

CORRELAÇÃO ENTRE O NÚMERO DE HIDROXILAS, A VISCOSIDADE E O ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE POLIÓIS DERIVADOS DA GLICÓLISE DE RESÍDUOS DE POLIURETANO

Rudinei Fiorio¹, Vivian F. Kich¹, Ana M. C. Grisa¹, Mara Zeni¹, Ademir José Zattera^{1}*

1) Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET), Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS, Brazil.
Correo electrónico: ajzatter@ucs.br

Recebido: Mayo de 2009; Aceptado: Diciembre de 2009

RESUMEN

Neste trabalho, foram realizadas reações de glicólise de resíduos de poliuretano, visando a obtenção de novos polióis. Foram avaliadas as influências da quantidade de glicol (dietilenoglicol – DEG), do tempo de reação e da presença ou não de um catalisador (acetato de potássio – KAc) no número de hidroxilas e na viscosidade dos polióis obtidos. Também foram realizadas análises de infravermelho (FTIR). Foi observado que a presença do catalisador, o aumento na quantidade de glicol e o aumento no tempo de reação levaram a um aumento no número de hidroxilas. O aumento na quantidade de glicol e no tempo de reação levou a uma redução na viscosidade dos polióis. Tanto a viscosidade quanto o espectro de infravermelho apresentaram correlação com o número de hidroxilas das amostras estudadas.

Palabras clave: Glicólise, poliuretano, FTIR, número de hidroxilas, viscosidade.

ABSTRACT

In this study, new polyols were obtained by reacting polyurethane waste with glycols. The influences of glycol content (diethyleneglycol – DEG), reaction time and presence or not of a catalyst (potassium acetate – KAc) in the hydroxyl numbers and viscosity of polyols were analyzed. Infrared analyses (FTIR) were also realized. It was observed that the presence of the catalyst, the increase in glycol content, and the increase in reaction time promoted an increase in hydroxyl numbers of polyols. The increase in glycol content and in the reaction time promoted a decrease in viscosity of the polyols. Viscosity and infrared spectra showed correlation with the hydroxyl numbers of the new polyols.

Key words: Glycolysis, polyurethane, FTIR, hydroxyl numbers

1. INTRODUÇÃO

As espumas de poliuretano (PU) são, de longe, as mais versáteis entre todas as espumas poliméricas; enquanto as espumas de epóxi e de poliestireno são limitadas a espumas rígidas, as espumas de PU podem ser produzidas desde muito flexíveis até com elevado grau de rigidez através de algumas simples modificações na sua formulação [1].

Um fator limitante para o emprego de polímeros termorrígidos, como a maioria dos poliuretanos, é que não existem rotas de reciclagem com um custo aceitável para estes materiais devido ao fato deles não poderem ser remoldados depois de reticulados [2].

A disposição em aterros é o procedimento mais utilizado para o descarte de espumas de poliuretano. Porém, nos últimos anos, a preocupação com a ecologia tem levado a uma extensa revisão dos métodos para a reutilização de resíduos como uma alternativa à disposição em aterros.

Entre estes métodos estão o uso de incineradores comerciais utilizados com espumas como combustível, métodos químicos como a glicólise, a liquefação através de produtos químicos, e métodos físicos envolvendo a adição em espumas flexíveis, onde os resíduos são moídos criogenicamente, e adicionados como cargas para a fabricação de novas espumas flexíveis [1-4]. Além disso, diversos estudos passaram a ser realizados para verificar a biodegradabilidade dos poliuretanos [5]. Também foram realizados estudos sobre a desreticulação por ultra-som aplicada a espumas flexíveis de poliuretano de alta resiliência, bem como em elastômeros de poliuretano [6].

Alguns estudos revelaram que um processo adequado de glicólise pode ser utilizado para resolver os problemas de disposição dos resíduos de PU e obter polióis de alta qualidade a partir destes resíduos [3;7-10]. Segundo *Bakirova* e colaboradores [7], a glicólise é uma rota promissora na reciclagem química de polímeros; ela é amplamente utilizada no reprocessamento de resíduos de poliuretanos para a obtenção de novas matérias-primas.

O propósito geral da glicólise de poliuretano é reobter um polioli, ou em outros casos, uma amina; a maioria dos procedimentos de glicólise foi elaborada para espumas rígidas e flexíveis, mas diversos métodos são aplicáveis a elastômeros e espumas integrais, que são moldadas pelas tecnologias de moldagem por injeção e reação (RIM) ou RIM reforçado (RRIM). O mecanismo de glicólise é baseado em reações de transuretanação, conforme o Esquema 1. A reação de glicólise dos grupos uretano gera compostos com somente grupos hidroxilas terminais; já a glicólise dos grupos uréia fornece compostos com hidroxilas e / ou aminas terminais [8].



Glicólise do grupo uretano



Glicólise do grupo uréia

Esquema 1. Reações de glicólise de grupos uretano e uréia.

Alguns pesquisadores investigaram a glicólise de resíduos de poliuretano. *Borda* e colaboradores [8] investigaram a glicólise de espumas flexíveis de poliuretano e de elastômeros na

faixa de temperatura de 170–180°C, e obtiveram um produto bifásico a partir da reação de glicólise. A fase superior foi utilizada como polioli para a fabricação de um adesivo industrial. *Molero* e colaboradores [9-10] estudaram a glicólise de espumas flexíveis de poliuretano com diferentes glicóis e com novos catalisadores, e observaram que o dietilenoglicol mostrou ser o glicol mais adequado para a obtenção de polióis de elevada pureza; os novos catalisadores mostraram ser eficientes no processo de glicólise, além de serem de menor custo que os catalisadores tradicionais. *Modesti* e colaboradores [11] investigaram a glicólise de produtos flexíveis de espumas de poliuretano a 190°C, e obtiveram um produto multifásico que atingiu as principais exigências para a fabricação de uma matéria-prima de uso geral na preparação de novos poliuretanos. Os produtos com baixa quantidade de amina aromática podem ser utilizados na produção de novos polímeros, sem a separação ou purificação das fases.

Neste trabalho, foram realizadas reações de glicólise de resíduos de poliuretano provenientes da indústria de calçados, com o objetivo de avaliar as características dos produtos obtidos através da determinação de seus números de hidroxilas e suas viscosidades; também foram analisados seus espectros de infravermelho.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiais. Os materiais utilizados neste trabalho foram:

- Resíduos de solas de sapatos, produzidas em espumas de poliuretano; este material foi gentilmente doado pelo *Sindicato da Indústria de Calçados de Três Coroas*;
- Dietilenoglicol, p.a. (DEG) (Reagem);
- Acetato de potássio, p.a. (KAc) (Vetec).

2.2.1. Métodos. Os resíduos de poliuretano foram primeiramente moídos em um moinho de facas e secos em uma estufa com circulação de ar a uma temperatura de 100°C por um período de 8 horas. Foi realizada uma análise granulométrica do resíduo moído utilizado nos experimentos de glicólise. O resíduo de poliuretano também foi caracterizado por análise de infravermelho (FTIR), através da incorporação de resíduo moído de poliuretano em uma pastilha de KBr.

O processo de glicólise dos resíduos de poliuretano foi realizado em um reator de 1 L equipado com um condensador de refluxo, a uma temperatura de 220°C e sob agitação de 600 rpm. O glicol utilizado foi o dietilenoglicol; dois níveis de dietilenoglicol foram utilizados: 100 e 150 partes por cem partes de poliuretano (phr) em massa (100 ou 150 g de dietilenoglicol, respectivamente). Como catalisador, foi utilizado o acetato de potássio (KAc), a 0 ou 1 phr (0 ou 1 g, respectivamente). A quantidade de resíduos de poliuretano foi mantida constante para todos os experimentos (100 phr; 100 g). Foram utilizados três tempos de reação: 30, 60 e 90 min. Na

realização dos processos de glicólise, primeiramente foi adicionado o dietilenoglicol e o KAc (quando pertinente), aguardando-se a temperatura do reator atingir 220°C; posteriormente, foi adicionado o resíduo de poliuretano, durante aproximadamente 5 min. A contagem do tempo de reação iniciou após o término da adição do resíduo. Todos os experimentos foram realizados sob pressão atmosférica, em atmosfera de ar. A Tabela 1 apresenta os experimentos que foram realizados no processo de glicólise. Não foi realizado nenhum tratamento ou purificação das amostras, após a reação de glicólise.

Tabela 1. Experimentos realizados no processo de glicólise.

<i>Amostra</i>	<i>Tempo de reação min</i>	<i>Quantidade de dietilenoglicol (DEG) (phr)</i>	<i>Quantidade de catalisador (KAc) (phr)</i>
1	30	100	0
2	30	100	1
3	30	150	0
4	30	150	1
5	60	100	0
6	60	100	1
7	60	150	0
8	60	150	1
9	90	100	0
10	90	100	1
11	90	150	0
12	90	150	1

Foram analisados os números de hidroxilas (N° OH) de cada um dos produtos dos processos de glicólise, por titulação, conforme norma ASTM D4274-99C [12a]. Somente uma análise foi realizada para cada amostra. Correções de alcalinidade, presença de água e acidez não foram realizadas. Aminas primárias e secundárias, bem como ácidos graxos, foram incluídos nos valores de número de hidroxilas encontrados.

A viscosidade das amostras foi obtida em um viscosímetro *Brookfield*, modelo LVDV-II+Pro, com *spindle* n° 62, utilizando o *guardleg*, a velocidade de 100 rpm e temperatura de aproximadamente 50°C. Foi realizada uma análise de viscosidade para cada amostra.

As análises de infravermelho (FTIR) foram realizadas em um espectrômetro *Nicolet Impact* 400, sendo registrada a média de 32 varreduras. Foi obtido um espectro de cada amostra, através da adição de uma gota de poliuretano glicolisado sobre placas de KBr [10].

Após a obtenção dos espectros, foram calculadas as razões de densidade óptica (ODR) para cada amostra [13], através dos valores de transmitância no ápice das bandas de hidroxila ($I_{OH} \sim 3.380 \text{ cm}^{-1}$), carbonila ($I_{C=O} \sim 1.730 \text{ cm}^{-1}$) e éter ($I_{C-O-C} \sim 1.230 \text{ cm}^{-1}$) [14], conforme a Figura 1.

Deve ser observado que podem ocorrer variações nas posições de absorção das bandas citadas devido à presença de impurezas; assim, neste trabalho foram utilizados os picos de absorção mais próximos daqueles esperados para substâncias puras. O uso da técnica de reflexão total atenuada (ATR) pode fornecer resultados mais significativos para a realização de análises quantitativas [15].

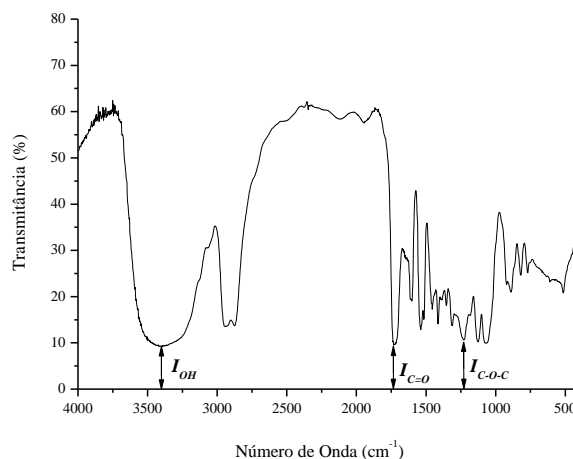


Figura 1. Transmitância das bandas de hidroxila (OH), carbonila (C=O) e éter (C–O–C).

A partir dos valores de transmitância, os valores de razão de densidade óptica entre os grupos carbonila + éter e os grupos hidroxila foram obtidos utilizando-se a Equação (1) [12b,13]:

$$\text{ODR} = \frac{\text{Log}\left(\frac{100}{I_{\text{C=O}}}\right) + \text{Log}\left(\frac{100}{I_{\text{C-O-C}}}\right)}{\text{Log}\left(\frac{100}{I_{\text{OH}}}\right)} \quad (1)$$

Onde ODR – razão de densidade óptica entre carbonila + éter e hidroxila; I_{OH} – valor de transmitância no ápice da banda de hidroxila; $I_{\text{C=O}}$ – valor de transmitância no ápice da banda de carbonila; $I_{\text{C-O-C}}$ – valor de transmitância no ápice da banda de éter.

Foram realizadas análises de regressão linear para as variáveis de resposta obtidas nos ensaios realizados, através do software *Microsoft Office Excel*; este *software* utiliza o método de quadrados mínimos. O nível de significância (α) considerado para as análises foi de 0,10. Todos os fatores controláveis utilizados nas análises de regressão foram codificados através da Equação (2) [16]

$$\text{NC} = \frac{\text{NR} - \left(\frac{\text{LII} + \text{LSI}}{2}\right)}{\left(\frac{\text{LSI} - \text{LII}}{2}\right)} \quad (2)$$

Onde *NC* – Nível codificado; *NR* – Nível real; *LII* – Limite inferior do intervalo investigado; *LSI* – Limite superior do intervalo investigado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As partículas dos resíduos de poliuretano após moagem apresentaram tamanhos entre 0,30 e 0,84 mm. A Figura 2 apresenta o espectro de infravermelho do resíduo de poliuretano. Foi observado que o mesmo é, provavelmente, derivado de um poliálcool poliéster, devido à presença de uma larga e intensa banda de absorção a aproximadamente 1.230 cm^{-1} [17]. Deve ser observado que a utilização de outro tipo de resíduo de poliuretano pode alterar significativamente os resultados encontrados neste trabalho.

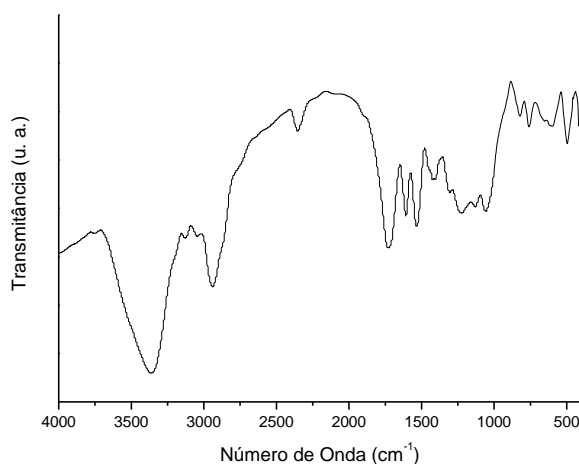


Figura 2. Espectro de infravermelho do resíduo de poliuretano.

Os produtos das reações de glicólise se apresentaram como líquidos viscosos contendo algumas partículas dispersas; estas partículas provavelmente eram resíduos de poliuretano que não sofreram reações significativas durante o processo.

3.1. Análises de titulação. Através da análise de regressão dos valores de número de hidroxilas obtidos por titulação, foi observado que o aumento do tempo de reação, a presença de catalisador e o aumento na quantidade de dietilenoglicol aumentaram o número de hidroxilas dos produtos da glicólise. Também foi verificada uma interação entre a quantidade de dietilenoglicol e a presença ou não de catalisador; este efeito pode estar relacionado ao efeito de diluição do catalisador com o aumento da quantidade de dietilenoglicol. A Equação (3) permite determinar o número de hidroxilas dos produtos da glicólise em função do tempo de reação (X_1), quantidade de

dietilenoglicol (X_2) e quantidade de KAc (X_3) codificados. O coeficiente de correlação (R) encontrado para a Equação (3) foi de 0,9912, e o erro padrão foi de 10,28 mg KOH/g:

$$N^{\circ}OH = 595,99 + 15,58 X_1 + 407,40 X_2 + 41,88 X_3 - 12,47 X_2 \cdot X_3 \quad (3)$$

Conforme esperado, o aumento na quantidade de DEG levou à obtenção de produtos com maior número de hidroxilas. O aumento do tempo de reação promoveu um aumento no número de hidroxilas, devido ao aumento na quantidade de reações de transuretização entre o poliuretano e o glicol. A incorporação de KAc também aumentou o número de hidroxilas, provavelmente devido a uma maior conversão dos grupos uréia em compostos com terminações em aminas primárias [3]. Devido à não separação do dietilenoglicol após as reações de glicólise, os valores de número de hidroxilas encontrados para as amostras estudadas foram superiores àqueles encontrados por Molero e colaboradores [10].

3.2. Análises de viscosidade. Foi observado que o tempo de reação e a quantidade de glicol apresentaram influência significativa nos valores de viscosidade apresentados pelos polióis. O aumento do tempo de reação e o aumento da quantidade de dietilenoglicol promoveram uma redução da viscosidade das amostras estudadas, devido ao aumento na quantidade de compostos de baixa massa molar. A Equação (4) foi obtida através da análise de regressão dos dados de viscosidade, e apresentou valor de R igual a 0,898 e um erro padrão de 39,74 MPa.s:

$$\text{Viscosidade} = 136,64 - 33,23 X_1 - 63,19 X_2 \quad (4)$$

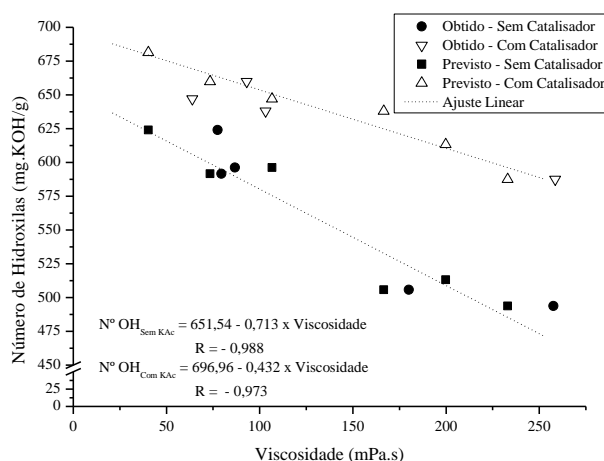


Figura 3. Número de hidroxilas vs viscosidades obtidas e previstas das amostras estudadas.

A Figura 3 apresenta os resultados de número de hidroxilas determinados por titulação vs a viscosidade obtida e prevista, para os polióis estudados. Foi observado que a incorporação do

catalisador ocasionou um aumento no número de hidroxilas, porém não promoveu modificações significativas na viscosidade das amostras. Esse comportamento está relacionado com a maior quantidade de amins primárias terminais encontradas nas amostras com KAc, o que aumentou o número de hidroxilas. Porém, a presença do catalisador não modificou significativamente a viscosidade provavelmente devido à pouca diferença de massa molar encontrada entre as amostras com ou sem catalisador, obtidas sob as mesmas condições de tempo e quantidade de dietilenoglicol.

Na Figura 3, foram estabelecidos ajustes lineares a partir dos dados de número de hidroxilas em função da viscosidade. As Equações (5) e (6) apresentam a dependência do número de hidroxilas em função da viscosidade, para as amostras sem e com catalisador, respectivamente. O coeficiente de correlação (R) dos ajustes lineares foi de -0,988 e de -0,973 para as amostras sem e com catalisador, respectivamente:

$$\text{N}^{\circ}\text{OH}_{\text{SemKAc}} = 651,54 - 0,713 \text{ Viscosidade} \quad (5)$$

$$\text{N}^{\circ}\text{OH}_{\text{ComKAc}} = 696,96 - 0,432 \text{ Viscosidade} \quad (6)$$

3.3. Análises de infravermelho (FTIR). A partir dos espectros de infravermelho, foram obtidos os valores de ODR através da Equação (1). A análise de regressão aplicada aos valores de ODR (Equação (7)) indicou que o tempo de reação, a quantidade de dietilenoglicol e a presença do catalisador possuem efeitos significativos. A Equação (7) apresentou valor de R igual a 0,944 e um erro padrão de 0,0946.

$$\text{ODR} = 1,752 - 0,0905 X_1 - 0,11192 X_2 - 0,1753 X_3 \quad (7)$$

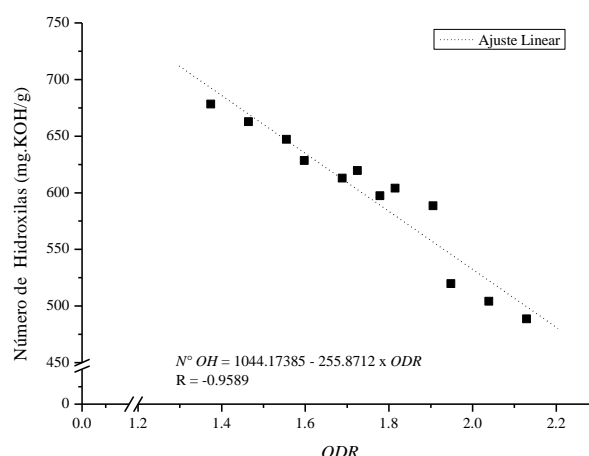


Figura 4. Número de hidroxilas vs razão de densidade óptica.

A Figura 4 apresenta os valores previstos pela regressão dos dados de titulação *versus* os

valores previstos pela regressão dos dados de *ODR*. Foi possível estabelecer um ajuste linear para os pontos obtidos, apresentando valor de R igual a -0,9589.

Os números de hidroxilas das amostras foram estimados através dos valores de *ODR* aplicados na equação de reta obtida na Figura 4 (Equação (8)). Foi observado que a constante da Equação (8) apresentou um valor próximo do valor teórico de número de hidroxilas para o dietilenoglicol puro ($N^{\circ} \text{OH}_{\text{DEG}} \approx 1057,3 \text{ mg KOH/g}$)

$$N^{\circ} \text{OH} = 1044,17 - 255,87 \text{ ODR} \quad (8)$$

A partir da análise de regressão dos valores encontrados através da Equação (8), foi obtida a Equação (9); o R desta equação foi de 0,944, e o erro padrão foi de 24,21 mg KOH/g

$$N^{\circ} \text{OH} = 595,99 + 23,17 X_1 + 28,64 X_2 + 44,87 X_3 \quad (9)$$

A Figura 5 apresenta um comparativo entre os valores de número de hidroxilas determinados através de titulação, e a partir das Equações (3), (5), (6), (8) e (9).

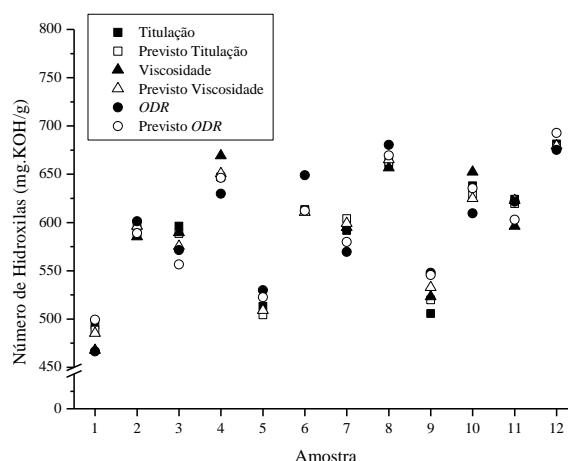


Figura 5. Números de hidroxilas determinados por titulação, regressão dos dados de titulação (Equação 3), viscosidade e regressão dos dados de viscosidade (Equações (5) e (6)), *ODR* (Equação (8)) e regressão dos dados de *ODR* (Equação (9)).

As Figuras 4 e 5 mostram que há um efeito de diluição do número de hidroxilas, referente ao número de hidroxilas esperado para o dietilenoglicol puro, com a incorporação e o aumento da quantidade de resíduo de poliuretano. Este efeito era esperado, visto que não houve extração de dietilenoglicol não reagido após as reações de glicólise; como essas reações são de substituição, a quantidade de hidrogênio ativo presente no sistema DEG + PU não foi significativamente modificada, mesmo com a ocorrência de reações de transuretização. A presença de reações de

glicólise foi confirmada através da redução da viscosidade com o aumento do tempo de reação, o que indica a formação de compostos de menor massa molar.

A Figura 5 também mostra que foi possível correlacionar, com um elevado nível de confiança, o número de hidroxilas dos produtos do processo de glicólise de resíduos de poliuretano com a viscosidade das amostras, considerando a presença ou não do catalisador acetato de potássio, bem como com as razões de densidade óptica entre as absorções de carbonila + éter e hidroxila, determinadas através de análises de infravermelho médio.

CONCLUSÕES

Os experimentos de glicólise de resíduos de poliuretano indicaram que a presença do catalisador, o aumento na quantidade de dietilenoglicol e o aumento no tempo de reação forneceram um maior valor de número de hidroxilas para os polióis obtidos neste trabalho.

O aumento no tempo de reação e na quantidade de dietilenoglicol levou a uma redução nos valores de viscosidade das amostras estudadas.

A presença do catalisador promoveu um aumento no número de hidroxilas devido à formação de maior quantidade de compostos contendo aminas primárias terminais.

É possível estimar, com elevada confiabilidade, o número de hidroxilas dos produtos de reações de glicólise através de análises de viscosidade, bem como a partir dos valores de transmitância das bandas de hidroxila, carbonila e éter, determinadas através de análises de infravermelho médio. Estes métodos são mais rápidos do que a determinação do número de hidroxilas através de titulação.

O reaproveitamento de resíduos de poliuretano provenientes da indústria de calçados através do processo de glicólise é viável, podendo-se utilizá-los como matéria-prima de valor para a fabricação de novos produtos.

Agradecimentos. Os autores agradecem à CNPq, à FAPERGS e ao *Sindicato da Indústria de Calçados de Três Coroas* pelo apoio recebido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ghose S, Isayev AI, *J. Cellular Plastics*, **40**, 167 (2004)
- [2] Hulme AJ, Goodhead TC, *Journal of Materials Processing Technology*, **139**, 322 (2003)
- [3] Wu CH, Chang CY, Cheng CM, Huang HC, *Polymer Degradation and Stability*, **80**, 103 (2003)
- [4] Zia KM, Bhatti HN, Bhatti IA, *Reactive & Functional Polymers*, **67**, 675 (2007)
- [5] Howard GT, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **49**, 245 (2002)
- [6] Ghose S, Isayev AI, Von Meerwall E, *Polymer*, **45**, 3709 (2004)
- [7] Bakirova IN, Shagidullin RR, Avvakumova LV, Demchenko IG, Zenitova LA, *Russian J. Appl. Chem.*, **76**, 468 (2003)
- [8]. Borda J, Pásztor G, Zsuga M, *Polymer Degradation and Stability*, **68**, 419 (2000)

- [9] Molero C, de Lucas A, Rodríguez JF, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 221 (2006)
- [10] Molero C, de Lucas A, Rodríguez JF, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 894 (2006)
- [11] Modesti M, Simioni F, Munari R, Baldoin N, *Reactive & Functional Polymers*, **26**, 157 (1995)
- [12] American Society for Testing and Materials: a) “*Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols ASTM D4274-99C*”; b) “*Standard Practices for General Techniques of Infrared Quantitative Analysis E168-99*”, West Conshohocken (2000)
- [13] Pandey GC, Rao KV, Kumar A, *Polymer Testing*, **14**, 489 (1995)
- [14] Silverstein RM, Webster FX “*Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*”, LTC, Rio de Janeiro (2000)
- [15] Ferrão MF, Godoy SC, Gerbase AE, Mello C, Furtado JC, Petzhold CL, Poppi RJ, *Analytica Chimica Acta*, **595**, 114 (2007)
- [16] Montgomery DC “*Design and analysis of experiments*”, John-Wiley, Nueva York 2001
- [17] David DJ, Staley HB “*Analytical Chemistry of the Polyurethanes*”. John-Wiley, Nueva York 1969