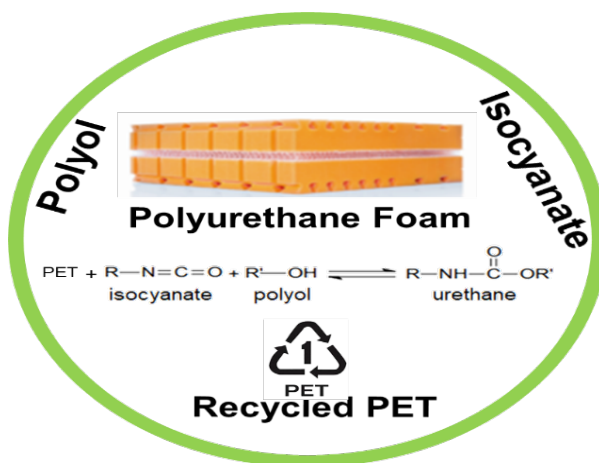


Graphical Abstract



The use of micronized PET as an organic filler in flexible polyurethane foams has both an economic and an ecological appeal, providing a value-added destination for recycled PET.

ESTUDO DO USO DE PET NA PRODUÇÃO DE POLIURETANOS

Roberto V. Luiz^{1*}, Frank H. Quina^{1*},

1 – Instituto de Química, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP

roberto.luiz@usp.br

quina@usp.br

Resumo:

A produção de espumas flexíveis de poliuretano usa 98% de produtos commodities e 2% de especialidades químicas. Como consequência, os commodities representam mais de 90% do custo das matérias primas. Historicamente a indústria sempre buscou alternativas para substituí-los, ao menos de forma parcial. Durante décadas foram utilizadas cargas minerais diversas em substituição aos commodities, mas estas foram abolidas em 2011 pela normatização dos colchões pela ABNT e INMETRO, que estipulou um teor de cinzas igual a zero. O uso de PoliEtileno Tereftalato (PET) reciclado micronizado como uma carga orgânica alternativa é tecnicamente viável até pelo menos 21,9% PET, o que representaria uma redução de custo de 5 a 10% por bloco de espuma produzido, além do apelo ecológico de oferecer um destino mais nobre para um material reciclado.

Palavras-chave: poliuretanos, espumas flexíveis, PET, ABNT, propriedades físicas.

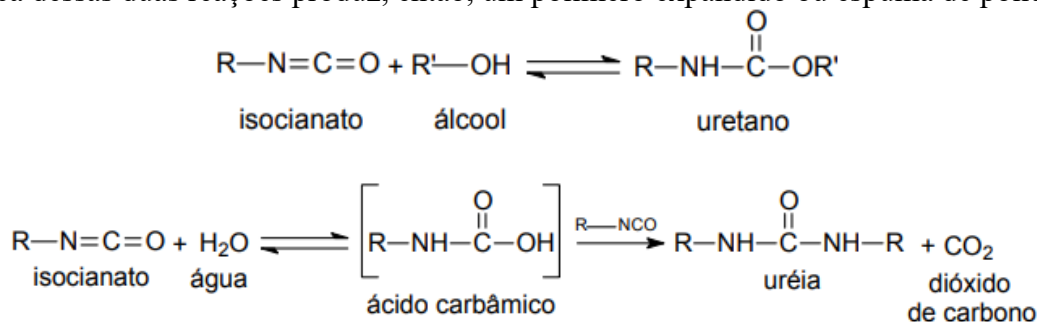
Study of the use of PET in the production of Polyurethanes

Abstract: The production of flexible polyurethane foams uses 98% commodity products and 2% specialty chemicals. As a consequence, commodities represent more than 90% of the raw material costs. Historically, the industry has always procured alternatives to replace them, at least partially. Therefore, for decades, different mineral fillers were used to replace commodities, but these were prohibited by the 2011 ABNT standardization of mattresses that stipulated an ash content equal to zero. The use of micronized recycled PolyEthylene Terephthalate (PET) as an organic filler is technically feasible up to at least 21.9%, representing a cost reduction of 5 to 10% per foam block produced, in addition to the ecological appeal of offering a more noble destination for recycled material.

Keywords: polyurethanes, flexible foams, PET, ABNT, physical properties.

Introdução

A produção do poliuretano se dá basicamente através de duas reações químicas principais (Esquema 1), ou seja, a reação de polimerização entre um polioliol e um isocianato, resultando na formação do poliuretano e a reação de expansão entre o isocianato e a água, formando o gás carbônico, fundamental para expandir o polímero final nas dimensões desejadas. A ocorrência simultânea dessas duas reações produz, então, um polímero expandido ou espuma de poliuretano.¹



Esquema 1. A formação do uretano e a formação de CO₂, que produz a expansão da espuma.

Com o objetivo de reduzir os custos de produção das espumas, ao longo de vários anos foram adicionadas cargas minerais mais baratas, principalmente CaCO₃,² na formulação das espumas de poliuretano. Entretanto, a redução de custos implicava num certo comprometimento das propriedades físicas, durabilidade, performance e conforto das espumas finais produzidas. O uso de cargas minerais passou a ser proibido a partir de 2011 com a normatização das propriedades de colchões pela ABNT³ e INMETRO, que zerou o teor de cinzas do produto final. As especificações da Norma ABNT NBR 13579-1:2011 são resumidas na Tabela 1 para espumas flexíveis de densidades (em kg/m³) D18 a D45, que determina a dureza do colchão e suas faixas de fator de conforto, fadiga, deformação permanente após compressão e resiliência. As determinações dessas propriedades seguem as normas ABNT NBR 8537-1:2015 (densidade); NBR 8619:2015 (resiliência); NBR 8797:2015 (deformação permanente à compressão); NBR 9177:2003 (fadiga dinâmica); e NBR 14961:2016 (teor de cinzas).

Tabela 1. Norma ABNT NBR 13579-1:2011: Espuma flexível de poliuretano³

Propriedades	D18 ^c	D20	D23	D26	D28	D33	D40	D45
Força de indentação (F.I.) Dureza a 40%, N (min)	80	95	110	130	145	165	185	200
Fator de conforto ^b (min)	2,0		2,1		2,2			
Fadiga dinâmica Perda de espessura, % (max)	8	6	5			4		
Fadiga dinâmica Perda de F.I. a 40%, % (max)	32	27				23		
Deformação permanente à compressão de 90%, % (max)	12	10	10		8		8	
Resiliência, % (min)	30		35				40	
Teor de cinzas, % (max)	1							
^a A força de indentação pode ser expressa por F.I., referindo-se a espuma não fadigada								
^b A força de conforto pode ser expresso por F.C.								
^c Densidade utilizada somente para colchões de uso infantil (berço)								

Embora a normatização inviabilizou o uso de cargas inorgânicas como CaCO_3 ² ou esteatita,⁴ é possível utilizar cargas orgânicas nas espumas. Nos últimos anos, um grande número de aditivos orgânicos e biomateriais foram ensaiados como aditivos em espumas flexíveis e rígidas de poliuretano: nanotubos de carbono;^{5,6} poliuretano reciclado;⁷ celulose;⁸ borracha reciclada;⁹ fibras naturais;^{10,11} noz moscada;¹² Poli(Etileno Tereftalato) (PET) glicosilado;¹³⁻¹⁵ ou PET reciclado micronizado.¹⁶ Esta última possibilidade é particularmente interessante dada a larga aplicação de PET para embalagens e a natureza não-biodegradável do PET, que contribui significativamente à poluição do planeta por plásticos.^{17,18} No presente estudo, preparatório para o mapeamento tridimensional da distribuição de PET em espumas flexíveis de poliuretano, aperfeiçoamos as condições de preparação de espumas de densidade D28 contendo até 21,9% de PET reciclado (em relação à massa do polioliol) que cumprem as normas ABNT para espumas flexíveis de poliuretano.

Experimental

A metodologia de produção das espumas consiste nas seguintes etapas (as quantidades constam da Tabela 2). Agitar uma mistura de polioliol poliéter, polioliol copolimérico, água, catalisador à base de amina terciária, surfactante a base de polisiloxano, 2-etil-hexanoato de estanho(II) e PET micronizado (40 mesh) a 700 RPM durante 45 segundos. Em seguida, adicionar o tolueno diisocianato (TDI 80/20) e agitar a 1000 RPM por 6 segundos. Despejar a massa total dentro de uma caixa de espumação (“box foamer”) de laboratório de 25 x 25 x 25 cm (Figura 1) e acompanhar os parâmetros da expansão conforme as definições a seguir: tempo de creme (o início da reação ou formação de fase cremosa, no box foamer), o tempo de crescimento (alcance da altura máxima pelo bloco de espuma), blow-off (a expulsão dos gases imediatamente após atingir a altura máxima do bloco - um primeiro indicativo de boa qualidade) e relaxamento (em centímetros entre a altura máxima alcançada e a altura final do bloco ainda quente). Após a cura (12 h a temperatura ambiente), o bloco de espuma é seccionado usando uma serra de fita para obter os corpos de prova. Os corpos de prova foram analisados de

acordo com as normas ABNT correspondentes utilizando um Dinamômetro marca EMIC, um Fadigômetro marca Cofama, um Resiliômetro, um aparelho de passagem de ar por coluna de água e uma mufla (calcinação).

Resultados e Discussão

O uso de PET como carga orgânica exige um bom conhecimento técnico em ajustar as formulações e em usar surfactantes adequados, de modo a manter as propriedades físicas das espumas dentro das normas. Neste trabalho foram produzidos blocos de espumas com densidade 28 kg/m^3 (D28) de $25 \times 25 \times 25$ cm num box foamer de laboratório com uma quantia de PET nas formulações variando de 0 a 21,9% em relação ao poliol. Nas formulações, foram utilizados dois tipos de surfactantes, um surfactante comumente empregado na ausência do PET e um surfactante especial de silicone previamente otimizado para uso em formulações contendo PET. Este último desempenha as funções fundamentais de emulsificação, nucleação, estabilização e distribuição do PET dentro da espuma. Após a cura, as espumas foram fatiadas para obter os corpos de prova (Figura 1). Como mostrado na Tabela 2, com o uso do surfactante especial, todas as espumas contendo PET tiveram propriedades dentro das normas ABNT, enquanto o emprego do surfactante convencional resultou, em todos os casos, em espumas fora de uma ou mais das normas, principalmente na dosagem mais alta de PET.

Tabela 2. Resultados das análises físicas das espumas obtidas utilizando um surfactante convencional (valores em vermelho) e um surfactante otimizado para uso com PET como carga orgânica (valores em azul). Os valores de acordo com ou fora das especificações são indicados pelas cores verde e amarela das células, respectivamente.

Formulações em pphp (partes por 100 partes de poliól) - Densidade 28 kgs/m ³										
	Norma ABNT 13579-1		D28_0	D28_0	D28_10	D28_10	D28_15	D28_15	D28_20	D28_20
Poliól (EO/PO)			84,5	84,5	84,5	84,5	84,5	84,5	84,5	84,5
Co-Polímero			15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5
TDI 80/20			43,0	43,0	45,6	45,6	46,8	46,8	48,1	48,1
Surfactante convencional			1,100		1,150		1,200		1,300	
Surfactante especial PET				1,100		1,150		1,200		1,300
Amina			0,120	0,120	0,120	0,120	0,120	0,120	0,120	0,120
Octoato de Estanho			0,170	0,170	0,190	0,190	0,210	0,210	0,230	0,230
Água Adicionada			3,220	3,220	3,450	3,450	3,550	3,550	3,704	3,704
Cloreto de Metileno										
PET					10,0	10,0	15,0	15,0	21,9	21,9
ÍNDICE			109,8	109,8	110,1	110,1	110,5	110,5	109,6	109,6
Propriedades										
Tempo de Creme (segundos)			16	16	18	17	18	17	18	17
Tempo de Crescimento (segundos)			119	120	120	82	125	120	118	105
Relaxamento (cm)			0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,3
Altura final (cm)			23	20,5	30	25,5	32	23,5	35	24,5
Passagem de ar 1 (mm H ₂ O)			14	5	30	20	30	5	18	5
Passagem de ar 2 (mm H ₂ O)			22	10	39	30	47	5	19	5
Passagem de ar 3 (mm H ₂ O)			30	10	53	50	58	5	26	5
Densidade 1 (kg/m ³)	25,2	30,8	26,0	25,93	26,5	25,9	26,4	26,88	27,2	25,68
Densidade 2 (kg/m ³)	25,2	30,8	27,5	26,63	27,4	26,2	28,0	27,34	29,4	27,25
Densidade 3 (kg/m ³)	25,2	30,8								
Resiliência (%)	35		36	40	35	35	30	40	35	40
ILD 40% (N)	145		92	109	140	170	160	169	145	148
Fator de conforto	2,2		2,3	2,3	2,2	2,2	2,2	2,3	2,3	2,3
Estrutura celular										
Deformação Permanente à Compressão (%)	8		4	3	8	5	7	4	9	8
Perda de dureza por fadiga (%)	27		17	15	19	17	14	16	28	25
Perda de espessura por fadiga (%)	5,0		1,0	1,0	3,0	3,7	1,7	2,0	2,0	1,0
Observações	Mínimo	Máximo	B 8110_0	B 8040_0	B 8110_10	B 8040_10	B 8110_15	B 8040_15	B 8110_20	B 8040_20
	Valores fora da norma									
	Valores conforme a norma									

Legenda

medidas 1, 2, 3 - respectivamente topo, meio e fundo do bloco
caixas em cinza - não especificados

Teor de cinzas não medido - com os materiais usados costuma obter-se em torno de 0,2-0,5%

Resistência ao fluxo de ar medido como contra-pressão a um fluxo constante de ar.

Surfactante convencional

Surfactante não adequado para uso com PET

Surfactante especial PET

Surfactante ideal para uso com PET



Figura 1 – Box foamer de laboratório e os blocos de espuma já fatiados em corpos de prova.

Conclusões

Os resultados demonstram que o uso de um surfactante adequado com forte poder de emulsificação permite adição de altas dosagens de PET (até pelo menos 21,9 %), sem prejudicar as propriedades físicas das espumas. As espumas contendo PET cumpriram todas as normas exigidas pela ABNT e

podem, portanto, servir de matéria-prima principal para a produção de colchões. Além da redução do custo decorrente da substituição de 21,9% da matéria-prima na formulação da espuma, a utilização de PET como carga orgânica em espumas flexíveis representa um destino mais nobre para o polímero reciclado, combinando viabilidade econômica com uma solução sustentável em prol do nosso meio ambiente.

Agradecimento

Os nossos sinceros agradecimentos à empresa Evonik Industries por todo suporte técnico e pelos ensaios físicos realizados.

Referências

1. Herrington, R.; Hock, K., eds. *Flexible Polyurethane Foams*, Dow Chemical Co: Midland, MI, 1997.
2. Sá e Sant'Anna, S.; Souza, D. A.; Araujo, D. M.; Carvalho, C. F.; Yoshida, M. I. *Materials Res.* **2008**, *11*, 433-438.
3. **ABNT NBR 13579-1:2011**: Colchão e Colchonete de espuma flexível de poliuretano e bases - Parte 1: Requisitos e métodos de ensaio. **ABNT NBR 8537-1:2015**: Espuma flexível de poliuretano-Determinação da densidade. **ABNT NBR 8619:2015**: Espuma flexível de poliuretano-Determinação da resiliência. **ABNT NBR 8797:2015**: Espuma flexível de poliuretano-Determinação da deformação permanente à compressão. **ABNT NBR 9177:2003**: Espuma flexível de poliuretano-Determinação da fadiga dinâmica. **ABNT NBR 14961:2016**: Espuma flexível de poliuretano-Determinação do teor de cinzas. Disponíveis em: <https://www.abntcatalogo.com.br>, acessados em: 13/06/2020.
4. Carvalho Pinto, P. C.; Ribeiro da Silva, V.; Yoshida, M. I.; Oliveira, M. A, L. *Polím.: Ciên. Tecnol.* **2018**, *28*, 323-331.
5. Zhang, L.; Yilmaz, E. D.; Schjødt-Thomsen, J.; Rauhe, J. C.; Pyrz, R. *Compos. Sci. Technol.* **2011**, *71*, 877-884.
6. Stiebra, L.; Cabulis, U.; Knite, M. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2016**, *709*, 012002.
7. Usman; M. A.; Ayoola, W. A.; Edward, K. K. *ABUAD J. Engineer. Res. Dev.* **2018**, *1*, 346-350.
8. Kastner, J.; Kickingner, R.; Salaberger, D. *J. Cell. Plast.* **2011**, *47*, 567-578.
9. Bhadra, A., MS Thesis, Oklahoma State Univ., 2010. <https://shareok.org/handle/11244/9896>
10. Kuranska, M.; Prociak, A. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 299-304.
11. Członka, S.; Strąkowska, A. Pospiech. P.; Strzelec, K. *Materials* **2020**, *13*, 1781.
12. Członka, S.; Strąkowska, A.; Kairyte, A.; Kremensas, A. *Polym. Test.* **2020**, *86*, 106479.
13. Yeganeh, H.; Shamekhi, M. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 1222-1233.
14. Macijauskas, G.; Jankauskaitė, V. *Materials Sci. (Medžiagotyra)* **2013**, *19*, 283-290.
15. Čuk, N.; Fabjan, E.; Grželj, P.; Kunaver, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41522.
16. Mello, D.; Pezzin, S. H.; Amico, S. C. *Polym. Test.* **2009**, *28*, 702-708.
17. Sinha, V.; Patel, M. R.; Patel, J. V. *J. Polym. Environ.* **2008**, *18*, 8-25.
18. Geyer, B.; Lorenz, G.; Kandelbauer, A. *EXPRESS Polym. Lett.* **2016**, *10*, 559-586.