a 360°C. O espectro infravermelho destas 5 amostras mostraram perfis de bandas muito semelhantes indicativo de que o pré-tratamento aos resíduos permitiu obter uma amostra final de composição homogênea de espuma de poliuretano. Nas 2 amostras de polioliol obtidas, verificou-se que os valores de viscosidade e de índice de hidroxilos se enquadram nos valores normais para compostos polioliol e, por isso, estas amostras vão ser usadas como termo de comparação para o polioliol que se vai produzir a partir de cada um dos resíduos obtidos no pré-tratamento das amostras recebidas do sector de calçado.

Na segunda tarefa ainda foi possível, no âmbito do estágio, efetuar a montagem do reator para a reciclagem química e uma das experiências que integrava o desenho experimental definido. O objetivo do desenho experimental era definir condições experimentais ótimas da reciclagem química por via da glicólise para obter rendimentos máximos, ou seja, obtenção da quantidade máxima possível de polioliol reciclado por via da reciclagem química (glicólise) das espumas de poliuretano.

Referências bibliográficas

- ✓ [1] Plastics Europe “Plásticos”. Situação em 2011. Análise da produção, recuperação e crescimento em 2010
- ✓ [2] Ionescu, M. (2005). Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Rapra Technology Limited, UK.
- ✓ [3] Ashida, K. (2007). Polyurethane and Related Foams: Chemistry and Technology. CRC Press, Taylor & Francis Group, USA.
- ✓ [4] Lee, S. (2007). *Polyurethanes still showing strong growth in footwear*. Urethanes Technology, 24, 29-31.
- ✓ [5] T. Staikos, T., Rahimifard, S. (2007). *An end-of-life decision support tool for product recovery considerations in the footwear industry*. International Journal of Computer Integrated Manufacturing, 20, 602 – 615.
- ✓ [6] Zia, K.M., Bhatti, H.N., Bhatti, I.A. (2007). *Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review*. Reactive & Functional Polymers, 67,675–692.
- ✓ [7] Berro, M. (2009). *Reciclado de piezas de poliuretano procedentes de la industria del automóvil*.
- ✓ [8] Nikje, M.M.A., Garmarudi, A.B. (2010). *Regeneration of Polyol by Pentaerythritol-assisted Glycolysis of Flexible Polyurethane Foam Wastes*. Iranian Polymer Journal, 19, 287-295.
- ✓ [9] Molero, C., Lucas, A., Rodríguez, J. (2006). *Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by “split-phase” glycolysis with new catalysts*.
- ✓ [10] Lopes, E., Becker, D. (2012). *Influência do uso do polioli reciclado obtido pela glicólise na preparação da espuma rígida de poliuretano*.
- ✓ [11] <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABh3IAL/picnometro>, acedido em Maio de 2013.
- ✓ [12] Leardi, R. (2009). Experimental design in chemistry: A tutorial, Analytica Chimica Acta, 652,161–172.
- ✓ [13] Król, P. (2008). *Linear Polyurethanes - Synthesis Methods, Chemical Structures, Properties and Applications*, Leiden, Boston.
- ✓ [14] <http://www.poliuretanos.com.br/Cap1/15Poliois.htm#poliaminas>, acedido em Junho de 2013.
- ✓ [15] http://www.plexadesivos.com.br/arquivos/72797_artigoPoliol.pdf, acedido em Outubro de 2013.
- ✓ [16] <http://www.efdeportes.com/efd69/creatin.htm>, acedido em Junho de 2013.