

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. Its even and homogeneous distribution throughout the foam cell structure guarantees the accomplishment of the standard physical properties.

MARCAÇÃO FLUORESCENTE PARA VISUALIZAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE PET RECICLADO EM ESPUMAS DE POLIURETANO

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. A marcação fluorescente do PET permite visualizar a distribuição tridimensional do PET reciclado nas espumas de poliuretano e relacioná-la à manutenção das propriedades físicas normatizadas quando do emprego de surfactante especial adequado.

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

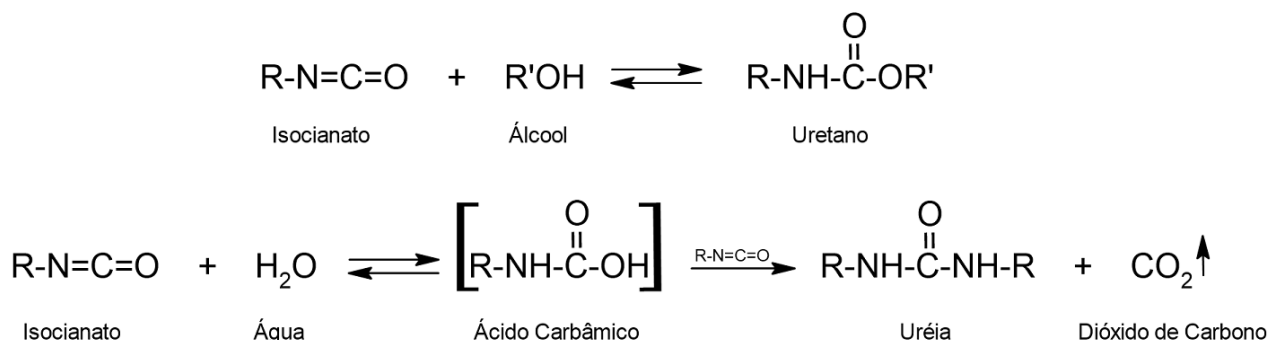
Fluorescent marking to view the distribution of recycled PET in Polyurethane Foams

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. The fluorescent marking of PET permits the visualization of the three-dimensional distribution of recycled PET in Polyurethane Foams and relate it to the maintenance of the standard physical properties when an adequate surfactant is employed.

Keywords: polyurethanes, flexible foams, PET, fluorescent, 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 polioli 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 das espumas. 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 e 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 tenha inviabilizado 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 desenvolvemos uma técnica que permite o mapeamento tridimensional da distribuição de PET em espumas flexíveis de poliuretano de densidade D28 contendo até 21,9% de PET reciclado (em relação à massa do polioliol) que cumprem todas as normas ABNT para espumas flexíveis de poliuretano.

Experimental

A metodologia de produção das espumas consiste nas seguintes etapas: 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 fluorescente 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 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). Lembrando que o fenômeno de relaxamento ocorre após o *blow-off* e indica a expulsão dos gases em excesso com consequente perda de altura do bloco de espuma em média de 5 cm aproximadamente. 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 (Figura 1). Os corpos de prova foram analisados de acordo com as normas ABNT correspondentes utilizando um Dinamômetro marca EMIC, um Fadigômetro marca Cofama, um Resiliômetro para determinação de resiliência, uma mufla (calcinação) e um aparelho de passagem de ar por coluna de água que indica se a estrutura celular da espuma está aberta ou fechada.

O PET fluorescente marcado com fluoresceína foi gentilmente fornecido pela Cristalmaster de Itupeva/SP e micronizado pela Lyondell de Sumaré/SP pela técnica de moagem mecânica em partículas de 40 mesh. Importante ressaltar que o PET fluorescente se trata de um *masterbatch* de PET na cor verde transparente industrialmente preparado e contendo 5% de pigmento à base de fluoresceína. Os corpos de prova contendo PET fluorescente foram cortados nos sentidos vertical e horizontal (Figura 1) em fatias com espessura de ca. 2 cm para poder visualizar a distribuição do PET fluorescente através do bloco. A fluorescência e fotografia do PU marcado com PET fluorescente foram realizadas utilizando excitação por uma lâmpada de UV (366 nm) para visualização de placas de cromatografia em camada delgada da UV Products. As imagens microscópicas foram adquiridas num microscópio de fluorescência da Zeiss diretamente na superfície das fatias da espuma.



Figura 1. Um bloco de espuma de PU de 25x25x25 cm contendo 10% de PET micronizado fluorescente, ilustrando o fatiamento do bloco de espuma nos sentidos horizontal (H) e vertical (V) para obter os corpos de prova e avaliar a distribuição espacial da fluorescência.

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/m³ (D28) de 25 x 25 x 25 cm num *box foamer* de laboratório com uma quantia de PET micronizado fluorescente nas formulações variando de 0 a 21,9% em relação ao polirol. Nas formulações, foram utilizados dois tipos de surfactantes, um surfactante de silicone comumente empregado na ausência do PET (tecnologia SiC) e um surfactante especial de silicone (tecnologia SiOC) previamente otimizado para uso em formulações contendo PET. O surfactante especial é desenvolvido para formulações que demandam um maior poder de emulsificação, nucleação e estabilização na presença por exemplo de partículas sólidas, como o PET reciclado, único sólido portanto dentro da mistura reacional líquida. Este surfactante especial desempenha, portanto, as funções fundamentais de emulsificação, nucleação, estabilização e distribuição do PET dentro da espuma. Após a cura, as espumas foram fatiadas nos sentidos vertical e horizontal para obter fatias com espessura de ca. 2 cm que serviram como os corpos de prova (Figura 1). A fluorescência do PU marcado com PET fluorescente foi fotografada utilizando excitação por uma lâmpada ultravioleta (366 nm) e imagens ampliadas obtidas por microscopia de fluorescência (Figura 3). Como mostrado na Figura 2, com o uso do surfactante especial, a distribuição qualitativa do PET na espuma é um pouco mais uniforme com relação ao surfactante comum.

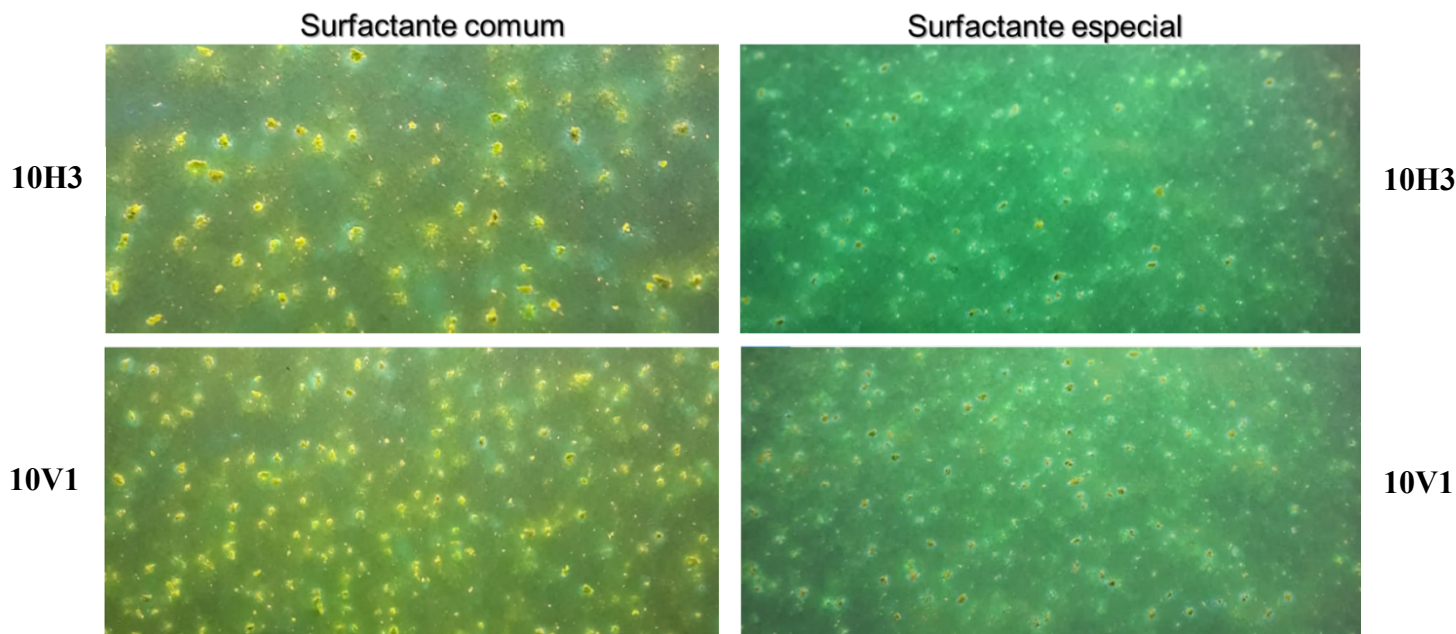


Figura 2. Fotografia da distribuição da fluorescência na superfície de corpos de prova internos nos sentidos horizontal (imagens superiores) e vertical (inferiores) em blocos de PU contendo 10% de PET fluorescente.

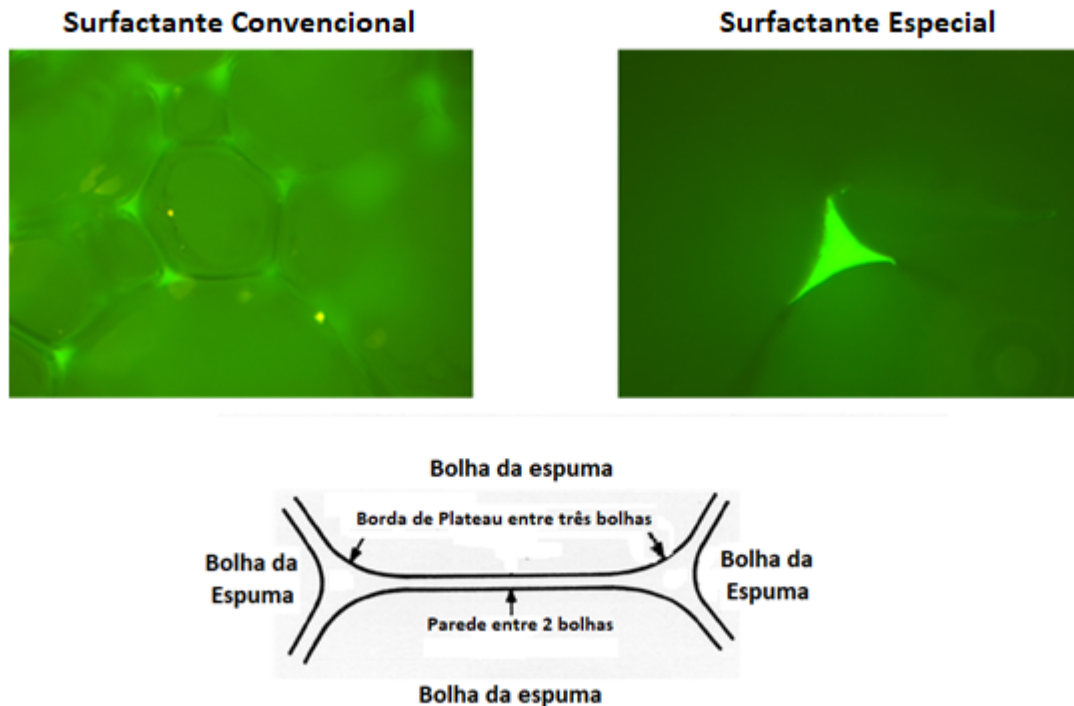


Figura 3. Micrografias (aumento de 10x, imagem da esquerda, e 40x, imagem da direita) indicando o acúmulo da fluorescência nas bordas de Plateau (indicada no diagrama) nas espumas de PU marcados com PET fluorescente.

Conclusões

A utilização de PET reciclado micronizado permitiu o mapeamento macro e microscópico da distribuição tridimensional do PET na estrutura celular da espuma de Poliuretano. Tanto nas espumas produzidas com o surfactante comum ou com o surfactante especial, a fluorescência está concentrada nas bordas de Plateau na junção entre as bolhas da espuma. Qualitativamente, a distribuição do PET na espuma é um pouco mais uniforme nas espumas preparadas com o surfactante especial, fato explicado por seu maior poder de emulsificação, nucleação e estabilização. Esta distribuição mais uniforme de PET na espuma com uso de surfactante especial está de acordo com a manutenção das propriedades físicas da espuma dentro das normas mesmo na presença de PET. Esta técnica de marcação fluorescente permite ir além de medidas puramente macroscópicas de propriedades físico-químicas das espumas finais e realizar uma avaliação da localização preferencial do PET na espuma, bem como da eficácia de diferentes surfactantes na homogeneização da distribuição do PET dentro da estrutura da espuma de PU.

Agradecimentos

Os nossos sinceros agradecimentos à empresa Evonik Industries por todo suporte técnico e pelos ensaios físicos realizados. Nossos agradecimentos também à Crismaster e à Lyondell pelo fornecimento e micronização do PET fluorescente, respectivamente.

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.; Kicking, 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.