

DANILO YOKIO MIYAZAKI

**RECICLAGEM QUÍMICA DO POLI (TEREFTALATO DE
ETILENO), ATRAVÉS DE ALCOÓLISE, PARA
OBTENÇÃO E UTILIZAÇÃO DO POLIOL NA SÍNTESE DE
POLIURETANAS**

UFPR

2016

DANILO YOKIO MIYAZAKI

RECICLAGEM QUÍMICA DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO),
ATRAVÉS DE ALCOÓLISE, PARA OBTENÇÃO E UTILIZAÇÃO DO
POLIOL NA SÍNTESE DE POLIURETANAS

Dissertação de mestrado apresentada
como requisito parcial para a obtenção do
grau de Mestre em Química ao Programa
de Pós-graduação em Química – Área de
concentração Química Orgânica, do
Departamento de Química, Setor de
Ciências Exatas da Universidade Federal
do Paraná.

Orientadora: Dr^a Sônia Faria Zawadzki

Curitiba

2016

M679r

Miyazaki , Danilo Yokio

Reciclagem química do poli (tereftalato de etileno), através de alcoólise, para obtenção e utilização do polioli na síntese de poliuretanas / Danilo Yokio Miyazaki . – Curitiba, 2016.

84 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

Orientador: Sônia Faria Zawadzki .

Bibliografia: p. 72-74.

1. Tereftalato de polietileno. 2. Reciclagem de produtos. 3. Elastômeros. 4. Adesivos. 5. Poliuretano. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zawadzki , Sônia Faria. III. Título.

CDD: 668.4234

TERMO DE APROVAÇÃO

**RECICLAGEM QUÍMICA DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO),
ATRAVÉS DE ALCOÓLISE, PARA OBTENÇÃO E UTILIZAÇÃO NA
SÍNTESE DE POLIURETANOS**

por

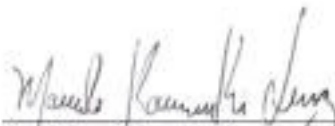
DANILO YOKIO MIYAZAKI

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:



Prof.ª Dr.ª Sônia Faria Zawadzki
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Marcelo Kaminiski Lenzi
Dep. de Eng. Química – UFPR



Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 29 de abril de 2016.

“A humildade é o primeiro degrau para a sabedoria”

-Tomás de Aquino

Dedico este trabalho a minha noiva, Duanne Scremin

A quem devoto meu eterno amor

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha noiva e futura esposa Duanne Scremin que me deu apoio durante toda graduação e mestrado para seguir sempre em diante. Sempre que eu tropeçava você estava lá para me ajudar, sou eternamente grato por toda ajuda, todo amor, compreensão e etc a mim cedido, espero poder retribuir eternamente por tudo isso e trazer a ti todo amor e felicidade que eu puder oferecer. Eu te amo.

Agradeço aos meus pais Silvana e Roberto Miyazaki, por toda educação e dedicação que foram me passados. Sem estes valorosos ensinamentos com toda certeza não estaria onde estou. Também agradeço por todo apoio e puxões de orelha em todo meu processo acadêmico.

Agradeço a Professora Dra. Sônia Faria Zawadzki pela enorme oportunidade me oferecida desde o projeto de iniciação científica até a orientação no mestrado acadêmico. Agradeço pela confiança cedida a mim e a meus colegas de laboratório, ao seu tempo dedicado para ajudar nos problemas que apareceram. A sra os meus sinceros agradecimentos por tudo.

Agradeço minha família, os meus irmãos Diogo e Emy, que sempre estiveram ao meu lado. Aos meus avós que a grande sabedoria transmitida me fez do homem que sou hoje. Aos meus tios, tias e primas, por todos os momentos passados, e a minha sogra Misterdan.

Agradeço aos meus amigos, André Bender pela grande amizade e confiança, além de me oferecer a oportunidade de compreender um pouco melhor o mundo a minha volta. E ao Thiago Alexandre que sempre que podia, me ajudava a sanar as dúvidas que apareciam, desde a graduação, além de ser um ótimo companheiro de jogo.

A minha banca de qualificação: Professores Ronilson e Claudiney por terem aceitado meu convite, dedicado tempo para avaliar e ajudar a melhorar este projeto.

Aos laboratórios de RMN do departamento de química da UFPR pelo treinamento e confiança dados aos alunos para operação do equipamento de análise. Ao CEPESQ pelas análises de peso molecular.

Agradeço à Duanne Scremin pelas análises de infravermelho, Breidi Albach pela análise de tração dos elastômeros, Carlos Lunelli pela análise de cisalhamento dos adesivos, Thiago Alexandre pela análise de peso molecular dos polióis, Professora Dra. Sônia Zawadzki pelas análises de DSC e ao Ângelo pelas análises de TGA.

Especial agradecimento à prof^a Dr^a Rosilani Trianoski do Departamento da Engenharia Madeireira que foi extremamente solícita desde o primeiro contato, que cedeu as placas de madeira para fossem possíveis os ensaios de adesão.

A Capes-CNPq pelo financiamento do projeto.

Agradeço a minha família e a minha sogra Misterdan Scremin pela colaboração com a parte essencial do projeto, que foram as doações das garrafas PET.

Agradeço a banca de defesa Professores Ronilson e Marcelo Lenzi por aceitarem prontamente o meu convite e dedicarem tempo para ajudar a melhorar este trabalho.

Aos meus colegas do antigo LabPol e ao até então recém-inaugurado LAMAP.

A todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram em todo processo aqui fica os meus agradecimentos a vocês.

À Deus, acima de tudo.

RESUMO

Um dos grandes problemas atuais de todo planeta é a destinação dos resíduos sólidos urbanos devido aos grandes volumes ocupados por estes. Em geral, o lixo brasileiro possui, em sua composição, cerca de 20% de plásticos dentre eles encontra-se o poli(tereftalato de etileno) (PET). Neste trabalho, foi estudada a reciclagem química do PET (virgem e reciclado) via alcoólise com dietilenoglicol (DEG) como nucleófilo. O sistema foi catalisado com metassilicato de sódio ou acetato de zinco, reações cujas condições como tempo, temperatura e quantidade do catalisador foram variadas utilizando o planejamento estatístico de Taguchi. Os polióis de PET virgem e reciclados obtidos foram analisados por análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^{13}C e ^1H), calorimetria exploratória diferencial (DSC), cromatografia de permeação em gel (GPC), análise termogravimétrica (TGA) e por índice de hidroxila (IOH).

Foi observado comparando os catalisadores que houve equivalência em relação aos rendimentos e massas molares dos produtos. As condições de reação mais favoráveis foram temperatura de 210°C, 5h, relação PET:DEG 1:3 e teor de catalisadores 3% (m/m). O poliol obtido a partir destas condições foi reproduzido em grande quantidade e, a partir dele, foram produzidos materiais uretânicos na forma de elastômeros e adesivos

Na segunda parte do trabalho, foram realizados os estudos de síntese de elastômeros de poliuretanos derivados das misturas de polióis polibutadieno líquido hidroxilado e PET reciclado (nas proporções 80%:20% e 50%:50% PBLH:PET, proporções referentes ao equivalente de hidroxilas) e o diisocianato tolueno (TDI). Os elastômeros foram caracterizados termicamente por TGA e DSC, e mecanicamente pelo ensaio de tração. Dentre os resultados obtidos comparando-os com um branco de PBLH puro com o ensaio de tração estas amostras apresentaram aumento do módulo de Young por sua vez aumentaram sua rigidez.

Na terceira parte do projeto, o poliol utilizado na síntese de adesivos, nas composições de 10,20 e 30% de TDI livre com DEG ou GLY (glicerina). Os adesivos foram aplicados em corpos de prova (madeira Pinus sp), que foram analisados de acordo com a norma ATSM D 2339-98. O ensaio de cisalhamento indicou que os adesivos com menor teor de TDI livre (10%) foram os adesivos que melhor aderiram a corpo de prova.

Palavra-chave: poli(tereftalato de etileno), reciclagem química, elastômeros, adesivos, poliuretanos.

ABSTRACT

One of the major current issues that most concerns the nations and the planet authorities is the destination of municipal solid waste due to the large volume occupied by these. In general, the Brazilian solid waste has in its composition, about 20% of plastics, and among those, the poly (ethylene terephthalate) can be found. In this work, the chemical recycling of PET (virgin and recycled) was studied, making the alcoholysis reaction using the DEG (diethylene glycol) as a nucleophile. The reaction system was catalyzed with sodium metasilicate or zinc acetate, which the proportions of time, temperature and amount of the catalyst were varied using the statistical planning Taguchi. The polyol made of PET virgin and recycled were analyzed by spectroscopy in the infrared (FITR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{13}C and ^1H) (NMR), differential scanning calorimetry (DSC), gel permeation chromatography (GPC), thermogravimetric analysis (TGA) and by hydroxyl number (IOH).

It was observed that compared the catalysts, there was a equivalence between the yield and the molar masses of products. The reaction condition that had the most favorable result were the following: temperature of 210°C , time of 5 hours, ratio PET: DEG 1: 3 and the proportions of catalysts of 3% (w/w). The polyol has been reproduced in large quantities and from it, the urethane materials were produced in the form of elastomers and adhesive.

In the second part of the project, the studies of the synthesis of elastomeric polyurethanes derived from the polyol mixtures polybutadiene hydroxylated liquid and recycled PET were performed (in the ratio of 80%: 20% and 50%: 50% PBLH:PET referring to the equivalent hydroxyls and toluene diisocyanate (TDI)). The elastomers were characterized thermally by TGA and DSC and mechanically by the tensile test. Among the results and comparing them with an elastomer made only of PBLH, the tensile test show that the Young's module was increased and as consequence, an increase of the stiffness was observed.

In the third part of the project, the recycled PET polyol was used in the production of adhesives, with compositions of 10, 20 and 30% free TDI with DEG or GLY (glycerin). The adhesive were poured onto the faces of the wood (*Pinus sp*) cut to size accordingly to the norm ASTM D 2339-98. The shear test indicated that the adhesive with less free TDI content (10%) were the ones that best adhere to wood.

Key-words: poly (ethylene terephthalate), chemical recycling, elastomers, adhesives, polyurethanes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema para a obtenção do PET, adaptado ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, (2009).	17
Figura 2. Equação química para reativação do silicato de sódio.	23
Figura 3. Mecanismo de reação empregando catalisador silicato de sódio, Adaptado (GUO et al., 2012)	24
Figura 4. Reação de obtenção de um poliuretano genérico.	25
Figura 5. Modelo de corpo de prova para ensaio mecânico do elastômero de PU, adaptado da norma ASTM D: 0638-9	39
Figura 6. Esquema de cortes dos corpos de prova adaptado da norma ASTM D 2339-98 (reaprovada em 2011)	40
Figura 7. Reação genérica de transesterificação do PET empregando DEG.	41
Figura 8. Cromatograma do polioli em (a) PET reciclado em (b) PET virgem, catalisados por metassilicato de sódio. Em (c) PET reciclado incolor e (d) PET virgem, catalisados por acetato de zinco.....	43
Figura 9. Análise fatorial para otimização do rendimento mássico do polioli de PET reciclado catalisado pelo acetato de zinco.	45
Figura 10. Espectro de infravermelho com transformada de Fourier: a) Espectro do DEG; b) Espectro do PET reciclado.	46
Figura 11. Espectro de IVTF do polioli de PET R.	47
Figura 12. Espectro de infravermelho das amostras de polioli de pet V e R.	48
Figura 13. Espectro de ¹ H do polioli de PET reciclado catalisado pelo metassilicato de sódio reação otimizada, em clorofórmio deuterado e TMS como padrão interno.	50
Figura 14. Espectro de ¹³ C do polioli de PET reciclado catalisado pelo metassilicato de sódio reação otimizada, solvente: clorofórmio deuterado e padrão interno TMS.....	51
Figura 15. Análise termogravimétrica das amostras de PET virgem e reciclado e dos polióis catalisados pelo metassilicato de sódio e acetato de zinco.....	52
Figura 16. Termograma das amostras de PET virgem e reciclado	53
Figura 17. Termograma da amostra de polioli de PET reciclado incolor x colorido	54
Figura 18. Obtenção do Pré polímero	55
Figura 19. Obtenção dos elastômeros de PU, em cima PU com DEG, embaixo PU formado com glicerina.....	56
Figura 20. Termograma da temperatura de transição vítrea do segmento flexível dos elastômeros.	58
Figura 21. Gráfico Tg do segmento flexível dos elastômeros de PU	59

Figura 22. Análise termogravimétrica dos elastômeros de poliuretanos.	60
Figura 23. Gráfico de colunas comparativo da primeira decomposição térmica.	61
Figura 24. Gráfico tensão máxima na ruptura dos elastômeros de poliuretano.	62
Figura 25. Gráfico do módulo de Young dos elastômeros.	63
Figura 26. Gráfico da porcentagem de expansão na quebra dos elastômeros.	64
Figura 27. Ensaio de cisalhamento para o adesivo em madeira 10% DEG, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s ⁻¹	66
Figura 28. Ensaio de cisalhamento para o adesivo em madeira 10% GLY, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s ⁻¹	67
Figura 29. Ensaio de cisalhamento para o adesivo em madeira 20% DEG, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s ⁻¹	67
Figura 30. Ensaio de cisalhamento para o adesivo em madeira 20% GLY, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s ⁻¹	68
Figura 31. Ensaio de cisalhamento para o adesivo em madeira 30% DEG, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s ⁻¹	68
Figura 32. Ensaio de cisalhamento para o adesivo em madeira 30% GLY, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s ⁻¹	69
Figura 33. Curvas de tensão x deformação, Branco 7% DEG.	80
Figura 34. Curvas de tensão x deformação, Branco 7% GLY.	80
Figura 35. Curvas de tensão x deformação, 20% PET 2% TDI DEG.	81
Figura 36. Curvas de tensão x deformação, 20% PET 2% TDI GLY.	81
Figura 37. Curvas de tensão x deformação, 20% PET 7% TDI GLY.	82
Figura 38. Curvas de tensão x deformação, 20% PET 7% TDI DEG.	82
Figura 39. Curvas de tensão x deformação, 50% PET 2% TDI DEG.	83
Figura 40. Curvas de tensão x deformação, 50% PET 2% TDI GLY.	83
Figura 41. Curvas de tensão x deformação, 50% PET 7% TDI DEG.	84
Figura 42. Curvas de tensão x deformação, 50% PET 7% TDI GLY.	84

LISTA DE ABREVIATURAS

Lista de abreviações

ALC- agente de ligação cruzada

ASTM- do inglês *American Society for Testing and Materials*

BHET- tereftalato de bis(2-hidroxietileno)

DEG- dietilenoglicol

DSC- do inglês *differential scanning calorimetry* “calorimetria exploratória diferencial”

EC- extensor de cadeia

EG- etileno glicol

FTIR - Espectro na região do infravermelho

GLY- 1,2,3-propanotriol, glicerina ou glicerol

GPC- cromatografia de permeação em gel

NCO- grupo isocianato

NCO/OH- razão isocianato e hidroxila

PBLH- polibutadieno líquido hidroxilados

PET- poli (tereftalato de etileno)

PET V- (PET virgem - *pellets*)

PET R – (PET reciclado – incolor ou colorido)

PP- pré-polímero

PU- poliuretano

RMN- ressonância magnética nuclear

TDI- Tolueno diisocianato

TGA- análise termogravimétrica

Tg- temperatura de transição vítrea

Tm- temperatura de fusão cristalina

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	16
Poli (tereftalato de etileno).....	16
Reciclagem química.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
Reciclagem química.....	18
Metassilicato de Sódio.....	23
Poliuretanos.....	25
Matérias primas para obtenção dos poliuretanos.....	25
Elastômeros.....	27
Adesivos.....	28
3. OBJETIVOS.....	30
3.1. Objetivo geral.....	30
3.2. Objetivos específicos.....	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1. Materiais.....	31
4.1.1. Reagentes.....	31
4.1.2. Equipamentos.....	32
4.2. Planejamento fatorial.....	33
4.2.1. Planejamento fatorial robusto de Taguchi.....	33
4.2.2. Aplicação do planejamento.....	33
4.3. Produção dos polióis de PET virgem e reciclado.....	33
4.3.1 Obtenção dos polióis utilizando PET virgem.....	33
4.3.2 Obtenção dos polióis utilizando PET reciclado (incolor).....	34
4.3.3 Obtenção dos polióis utilizando PET reciclado (colorido).....	34
4.4. Caracterização dos materiais.....	34
4.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	34
4.4.2. Ressonância magnética nuclear.....	35
4.4.3. Determinação da massa molar.....	35
4.4.4. Determinação do índice de hidroxila (norma ASTM D: 4274-99).....	35

4.4.5. Calorimetria exploratória diferencial	36
4.4.6. Análise termogravimetria	36
4.5. Síntese dos poliuretanos	36
4.5.1. Síntese de elastômeros de poliuretano	36
4.5.1.1. Obtenção do pré-polímero	37
4.5.1.2. Obtenção dos elastômeros	37
4.5.2. Síntese de adesivos de poliuretano	37
4.6. Caracterização dos adesivos e elastômeros de poliuretano.....	38
4.6.1. Calorimetria exploratória diferencial	38
4.6.2. Análise termogravimétrica	39
4.6.3. Ensaio mecânico dos adesivos e elastômeros de poliuretano	39
4.6.3.1. Ensaio mecânico de tração norma ASTM D 638-99.....	39
4.6.3.2. Ensaio mecânico de cisalhamento norma ASTM D 2339-98 (reaprovada em 2011)	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
CAPITULO 1. SÍNTESE DO POLIOL DE PET (Reciclado E Virgem).....	41
5.1. Polioli de PET virgem (V) e reciclado (R)	41
5.1.1. Caracterização dos Polióis sintetizados	42
5.1.1.1- Determinação da massa molecular por cromatografia por exclusão....	42
5.1.1.2. Dados estatísticos	44
5.1.1.2.1- Rendimento mássico do polioli	44
5.1.1.3 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	46
5.1.1.4. Análise de ressonância magnética nuclear (RMN) ¹ H e ¹³ C	49
5.1.1.5. Análise índice de hidroxila	52
5.1.1.6. Análise termogravimétrica	52
5.1.1.6.1. Análise termogravimétrica das amostras: PET virgem e reciclado e polióis obtidos.....	52
5.1.1.7. Calorimetria exploratória diferencial	53
5.1.1.8. Calorimetria exploratória diferencial das amostras: PET virgem e reciclado e polióis obtidos	53

CAPÍTULO 2. SÍNTESE DE ELASTOMEROS E ADESIVOS.....	55
5.2. Síntese de elastômeros de poliuretanos.....	55
5.2.1. Caracterização dos elastômeros sintetizados	58
5.2.1.1. Calorimetria exploratória diferencial	58
5.2.1.2. Análise termogravimétrica	59
5.2.1.3. Ensaio mecânico de tração	61
5.3. Síntese de adesivos de poliuretano.....	64
5.3.1. Síntese de adesivos com poliálcool derivado do PET reciclado e Tolueno diisocianato.....	64
5.3.2. Caracterização dos adesivos de poliuretano.....	65
5.3.2.1. Calorimetria exploratória diferencial	65
5.3.2.2. Ensaio mecânico de cisalhamento	65
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	70
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	72
ANEXO I.....	75
Cálculos dos reagentes para síntese dos elastômeros de poliuretano.	75
ANEXO II.....	78
Cálculos dos reagentes para síntese dos adesivos de poliuretano.....	78
ANEXO III.....	80
Curvas de tensão x deformação dos elastômeros de poliuretano.....	80

RECICLAGEM QUÍMICA DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO), ATRAVÉS DE ALCOÓLISE, PARA OBTENÇÃO E UTILIZAÇÃO DO POLIOL NA SÍNTESE DE POLIURETANAS

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas ambientais atuais que preocupa as nações e as autoridades de todo o planeta é a destinação dos resíduos sólidos urbanos devido aos grandes volumes ocupados por estes, além do crescente acúmulo de materiais no lixo com baixas taxas de degradabilidade, como os plásticos.

Desde o início da década de 80, vêm sendo desenvolvidas diversas técnicas de reciclagem com o objetivo de encontrar soluções para reaproveitar os materiais plásticos, de maneira a diminuir a quantidade de descartes sólidos. Em geral, o lixo brasileiro possui, em sua composição, cerca de 20% de plásticos sendo, os mais comuns, o polietileno de alta, de baixa densidade e de baixa densidade linear (PEAD, PEBD, PELBD), o polipropileno (PP), o poli(cloreto de vinila) (PVC), o poliestireno (PS) e o poli(tereftalato de etileno) (PET), sendo este último, o foco deste trabalho.

Poli (tereftalato de etileno)

O poli(tereftalato de etileno) é um dos polímeros industrialmente mais importantes, sendo o que mais se destaca na classe dos poliésteres. Foi obtido pela primeira vez em 1941 pelos químicos ingleses Whinfield e Dickson, mas só começou a ter aplicações industriais na década de 70. É utilizado, principalmente, para embalagens alimentícias, das quais, destaca-se seu uso como garrafa para o acondicionamento de bebidas carbonatadas, mas também é muito encontrado como fibras e filme fotográfico. Industrialmente é obtido pela reação de pré-polimerização (Figura 1), para obtenção do oligômero tereftalato de bis(2-hidroxietileno) (BHET), e pode ser obtido via duas rotas: a esterificação direta do ácido tereftálico com etileno glicol, ou transesterificação do éster tereftalato de dimetileno. Por fim o polímero é obtido via policondensação do BHET a 280°C para, assim, obter-se o PET, (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009)

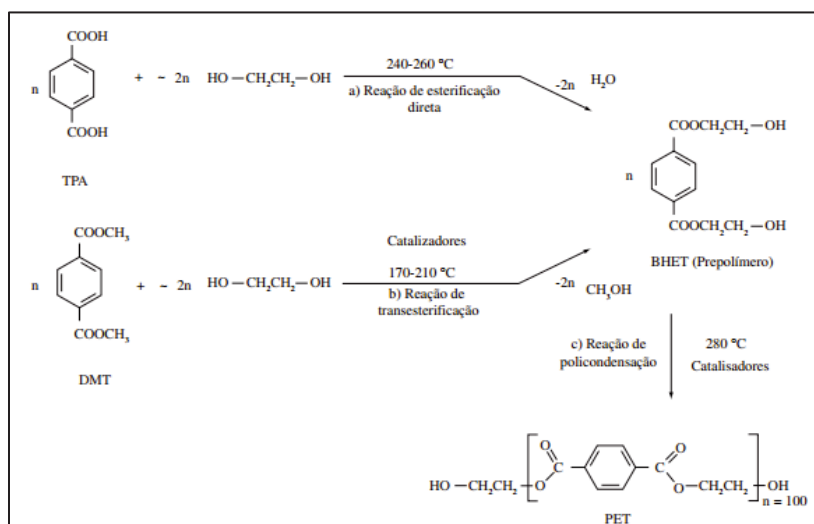


Figura 1. Esquema para a obtenção do PET, adaptado ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, (2009).

O PET é um polímero linear, ou seja, um termoplástico e pode passar por diversos reprocessamentos pois, quando submetido ao aquecimento sofre amolecimento e, após resfriado, volta às características físicas anteriores ao aquecimento. Possui boas propriedades óticas como transparência e brilho, além de leveza. Também possui ótimas propriedades mecânicas como rigidez, tenacidade e estabilidade dimensional e devido, a estas propriedades, é classificado como termoplástico de engenharia e pode ser utilizado em peças que exigem bom desempenho do material tais como engrenagens e peças da indústria eletrônica e automobilística.

O PET é utilizado extensivamente na produção em embalagens para alimentos e garrafas de bebidas carbonatadas, gerando conseqüentemente, uma quantidade de resíduo muito alta no ambiente YESIL,(2013). Das resinas termoplásticas mais produzidas no Brasil o PET ocupa o 5º lugar, sendo responsável por 10% do mercado com 450 mil toneladas por ano. Por outro lado, o custo de produção do PET é mais elevado quando comparado ao custo de plásticos “commodities”, como o polipropileno (PP) ou o polietileno (PE). Segundo a ABIPET, da quantidade de PET consumido no Brasil, 58,9% do total produzido foram reciclados em 2012, sendo que este índice vem crescendo ano a ano. Entre o material reciclado no Brasil, 84% são resultantes da reciclagem mecânica e apenas 16% são produtos da reciclagem química do PET.

Reciclagem química

Nos últimos anos a reciclagem química de polímeros vem ganhando espaço e vem sendo amplamente estudada, devido a possibilidade da obtenção de diversos produtos como gases, óleos, ceras e monômeros, a partir de vários materiais de natureza diferente. A reciclagem química também possibilita a eliminação de grande

parte dos resíduos de polímeros, fato este que implica na dissolução total dos plásticos utilizados e um novo processo de síntese, com um custo superior ao do material obtido diretamente do petróleo. Apesar do custo mais elevado o processo ocupa lugar intermediário entre a reciclagem mecânica e energética. É geralmente dividida em hidrogenação, pirólise e solvólise, sendo que esta última é ainda dividida em hidrólise, alcoólise, aminólise e alcoólise, em função do agente utilizado.

A alcoólise é uma das maneiras mais utilizadas para a reciclagem química de polímeros, e tem sido amplamente aplicada ao PET, pela possibilidade da obtenção de produtos com diferentes massas molares e propriedades físicas, pela simples modificação de condições reacionais como temperatura, quantidade e natureza do glicol, presença ou não do glicol e tipo de catalisador e pressão. A alcoólise de poliésteres também é conhecida como transesterificação dos grupos ésteres por compostos hidroxilados, reação esta que causa a redução da massa molar do polímero. Os produtos obtidos possuem hidroxilas terminais e podem ser utilizados para diversos fins, como a síntese do próprio PET, de poliésteres insaturados ou como polióis-poliésteres na formulação de poliuretanos.

Baseado nisso, este projeto de pesquisa, consistiu em empregar o PET reciclado, num processo de reciclagem química utilizando, dietileno glicol e dois tipos de catalisador: acetato de zinco e o metassilicato de sódio. O uso deste último, para este fim, não tem sido relatado na literatura. O processo tornará possível a obtenção de polióis, os quais serão utilizados na síntese de adesivos e elastômeros de poliuretano.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Reciclagem química

Os processos de reciclagem aplicados aos polímeros (pré e reciclados) são divididos em quatro tipos: primário, secundário, terciário e quaternário. As reciclagens primária e secundária são conhecidas como reciclagem mecânica. A terciária é conhecida como reciclagem química e a quaternária como reciclagem energética (ROMÃO, SPINACÉ e PAOLI, 2009). Estes processos serão abordados de forma simplificada a seguir:

Reciclagem mecânica: Reprocessamento do material transformando-o em *pellets* e, posteriormente, em novos produtos. É um tipo de reciclagem barata, mas possui a desvantagem de que, a cada reprocessamento, o material pode perder até propriedades mecânicas.

Reciclagem energética: Acontece pela a queima desses resíduos e a recuperação de energia na forma de calor, vapor e elétrica.

Reciclagem química: Consiste na despolimerização dos plásticos, e permite a obtenção de novos produtos ou a obtenção dos monômeros de partida do plástico original. Possui custos mais altos que a reciclagem mecânica, mas com a obtenção de produtos com maior valor agregado.

A reciclagem química do PET é alvo de diversos estudos nos últimos anos, dentre elas a alcoólise vem sendo amplamente estudada devido à possibilidade de utilizar diversos tipos de álcoois que possibilitam a obtenção de novos materiais com características distintas.

Um estudo sobre a alcoólise do PET, com etileno glicol (EG), para obtenção do monômero tereftalato de bis-hidroxietila (BHET) foi feito por LÓPEZ-FONSECA *et al.*, (2010), no qual foi variado o sistema catalítico. Os autores utilizaram acetato de zinco, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, sulfato de sódio e sulfato de potássio. Também foi feita a variação das condições reacionais (razão molar do PET: catalisador, razão EG: PET, temperatura e tempo de reação). Um estudo preliminar foi realizado com catalisador acetato de zinco, sendo obtido um rendimento de 70% de BHET, nas condições de 1 hora de reação, na temperatura de 196°C, e razão molar de PET:catalisador entre a faixa de 245:1-100:1, EG:PET de 5,7:1. Os autores repetiram as condições para os catalisadores alternativos, e concluíram que nenhum deles foi mais ativo do que o acetato de zinco. Porém o carbonato de sódio apresentou um rendimento de 50% mostrando-se como possível catalisador, que possui baixo impacto ambiental e pode ser empregado no processo de alcoólise para substituição do acetato de zinco.

Saravari, (2011) *et al.*, fez um estudo onde utilizando garrafas de PET pós-consumo, foi realizada a despolimerização com propileno glicol numa proporção em peso entre o PET e glicol de 37,5: 62,5 com energia sob micro-ondas a potência de irradiação de 600 watts, utilizando com o catalisador p acetato de zinco como um catalisador. Os valores de índice de hidroxila dos produtos obtidos foram de 253 mg de KOH/g e análises de GPC indicaram que o peso molecular médio das amostras foram de 2.265 g;mol-1. Esse produto foi então utilizado em uma reação com o óleo de linhaça, diisocianato de tolueno (TDI) para obtenção de um óleo uretânico com proporção de hidroxila e isocianato de 1:0,8 usando o metanol como agente de bloqueio. O óleo obtido tinha coloração amarelada e com baixa viscosidade. O óleo foi então caracterizado por GPC e as suas propriedades foram comparadas com o óleo uretânico comercial. Foram feitos filmes com os óleos produzidos a partir do PET, e foi observado que eles possuem boa dureza, excelente flexibilidade e adesão, assim como boa resistência ao impacto, indicando que o uso de PET pode ser possível.

Cakic *et al.* (2014) estudou a glicólise do poli (tereftalato de etileno) (PET descartáveis) usando diferentes relações molares de poli (etileno-glicol) (PEG400), que foram utilizados para produzir polióis de poliéster com óleo de rícino pelo processo de transesterificação. O adesivo de poliuretano à base d'água foi sintetizado a partir destes polióis com diisocianato de isoforona, ácido dimetilolpropiónico e hexametoximetil melamina como agente de ligação cruzada pelo processo convencional de pré-polímero. Os autores concluíram que os adesivos de PU apresentara uma performance muito boa que foi influenciada pela relação molar do PET/PEG400 glicolizado, e por sua vez com a relação com o óleo de rícino transesterificado cujos impactos nas propriedades térmicas e mecânicas será melhor estudada futuramente.

Em um outro estudo, foi otimizado o processo de alcoólise do PET catalisado por carbonato de sódio DUQUE-INGUNZA *et al.*, (2013). Para isto foi avaliada a possibilidade de reprocessar os oligômeros e resíduos final da reação de alcoólise e também determinar a quantidade mínima de água utilizada na purificação do BHET, além de estudar a viabilidade de reutilizar o etileno glicol separando da mistura EG/água/catalisador por destilação, foi realizada também, uma análise semiquantitativa da presença de catalisador dissolvido, no processo da reutilização do etileno glicol e por fim análise de resíduos complexos de PET (presença de corantes nas amostras). Segundo os autores na reutilização do resíduo da alcoólise foi possível obter 80% de rendimento com adições de 10% de resíduo à nova reação. Para a etapa de cristalização e purificação, chegou-se à conclusão que a razão H₂O:BHET de 6,7 mL.g⁻¹ foi a melhor. Este fato foi devido a elevada solubilidade do EG e do dietileno glicol em água. A reciclagem do EG foi possível e, após várias reutilizações foi concluído que o rendimento global foi de 80%. Foi avaliado a quantidade de catalisador presente no EG ao fim da reação, e foi determinado que o EG possui ao final do processo cerca de 73% do catalisador em massa. Para finalizar o estudo o autor realizou a alcoólise em resíduos complexos de PET, que contém corantes, e o autor demonstrou que mesmo com pigmentos adicionados, o rendimento não diminuiu, porém o pigmento permaneceu no produto final, necessitando, portanto, de mais um processo de tratamento para a remoção dos pigmentos.

Nos estudos de CHAUDHARY *et al.*, (2013), foi realizada a alcoólise do PET por micro-ondas, foi utilizado diversos tipos de álcoois, dentre eles o etileno glicol, poli etileno glicol (PEG 200, 600, 1000, 1500), com o objetivo de se obter polióis para síntese de espumas de poliuretano. Os autores citam que o processo em microondas gerou excelentes resultados, em menor tempo de reação, em relação ao método de aquecimento, sendo obtidos resultados em 30 minutos. O procedimento utilizado foi

realizado em duas etapas sendo a primeira a alcoólise do PET, resultando em baixo rendimento de BHET. Porém ao se reprocessar os resíduos de oligômeros se obtém uma taxa de conversão maior 90% para BHET. Foi analisado a alcoólise de álcoois de maior massa molar e foi notado uma diminuição na reatividade em relação ao EG com o PET. Logo conforme se aumenta a massa molecular do álcool, devem aumentar a razão molar a fim de se obter um maior rendimento. A etapa de espuma de poliuretano foi realizada empregando os polióis de PEG 200 a 1500, e o diisocianato MDI, 3% de glicerina, silicone, água e catalisador de estanho.

Em outro trabalho, foi feita a reciclagem química do PET pela alcoólise empregando dietileno glicol. Posteriormente o produto obtido foi utilizado para síntese de metacrilato, obtendo um produto oligo-éster dimetacrilato de PET glicolizado, e foi utilizado na polimerização do produto com iniciador peróxido de benzoíla (KARAYANNIDIS *et al.*, 2006). Para a obtenção dos produtos de alcoólise, foi utilizada uma razão molar baixa (DEG/PET =1,02) para ser obtido produto de alta massa molar. O produto foi analisado por GPC e mostrou a formação de 3 produtos com massas molares distintos, M_n 342, 534 e 726 g.mol⁻¹. A massa molar também foi avaliada pelo método de índice de hidroxila sendo obtida uma massa molecular média de 572 g/mol.

Um estudo sobre a alcoólise do PET com diferentes glicóis foi realizado por PARDAL e TERSAC, (2006a). Neste estudo foi avaliada a reatividade de diferentes glicóis como o dipropileno glicol (DPG), o dietileno glicol (DEG) e o glicerol (GLI) e das misturas dois a dois entres estes três glicóis. As reações foram conduzidas em duas condições: catalisadas com n-butóxido de titânio 4 (TBT), a 190°C e não catalisadas a 220°C.

Os resultados mostraram que, para os glicóis puros a ordem de reatividade foram:

Reações sem catálise: DEG >> GLI >> DPG;

Reações catalisadas: DEG > DPG >> GLI.

E para as misturas:

Reações não catalisadas: DEG + GLI > DEG + DPG > DPG + GLI;

Reações catalisadas: DEG + DPG > DEG + GLI > DPG + GLI.

Como conclusão principal os autores citaram que a reatividade dos álcoois ou das misturas tem como principais influências as propriedades físico-químicas dos reagentes, tais como a habilidade dos gliceróis em solvatar os poliésteres sólidos e a polaridade da mistura reacional.

Os mesmos autores PARDAL e TERSAC, (2006b) continuaram os estudos somente com a avaliação da alcoólise do PET com o DEG. Como primeira parte dos estudos fizeram a avaliação durante as fases líquida e sólida durante o processamento da reação, avaliando a cinética da reação de alcoólise sem catalisador. Os resultados e a análise pelos autores os permitiu concluir que o PET foi despolimerizado pelo inchamento da fase sólida, inicialmente com a alcoólise das ligações amorfas interlamelares e, posteriormente, com a alcoólise da fase sólida cristalina do poliéster. As modificações químicas geram uma grande tensão interna no polímero, causando rachaduras, delaminação e desintegração mecânica. Após estes acontecimentos, a transferência para a fase líquida foi fortemente acelerada, e a solvólise de despolimerização continuou na fase líquida até o equilíbrio ser atingido.

Também foi avaliada a influência da temperatura, da catálise e da morfologia do PET na cinética da reação de alcoólise deste com DEG PARDAL e TERSAC, (2007). Os resultados mostraram, que as influências principais na reação são a temperatura e a presença de catalisador n-butóxido de titânio 4 (TBT). Os estudos mostraram que em uma temperatura crítica entre 210 – 220°C, ocorre uma melhor difusão do DEG no PET, permitindo reações mais rápidas, além de que o tempo de dissolução do PET no DEG é consideravelmente mais curto se os dois forem misturados para reagir já com a temperatura de reação em 220°C. A avaliação da presença do catalisador (TBT) mostrou que a reação deve ser conduzida a 190°C, pois acima deste valor os tempos de reação são muito curtos e, ainda, foi possível avaliar que o catalisador tem um efeito rápido na fase líquida. Assim, quando se deseja um controle cinético da reação, é melhor utilizar um catalisador que tenha efeito sobre a fase sólida da reação.

No trabalho publicado por PATEL, PATEL e SINHA, (2005) foi relatada a síntese de um novo glicol para este ser utilizado na alcoólise do PET. O glicol foi sintetizado pela união entre duas unidades de mero da celulose com etileno glicol. Com este produto foram sintetizados três oligoésteres contendo 5, 15 e 25% (m/m) de PET, e estes foram reagidos, então, com ácidos graxos de coco. Os produtos obtidos foram classificados como polióis – poliésteres e foram utilizados na síntese de filmes de poliuretano. A avaliação destes filmes mostrou que, quanto maior a quantidade de PET no poliól, menores são os valores de resistência ao impacto dos filmes. O estudo demonstrou também que, quanto maior a relação NCO/OH, pior a resistência ao impacto dos PU's.

Diversos tipos de catalisadores podem ser empregados nas reações de transesterificação ou na reciclagem química do PET, dentre eles o mais comum é acetato de zinco devido a seus resultados positivos

Metassilicato de Sódio

Metassilicato de sódio pertence à família dos silicatos, é um composto de fórmula geral Na_2SiO_3 , é empregado na indústria de cimentos e refratários, indústria têxtil, no tratamento de água, como detergentes, também é bastante estudado no setor ciências biológicas como conservante alimentício no controle de patógenos DEGEER et al., (2016), ou como revestimento em próteses de titânio STOJADINOVIC et al., (2013). Também é estudado na física como agente na dopagem de cristais di-hidrogenofosfato de amônio ANIS et al., (2016).

O seu estudo como catalisador em reações químicas vem sendo estudado nos últimos anos.

No estudo de Guo, et al (2010), foi investigado o uso de silicato de sódio calcinado como um novo catalisador básico sólido na transesterificação do óleo de soja com metanol. O silicato de sódio calcinado foi caracterizado por TGA, DRX, MEV, BET, e FTIR. A transesterificação do óleo de soja para o biodiesel foi catalisado com um rendimento de quase 100% sob as seguintes condições: o silicato de sódio de 3,0% (m/m), uma razão molar de metanol : óleo de 7,5:1, tempo de reação de 60 min, temperatura de reação de 60 ° C, e velocidade de agitação de 250 rpm. O óleo contendo 4,0 % de água também pode ser transesterificado, utilizando este catalisador. O catalisador pode ser reutilizado durante pelo menos 5 ciclos sem perda de atividade de acordo com a seguinte equação química (Figura 2)

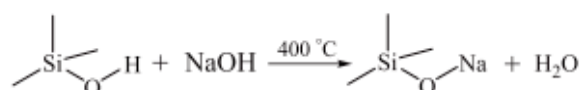


Figura 2. Equação química para reativação do silicato de sódio.

Em um estudo seguinte de (GUO et al., 2012), sólidos de silicato de sódio calcinado (CSS) foram usados com sucesso para produzir biodiesel a partir de óleo vegetal. Neste trabalho, os testes de estabilidade confirmaram que algumas espécies básicas ativas foram lixiviadas em metanol a partir de CSS. Análises de IVTF e de densidade foram utilizados para deduzir o mecanismo de reações de transesterificação catalisada com CSS. Isto confirmou que espécies ativas alcalinas foram formadas a partir da troca iônica entre CSS e CH_3OH . CSS desativado pode ser reutilizado por regenerar os sítios ativos através de um método simples citado no trabalho anterior dos autores. Com base no mecanismo proposto pelos autores, foi feita adaptação do mecanismo alterando a estrutura e o álcool empregado para contextualizar com o trabalho proposto, a Figura 3 apresenta o mecanismo adaptado.

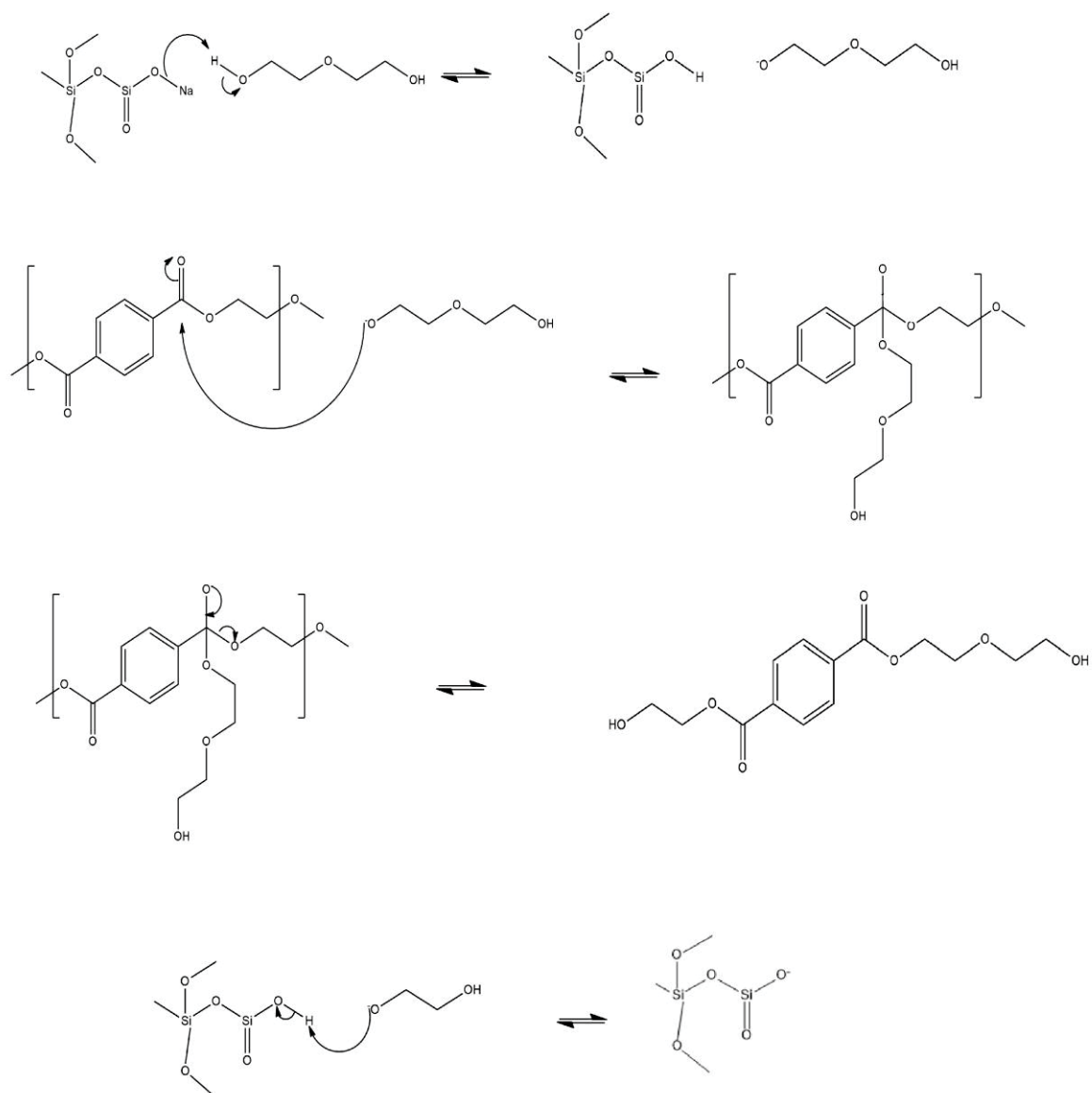


Figura 3. Mecanismo de reação empregando catalisador silicato de sódio, Adaptado (GUO et al., 2012)

Rodríguez (2008) estudou o metassilicato na preparação do mesmo com dois métodos diferentes: reação em estado sólido e por precipitação. As amostras obtidas de metassilicato foram analisadas por difração de raio X, microscopia eletrônica de varrimento, adsorção de N₂ e análise termogravimétrica. As análises térmicas mostraram que o metassilicato tem a capacidade de absorver pequenas quantidades de CO₂ entre a temperatura ambiente e 130 °C. Modelando a superfície da reação e a difusão de sódio, as energias de ativação para estes dois processos foram estimadas como sendo 17482 J / mol e 23968 J / mol, respectivamente. Finalmente, o efeito do tamanho de partícula, na absorção de CO₂, verificou-se ser muito importante. As

quantidades de CO₂ absorvido aumentaram três vezes, quando o tamanho de partícula diminuída e conseqüentemente, a área de superfície aumentada.

São vários os trabalhos sobre o uso de polióis, à base de PET reciclado, para a obtenção de PU's. Considerando a importância desta classe de polímeros, uma abordagem simplificada é discutida abaixo.

Poliuretanos

Os poliuretanos são polímeros industrialmente importantes, devido à possibilidade de grande variação de seus grupos constitutivos e da possibilidade de sua polimerização ser controlada pela formação de intermediários estáveis (pré-polímeros). São encontrados principalmente na forma de espumas (rígida e flexível), elastômeros, tintas, revestimentos, adesivos, fibras selantes e impermeabilizantes VILAR, (2004). Os primeiros poliuretanos foram desenvolvidos por Otto Bayer, em 1937 PIGOTT, (1969), e são denominados desta maneira considerando que sua ligação característica é a uretânica, formada por uma reação de poliadição entre um polioli (di ou polifuncional) e um diisocianato (Figura 4).

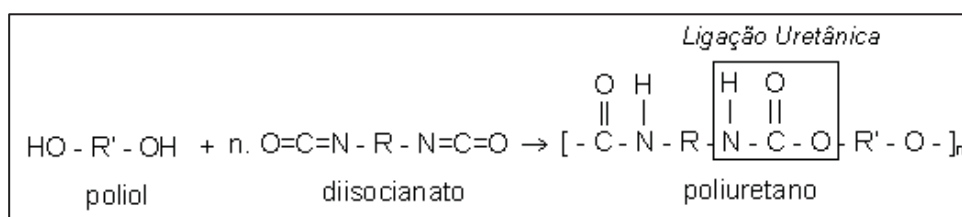


Figura 4. Reação de obtenção de um poliuretano genérico.

A ligação uretânica é a presente em maior quantidade ao longo da cadeia do polímero, não interessando do que é constituído o restante. Assim, a cadeia pode conter grupamentos aromáticos, alifáticos, amida, uréia, éteres, ésteres, hidrocarbonetos, dentre outros. A quantidade, intensidade e os tipos de grupamentos presentes na cadeia do PU dependem dos monômeros utilizados e da funcionalidade destes. No que diz respeito às aplicações e propriedades a escolha dos reagentes é fundamental, além da técnica de polimerização empregada.

Matérias primas para obtenção dos poliuretanos

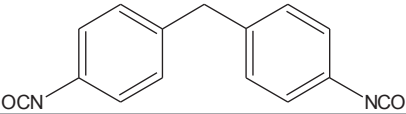
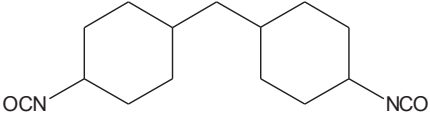
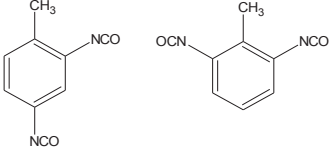
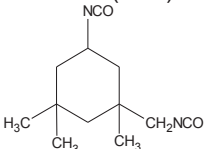
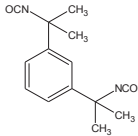
Na preparação de PU's podem ser empregadas várias materias primas, sendo as principais os isocianato, os polióis e os extensores de cadeia ou agentes de ligação cruzada, os quais serão abordadas a seguir.

Isocianatos

Possuem formula geral R –(N=C=O)_n, sendo que R pode ser um grupo alifático ou aromático e n é a funcionalidade, ou seja, pontos reativos pelos quais a cadeia

polimérica aumenta, e deve ser igual ou maior do que 2. Na Tabela 1 estão representados alguns isocianatos mais empregados na preparação de poliuretanos, segundo (WIRPSZA, 1993).

Tabela 1. Representação dos isocianatos alifáticos e aromáticos comerciais utilizados na produção de poliuretanos.

<i>Isocianatos Alifáticos/ Cíclicos</i>	<i>Isocianatos Aromáticos</i>
Diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI) $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$	Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) 
Diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano (HMDI) 	Mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 Diisocianato de toliileno 80:20 (TDI) 
Diisocianato de isoforona (IPDI) 	Diisocianato de <i>p</i> -tetrametilxileno (TMXDI) 

Polióis

Na nomenclatura específica de PU's, polióis são considerados oligômeros (polímeros de baixa massa molar) com terminações hidroxila VILAR, (2004). Possuem funcionalidade maior ou igual a dois e são geralmente classificados em três classes que representam o grupamento característico presente na cadeia principal: poliál – hidrocarboneto; poliál – poliéter e poliál – poliéster e polióis hidrocarbônicos, que são de natureza petroquímica e polióis derivados de óleos vegetais.

São compostos oligoméricos ou não, di ou poli hidroxilados que, ao lado dos isocianatos, são os componentes essenciais para a formulação dos poliuretanos. As características mais relevantes destes compostos são a funcionalidade e a massa molar. A funcionalidade pode variar de 1,8 a 12 e a massa molar pode variar entre 200 e 100.000 e a natureza do poliál, dependendo da aplicação. Chattopadhyay; Raju (2007) e Vilar (2004) e Wirpsza (1993).

Polióis Poliéteres: são obtidos a partir da polimerização de óxidos de propileno, etileno, butadieno. Exemplo: poli (óxido de etileno) glicol (POE) ou poli (etilenoglicol) (PEG) e no poli (óxido de propileno) glicol (POP) ou poli (propilenoglicol) (PPG).

Polióis Poliésteres: são obtidos a partir da policondensação entre um diácido e um diálcool, em excesso. Exemplo: Poli (tereftalato de etilenoglicol).

Polióis hidrocarbônicos: obtidos a partir da polimerização radicalar de um hidrocarboneto em meio alcoólico. Exemplo: polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH).

Polióis derivados de óleos vegetais: uma nova categoria de polióis surgiu nas últimas décadas, com base em óleos vegetais provenientes de fontes renováveis. Os óleos mais estudados e utilizados são oriundos de plantas que produzem óleos comestíveis, tais como, milho, canola, soja ou não comestíveis como o óleo de rícino (Yeganeh, Mehdizadeh, 2004)

Extensores de cadeia ou agentes de ligação cruzada

Na reação de obtenção de um poliuretano, uma quantidade determinada do polioliol é colocado no sistema para reagir com o isocianato em excesso, o qual é calculado em uma determinada porcentagem (m/m), em relação ao polioliol. Para a extensão da cadeia, ocorre a adição de um álcool (também pode ser utilizada amina) de baixa massa molar, que vai reagir com o isocianato em excesso. Se este álcool possui funcionalidade (f) igual a 2, o diol é chamado de extensor de cadeia e são obtidos PU's lineares. Se f for maior ou igual a 3, é chamado de agente de ligação cruzada, pois causa a reticulação da cadeia do PU.

Emprego dos PU's

Conforme já foi mencionado, os poliuretanos podem ser empregados, para vários fins. Considerando que, a proposta neste projeto de pesquisa consiste na produção de adesivos e elastômeros, abaixo serão explicitados apenas estas aplicações.

Elastômeros

Os elastômeros são também denominados de poliuretanos segmentados, denominação que representa, estruturalmente, o PU como sendo segmentado ou dividido em pedaços. Ou seja, possui segmentos rígidos e flexíveis que, proporcionam, ao mesmo tempo, rigidez e elasticidade necessárias ao material obtido. Como citado por Pigott (PIGOTT, 1969) os blocos rígidos são constituídos pelos isocianatos reagidos com os extensores. Isto significa que quanto maior a quantidade de isocianato em excesso maior será o teor de segmentos rígidos e maior a rigidez do PU. Os blocos flexíveis são constituídos pelo polioliol, que possui massa molar elevada, em relação aos blocos rígidos. Os segmentos rígidos e flexíveis dos PU's alternam-se interfaciados pela ligação uretânica.

Os elastômeros podem ser divididos em dois blocos quanto à distribuição de sua cadeia: Os elastômeros são resultantes do polímero sintetizado com ligações cruzadas pela utilização de polióis ou extensores com funcionalidade maior do que 2, e os termoplásticos são os polímeros que possuem cadeia linear, devido à utilização de reagentes bifuncionais.

Phetphaisit *et al.* (2012) em seu estudo obteve adesivos de elastômero de poliéster de poliuretano que foram preparadas a partir da borracha natural líquida hidroxilada e poli (tereftalato de etileno) modificado com MDI polimérico. Foi estudada o efeito da quantidade de grupos hidroxila na borracha modificada, tipos de PET modificado, e proporções de NCO / OH a adesão madeira-a-madeira e a força de cisalhamento. A resistência química e a resistência dos adesivos PU também foram analisados pelo ensaio de cisalhamento. Os autores otimizaram as proporções o que resultou na maior resistência química e ao cisalhamento do adesivo na madeira.

Fornasieri *et al.* (2010) sintetizaram poliuretano com compósitos de madeira, polioliol de PET e polióis comerciais. A madeira foi quimicamente modificada (maceração com ácido peracético) para proporcionar adesão à fase. Os compósitos foram preparados com proporções de resíduos de madeira maceradas (0-25% m / m) e quantidades fixas de polióis e diisocianato de tolueno (TDI). A análise FTIR e SEM indicaram adesão da madeira com a matriz de polímero. A transferência de carga da matriz para a fase dispersa foi confirmada pelo módulo de Young em relação a tração dos. Os autores concluíram que não houve nenhuma melhora significativa na estabilidade térmica dos compósitos.

Valero *et al.*, (2010) sintetizaram elastômeros a partir da suspensão de óleo de rícino com amido de mandioca acilado. Os elastômeros obtidos apresentaram alta dureza, alta tensão na ruptura e baixo alongamento na ruptura.

Adesivos

Adesivos de forma geral, são usados para unir substratos como madeira ou vidro, sem a necessidade de perfura-los, evitando a distorção térmica resultante dos processos de união em temperaturas elevadas. Os adesivos de PU podem ser classificados por quatro maneiras: pelo veículo (solvente orgânico ou água), pela natureza da cura (termoplástico ou termorrígido), pelo número de partes componentes e pela forma do adesivo (filme ou pó) (DELPECH e COUTINHO, 1999). Os adesivos de poliuretanos são divididos em dois tipos de sistemas: monocomponente e bicomponente.

Adesivos monocomponentes

Os adesivos de poliuretano estão na forma de pré-polímero. Usualmente são sintetizados com excesso de isocianato ($\text{NCO}_{\text{livre}}$) e a polimerização é conduzida em solução. O processo de cura completa se dá com a umidade do ar. São facilmente aplicados e não necessitam de mistura previa, contudo, são dependentes da umidade relativa do ambiente e possuem curto prazo de estocagem.

Adesivos bicomponentes

Consistem em adesivos de poliuretano onde os componentes estão separados. Em um tubo, é colocado o polioli e em outro, o isocianato. Eles são misturados somente no momento da aplicação, de maneira similar à usada para as resinas epóxi ALBINO, MORI E MENDES (2010 a). Este tipo de adesivo tem a vantagem da ausência de solvente ALBINO, MORI E MENDES (2010 b).

Tabela 2. Classificação de adesivos de poliuretano

<i>Forma</i>	<i>Monocomponente</i>	<i>Bicomponente</i>
	<i>Líquida</i>	
À base de solvente organico	Termoplástico ou termorrígido	Termorrígido
Sem solvente	Termorrígido	Termorrígido
À base de água	Termoplástico ou termorrígido	Termorrígido
	<i>Sólida</i>	
Estado fundido	Termoplástico	-
Estado fundido relativo	Termorrígido	-
Pó	Termoplástico ou termorrígido	-

Segundo Marra (1992), os principais conceitos de uma ligação adesiva são: adesivo, adesão e aderentes. Adesão é o fenômeno interfacial ou a energia de separação de dois substratos, enquanto adesivo é o material que promove a união entre os mesmos. E os aderentes são os materiais sólidos ligados ao adesivo. Podem ser chamados também de substratos. Os mecanismos envolvidos no processo de adesão podem ser explicados pelas teorias mecânicas, difusão de polímeros e adesão química.

VALERO, (2013) sintetizou adesivos de PU a partir de óleo de rícino modificado por reação de transesterificação empregando pentaeritritol e posterior reação com amido de milho modificado por glicosilação em etilenoglicol. Os adesivos de PU obtidos foram aplicados em substratos de madeira e aço e apresentaram melhores propriedades mecânicas e térmicas em comparação com os adesivos do óleo de rícino sem modificação. Os adesivos com maior teor de glicosídeo na formulação

apresentaram melhores propriedades mecânicas e de adesão e os ensaios de adesão mostraram que a aderência dos adesivos em madeira foi menor que a coesão dos adesivos ao substrato de aço.

Um outro estudo sobre adesivos, estuda as interações do polímero. Mishra *et al.* (2012), fizeram a síntese de adesivos de poliuretanos ramificados de ureia e imida variando a razão NCO/OH = 1,2: 1e 1,4:1. Foi avaliado os efeitos dos extensores de cadeia no polímero obtido. Foi observado que os extensores de cadeia usados conferem aos polímeros propriedades químicas distintas devido a diferentes interações como interação de hidrogênio que influenciam na velocidade da cura. Também, o aumento no teor da razão NCO/OH aumenta também as interações de hidrogênio intercadeias na matriz polimérica. A maior razão NCO/OH afeta diretamente na hidrofobicidade dos adesivos curados.

MISHRA et al. (2010) desenvolveram adesivos poliuretânicos utilizando celulose de rejeitos papaleiros e óleos vegetais como os de soja e de rícino. Os adesivos preparados a partir de polióis com maiores índices de hidroxila resultaram nas melhores propriedades adesivas, comparando as propriedades dos materiais entre si e, ainda, com um adesivo comercial.

Os polióis obtidos a partir da alcoólise do PET com DEG, serão empregados na síntese de adesivos e elastômeros de poliuretana.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Promover a reciclagem química do poli(tereftalato de etileno) (PET) virgem e reciclado, com dietileno glicol (DEG), para obtenção e posterior utilização do polioli-poliéster obtido na síntese de elastômeros e adesivos de poliuretanas (PU).

3.2. Objetivos específicos

- Avaliar as condições de reação da reciclagem química do PET virgem para obtenção de polióis com diferentes massas molares.
- Avaliar as condições de reação da reciclagem química do PET reciclado para obtenção de polióis com diferentes massas molares
- Avaliar o sistema catalítico, empregando catálise com acetato de zinco dihidratado e/ou com metassilicato de sódio.
- Caracterização qualitativa e quantitativa dos polióis obtidos.
- Sintetizar adesivos de poliuretano à base do polioli de PET reciclado.
- Caracterizar as propriedades térmicas e mecânicas dos adesivos de poliuretano à base de polioli de PET reciclado.

- Sintetizar elastômeros de poliuretano à base do polioli de PET reciclado.
- Caracterizar as propriedades térmicas e mecânicas dos elastômeros de poliuretano à base de pólio de PET reciclado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Reagentes

Os principais reagentes químicos empregados no desenvolvimento deste trabalho estão abaixo relacionados:

Acetato de zinco diidratado, MM = 219,50 g.mol⁻¹, Ponto de fusão: 237°C, Procedência: Merck, Grau de Pureza: 98%. Tratamento: utilizado como recebido.

Acetona P.A, MM = 58,08 g.mol⁻¹, Ponto de ebulição: 55°C, Procedência: Biotec, Grau de pureza: 99,5%, Tratamento: utilizado como recebido.

Anidrido ftálico, MM = 148,12 g.mol⁻¹, Procedência: Vetec. Tratamento: Utilizado como recebido.

Biftalato de potássio, MM = 204,22 g.mol⁻¹. Procedência: Synth. Grau de pureza 99%. Tratamento: utilizado como recebido.

Cloreto de cálcio diidratado P.A., MM = 197,01 g.mol⁻¹. Procedência: Vetec. Tratamento: Utilizado como recebido.

Dietileno glicol, MM = 106,12 g.mol⁻¹, d = 1,1197 g.mL⁻¹, Ponto de ebulição: 245°C, Procedência: Synth, Grau de pureza: 99,9%. Tratamento: utilizado como recebido.

Glicerina P.A., MM = 92,09 g.mol⁻¹, procedência Synth, grau de pureza 99,5%. Tratamento: utilizado como recebido.

Hidróxido de sódio P.A. MM = 40,0 g.mol⁻¹. Procedência: NEON. Grau de pureza 99%. Tratamento: Utilizado como recebido.

Nitrogênio gasoso: Procedência: White Martins.

Metassilicato de sódio, MM = 122,06 g.mol⁻¹, Ponto de fusão: 1090°C, Tratamento: utilizado como recebido.

Metil-etil-cetona, MM= 72,0 g.mol⁻¹, Ponto de fusão: 79,6°C, Tratamento: utilizado como recebido.

Poli butadieno líquido hidroxilado (PBLH), MM = desconhecida. Tratamento: Seco em rota evaporador por 2 horas a 80°C sob pressão reduzida.

Poli(tereftalato de etileno) (PET) *pellets*, MM desconhecida ($MM_{\text{mero}} = 194,0 \text{ g.mol}^{-1}$). Procedência: Rodhia Ster; Grau de pureza: desconhecido. Tratamento: utilizado como recebido.

Poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclado, MM desconhecida ($MM_{\text{mero}} = 194,0 \text{ g.mol}^{-1}$). Procedência: embalagens de refrigerante, água e chá descartados em lixo doméstico. As embalagens foram lavadas com água destilada, secas e cortadas manualmente em quadrados de aproximadamente 5mm X 5mm.

Pinus Sp proveniente de florestas plantadas localizadas na região de Jaguariaiva - PR e que possuem o selo FSC (Forest Stewardship Council).

Sulfato de sódio anidro P.A, MM = 142,04 g.mol^{-1} , Ponto de fusão: 884°C, procedência: Vetec, Grau de pureza: 99,0%, Tratamento: utilizado como recebido.

2,4 Tolueno diisocianato 80%, MM = 174,16 g.mol^{-1} , Procedência: Aldrich chemistry. Tratamento: utilizado como recebido.

4.1.2. Equipamentos

Analisador térmico: Calorimetria exploratória diferencial (DSC) – Netzsch, modelo DSC 200F3 MAIA.

Analisador termogravimétrico: Mettler Toledo TGA/SDTA851.

Cromatógrafo- Waters in-line degasser AF, Waters 1515 Isocratic HPLC pump, Waters 2487 Dual λ absorbance Detector, Waters 2414 refractive index detector. Coluna TSK e Stryragel 100 acopladas em série;

Espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier: Biorad, modelo Excalibur Series.

Espectrômetro de ressonância magnética nuclear RMN: Bruker, 200MHz e 400MHz.

Máquina de ensaio universal INSTRON modelo 4467 com célula de carga de 1 KgF e 5 KgF.

Agitador mecânico Fisaton, Modelo: 713.

Balança analítica digital: Micronal, modelo B600.

Evaporador rotatório: EL/30 Büchi.

Manta de aquecimento, Fisaton, Modelo 102.

Placa de aquecimento e agitação magnética, Fisaton.

Estufa de aquecimento.

Aparelhagem comum de laboratório.

4.2. Planejamento fatorial

4.2.1. Planejamento fatorial robusto de Taguchi

A metodologia proposta por Genechi Taguchi, tem por objetivo produtos ou processos robustos que atenda a uma qualidade exigida. Sua principal vantagem é diminuir o número necessário de experimentos empregando mais fatores e níveis. Este planejamento exige um conhecimento básico do processo empregado, ou seja, seu objetivo não visa iniciar um estudo e sim otimiza-lo, demonstrando quais os fatores e seus respectivos níveis de maiores impactos no processo.

4.2.2. Aplicação do planejamento

Para a realização da reação do PET com DEG foi empregado o planejamento fatorial robusto de Taguchi, que avalia, em 9 experimentos, 4 fatores em 3 níveis como demonstrado na Tabela 3. Foram avaliados os fatores: relação PET:DEG, temperatura de reação (°C), tempo (horas) e porcentagem de catalisador (m/m). Este planejamento foi empregado nos dois tipos de catalisadores e para o PET virgem e reciclado, o que gerou 4 planejamentos.

Tabela 3. Planejamento Taguchi para as reações do PET virgem e reciclado com DEG.

<i>Experimento</i>	<i>Razão PET:DEG</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Acetato de zinco* (%)</i>	<i>Metassilicato de sódio* (%)</i>
1	1:3	190	1	0,1	1
2	1:3	200	3	0,3	3
3	1:3	210	5	0,5	5
4	1:5	190	3	0,5	5
5	1:5	200	5	0,1	1
6	1:5	210	1	0,3	3
7	1:7	190	5	0,3	3
8	1:7	200	1	0,5	5
9	1:7	210	3	0,1	1

* Catalisadores

4.3. Produção dos polióis de PET virgem e reciclado

4.3.1 Obtenção dos polióis utilizando PET virgem

O poliol de PET foi obtido inicialmente utilizando *pellets* de PET virgem. Foi empregada a reação de alcoólise com dietileno glicol (DEG). A reação foi realizada em balão de fundo redondo com três bocas, sendo adicionado cerca de 20g de PET e os outros reagentes de acordo com a Tabela 3. O sistema para reação foi montado da seguinte maneira: na primeira boca do balão foi acoplada sistema de fluxo de nitrogênio e termômetro, na boca central um adaptador para haste de agitação mecânica e na terceira boca, um condensador. O balão foi aquecido com uma manta de aquecimento, o meio reacional foi agitado com agitador mecânico e o tempo de reação foi iniciado

somente com a temperatura estabilizada. Após o tempo de reação, a mistura com o polioliol obtido foi transferido para um béquer e lavado três vezes com adição de água destilada, para a remoção do excesso de DEG, a mistura água e DEG foi separada do polioliol por decantação. Após a separação o polioliol foi dissolvido em acetona seguido da adição de agente secante, sulfato de sódio anidro e filtrado em funil de Büchner. A fração filtrante (que contém o polioliol) foi rotaevaporado e o produto obtido foi caracterizado pelos meios descritos adiante. O catalisador metassilicato de sódio foi coletado e guardado, segundo estudos do grupo (GUO et al., 2010) é possível reativar o metassilicato de sódio com hidróxido de sódio, em mufla a 400°C por 2 horas.

4.3.2 Obtenção dos polióis utilizando PET reciclado (incolor)

Para esta etapa, foram utilizadas embalagens de garrafas PET de refrigerante, chá e água, de descarte de lixo doméstico, sendo somente utilizadas embalagens sem adição de corantes. As embalagens foram lavadas adequadamente com água e sabão, seguido de lavagem com água destilada e secas em estufa de aquecimento a 50°C. As embalagens limpas foram cortadas manualmente em pequenos pedaços de aproximadamente 5mmX5mm . Foi empregada a mesma metodologia aplicada ao PET virgem. Foram realizadas dois conjuntos de 9 experimentos, Tabela 3, empregando os catalisadores acetato de zinco e metassilicato de sódio.

4.3.3 Obtenção dos polióis utilizando PET reciclado (colorido)

Esta etapa foi realizada, principalmente para comparação do efeito do corante em garrafas, quanto ao produto de polioliol obtido (incolor x colorido), visando determinar se existe alguma diferença entre os dois produtos. Para esta etapa então, foram utilizadas embalagens de garrafas PET de refrigerante, chá e água, de descarte de lixo doméstico de todas as cores encontradas em uma mistura (azul, verde, âmbar e incolor). As embalagens foram lavadas adequadamente com água e sabão, seguido de lavagem com água destilada e seca em estufa de aquecimento a 50°C. As embalagens limpas foram cortadas manualmente em pequenos pedaços de aproximadamente 5mmx5mm. Foi empregada a mesma metodologia para obtenção do polioliol de PET reciclado com o catalisador metassilicato de sódio, com a diferença que foi tomada as condições reacionais referentes a melhor condição estudada pelo planejamento.

4.4. Caracterização dos materiais

4.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

As análises por espectrometria na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro Bomem da Hartmann & Braun, com transformada de Fourier (FTIR),

modelo B-100 realizado no DQUI-UFPR, entre as regiões de infravermelho de 4000 a 400 cm^{-1} . Os polióis de PET preparados neste trabalho foram avaliados na forma de filme, sob placa de KBr.

4.4.2. Ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e de carbono 13 (RMN ^{13}C) foram obtidos em espectrômetro de ressonância magnética nuclear- Bruker 200 MHz do Departamento de Química da UFPR. Foram utilizados tubos de vidro de 5mm de diâmetro e os polióis foram dissolvidos em acetona deuterada (acetona- d_6) ou clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente e TMS como padrão interno.

4.4.3. Determinação da massa molar

A determinação da massa molar foi feita por cromatografia de permeação em gel (GPC). As análises para a determinação da massa molar dos polióis de PET virgem e reciclado foram realizadas por CPG em sistema Shimadzu LC10AD (SHIMADZU CORPORATION®), provido de um detector de índice de refração. Para a análise foram empregadas duas colunas Tosoh TSH-gel (TOSOH CORPORATION®) em série, com limites de exclusão correspondente a 10^4 e 10^3 u.m.a., respectivamente. Os ensaios foram realizados, pesando aproximadamente 10mg de poliól em um vial, em seguida o poliól foi dissolvido em tetra-hidrofurano (THF). A injeção foi feita por um amostrador automático SIL – 10A (SHIMADZU CORPORATION®) e a análise foi realizada a 45 °C e com THF como fase móvel com vazão de 1,0 mL/min. A massa molar aparente foi calculada considerando os valores de volume de retenção estabelecidos para os padrões monodispersos de poliestireno. Estes procedimentos foram realizados no Departamento de Química da UFPR.

4.4.4. Determinação do índice de hidroxila (norma ASTM D: 4274-99)

O índice de hidroxila foi determinado em triplicata, por ftalação, de acordo com a norma ASTM D:4274-99 e somente para o produto obtido a partir do PET reciclado. O poliól de PET reciclado obtido foi pesado em tubo de ensaio. Em seguida a mistura anidrido ftálico/ piridina foi acrescentada ao tudo. O tubo foi fechado e aquecido em banho seco, por 2 horas, seguido de um resfriamento em temperatura ambiente. A solução foi vertida em um erlenmeyer, o tubo foi lavado com piridina pura a solução foram adicionadas 3 gotas do indicador fenolftaleína (solução etanólica, 1% m/V) foram adicionadas, a solução foi titulada com solução aquosa de NaOH 0,5 mol.L $^{-1}$. Um branco foi feito de acordo com o mesmo procedimento. O índice foi calculado em mg KOH/g e poliól, a partir da equação 1:

$$I.A = \frac{V \times f \times N \times 56,11}{m} \quad (\text{mg KOH/ g de polioli})$$

Equação 1:

Sendo: V o volume (mL) consumido na titulação da amostra; f o fator de correção da solução de KOH; N a normalidade da solução de KOH; m a massa do polioli utilizada.

4.4.5. Calorimetria exploratória diferencial

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas para as amostras, de PET reciclado e virgem não reagidos e somente os polióis de PET reciclado dos diferentes catalisadores. Realizada no equipamento DSC 200 F3 Maia da NETZCH. Cerca de 10 mg de amostra foram pesadas em um porta-amostra de alumínio. Sob as seguintes condições específicas: taxa de aquecimento constante $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$), os materiais virgem e reciclado de PET foram submetidos ao seguinte ciclo térmico: 1) aquecimento da temperatura ambiente até 300°C ; 2) isoterma de 5 min à 300°C ; 3) resfriamento constante até a temperatura ambiente. O ciclo foi repetido para coleta de dados. O polioli recebeu o seguinte ciclo: 1) aquecimento da temperatura ambiente até 200°C ; 2) isoterma por 5 minutos a 200°C ; 3) resfriamento até temperatura ambiente; 4) resfriamento até -100°C , empregando nitrogênio líquido; 5) isoterma por 5 min a -100°C ; 6) aquecimento até temperatura ambiente. Este ciclo foi repetido para coleta de dados.

4.4.6. Análise termogravimetria

A estabilidade térmica das amostras de polioli de PET reciclado pelos diferentes catalisadores e os materiais não processados de PET reciclado e virgem foram avaliados por termogravimetria, sob atmosfera inerte (N_2) com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ (da temperatura ambiente até 600°C), empregando um equipamento NETZSCH STA 449 F3Jupiter®. Este procedimento foi realizado no Departamento de Química da UFPR.

4.5. Síntese dos poliuretanos

4.5.1. Síntese de elastômeros de poliuretano

Os elastômeros de poliuretano foram obtidos pela polimerização em massa dividido em duas etapas: a primeira obtenção do pré-polímero e por fim o elastômero. Sendo empregado uma mistura de polióis, o polibutadieno líquido hidroxilados (PBLH), que é obtido pela reação de polimerização via radical, do butadieno iniciado pelo peróxido de hidrogênio, que durante a reação ocorrem transferência de cadeia, conferindo a ele uma funcionalidade próxima a 2 (COELHO et al., 1994) e o polioli de

PET reciclado obtido pela reação catalisada pelo metassilicato de sódio. O isocianato empregado foi o tolueno diisocianato (TDI) nas razões NCO/OH de 1,02 e 1,07.

4.5.1.1. Obtenção do pré-polímero

A obtenção do pré-polímero (PP) foi conduzida em um balão de fundo redondo de três bocas. Neste balão foi adicionado uma massa previamente calculada de polibutadieno líquido hidroxilados (PBLH) e polioliol de PET reciclado. Este balão foi acoplado num sistema de aquecimento em banho de óleo, uma das bocas do balão foi vedada, na central foram acoplados um adaptador e uma haste de agitação mecânica e na terceira um tubo contendo cloreto de cálcio. O sistema foi aquecido até 60°C sob forte agitação mecânica (1000 rpm) para adição do isocianato TDI, a reação procedeu-se por 2 horas. Por fim o sistema foi submetido vácuo com aquecimento gradual até 80°C durante 10 minutos. Segundo este procedimento foi possível gerar 4 tipos de PP (com razão NCO/OH= 1 + X%NCO livre) de acordo com a Tabela 4

Tabela 4. Composição dos pré-polímeros possíveis.

<i>Pré-polímero</i>	<i>NCO livre</i>
PBLH 80%/ POLIOL 20%	2 %
PBLH 80%/ POLIOL 20%	7 %
PBLH 50%/ POLIOL 50%	2 %
PBLH 50%/ POLIOL 50%	7 %

4.5.1.2. Obtenção dos elastômeros

Após a obtenção do PP, foi adicionada ao balão uma quantidade determinada de extensor de cadeia (DEG) ou de agente de reticulação glicerina (GLY). Esta etapa foi conduzida a 80°C sob forte agitação mecânica durante 10 minutos sob vácuo. Por fim o polímero, em forma de líquido viscoso, foi vertido em molde de vidro horizontal padrão 20x20x0,04 (cm); e o conjunto foi deixado em estufa a 100°C para total cura do polímero.

4.5.2. Síntese de adesivos de poliuretano

Para síntese de adesivos de PU, o polioliol de PET reciclado catalisado pelo metassilicato de sódio foi utilizado, o polioliol teve sua umidade removida, utilizando rotaevaporador em banho de aquecimento (80°C), sob pressão reduzida por aproximadamente 4 horas.

Foram empregados TDI como diisocianato, glicerina ou dietileno glicol. O TDI foi variado em 10%, 20% e 30% de TDI_{livre} de acordo com a Tabela 5. O que resultou em 6 tipos diferentes de adesivos derivados do polioliol de PET.

Tabela 5. Composições possíveis para formulação dos adesivos de poliuretano.

TDI _{livre}	EC ou ALC
10%	DEG GLY
20%	DEG GLY
30%	DEG GLY

O método de polimerização empregado foi o *one-shot*, ou seja, em apenas uma etapa. Para isto o polioliol foi vertido em um béquer e solubilizado em metil-etil-cetona, sob agitação magnética em banho de gelo. A solução foi adicionada o extensor de cadeia (DEG) ou o agente de reticulação (GLY), sendo homogeneizados durante 5 minutos para adição do isocianato, a reação foi conduzida em banho de gelo (0°C) durante uma hora. Ao término do tempo a solução foi vertida sob um dos pares das placas de madeira (Pinus Sp), então colados uma na outra. As peças foram deixadas em capela sob temperatura ambiente durante 24 horas para cura do PU. Estas peças coladas ainda sofreram cortes para confecção do corpo de prova de acordo com a norma ASTM D 2339-98 a ser descrita a seguir.

4.6. Caracterização dos adesivos e elastômeros de poliuretano

Foram empregados os seguintes métodos para caracterização dos materiais sintetizados: Calorimetria exploratória diferencial, Análise termogravimétrica, e suas respectivas normas ASTM de ensaio mecânico.

4.6.1. Calorimetria exploratória diferencial

As amostras dos adesivos e elastômeros foram analisadas por DSC no aparelho Netzch, modelo DSC 200 F3 MAIA. As amostras foram acondicionadas em cápsulas de alumínio, previamente pesadas e as massas variaram de 5 a 10 mg. Foi conduzida a seguinte programação (com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹):

Adesivos: 1) resfriamento da temperatura ambiente a -40°C; 2) aquecimento a 200°C; 3) isoterma por dois minutos a 100°C; 4) resfriamento a -40°C; 5) aquecimento a 200°C.

Elastômeros: 1) aquecimento da temperatura ambiente até 200°C; 2) isoterma por cinco minutos a 200°C; 3) resfriamento a 0° com troca de sistema de refrigeração para nitrogênio líquido; 4) resfriamento a -150°C; 5) aquecimento até 200°C.

Foram feitas três rampas de aquecimento excluindo a primeira, e adotadas velocidades de aquecimento e resfriamento iguais a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. As análises foram conduzidas em atmosfera inerte, sob fluxo de nitrogênio de $40\text{mL}.\text{min}^{-1}$.

4.6.2. Análise termogravimétrica

As amostras de elastômeros de poliuretanos foram submetidas ao ensaio de estabilidade térmica. Foram pesados aproximadamente 30 mg de amostra que foram acondicionadas em suportes e colocadas em micro-balança dentro do forno. O forno operou com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até 600° em atmosfera inerte de nitrogênio $40\text{ml}.\text{min}^{-1}$.

4.6.3. Ensaio mecânico dos adesivos e elastômeros de poliuretano

Foram realizados os seguintes ensaios mecânicos: ensaio mecânico de cisalhamento para os adesivos e ensaio mecânico de tração para amostras de elastômeros.

4.6.3.1. Ensaio mecânico de tração norma ASTM D 638-99

Os elastômeros de poliuretano foram cortados de acordo com a Figura 5 em uma prensa com um molde padrão para cortes de corpos de prova. Os corpos de prova (5 peças por composição) foram submetidos ao ensaio de tração que foram conduzidos em máquina de ensaio universal INSTRON de acordo com ASTM D638-99. Em que foi aplicado força de 1KN com velocidade de $75\text{mm}.\text{m}^{-1}$. Até que ocorresse o rompimento do corpo de prova.

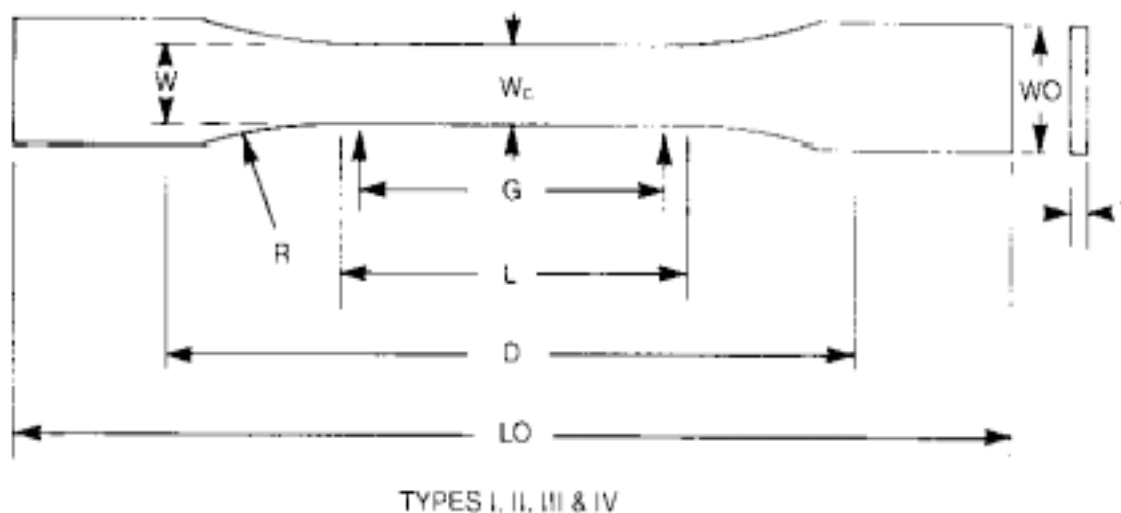


Figura 5. Modelo de corpo de prova para ensaio mecânico do elastômero de PU, adaptado da norma ASTM D: 0638-9

4.6.3.2. Ensaio mecânico de cisalhamento norma ASTM D 2339-98 (reaprovada em 2011)

Os adesivos foram aplicados em placas de madeiras da espécie Pinus Sp. As placas foram submetidas a cortes tangenciais e radiais de acordo com a Figura 6. Então os corpos de prova (10 peças por composição) foram submetidos ao ensaio de cisalhamento que foram conduzidos em máquina de ensaio universal INSTRON de acordo com ASTM D 2339-98. Em que foi aplicado força de 5KN com velocidade de 2 mm.s⁻¹. Até que a ligação entre os corpos fosse rompida.

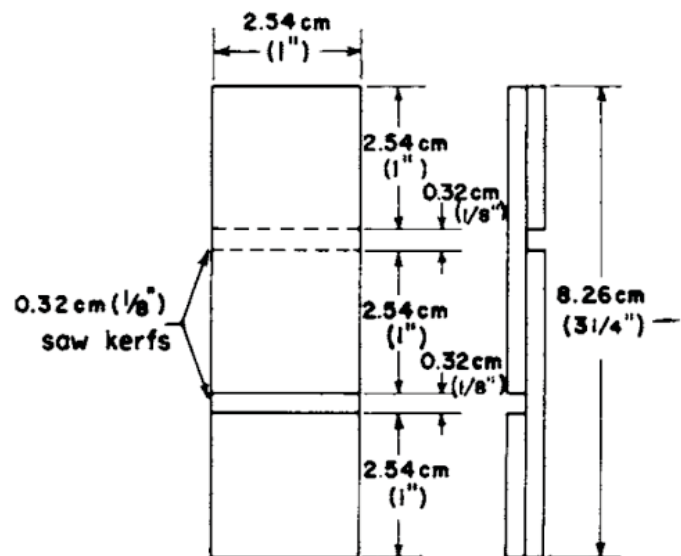


Figura 6.Esquema de cortes dos corpos de prova adaptado da norma ASTM D 2339-98 (reaprovada em 2011)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

CAPITULO 1. SÍNTESE DO POLIOL DE PET (Reciclado E Virgem).

5.1. Polioli de PET virgem (V) e reciclado (R)

A reação de síntese do polioli ocorreu utilizando o dietileno glicol, que possui duas terminações hidroxila, pela reação de transesterificação (Figura 7) ou mecanismo de adição e eliminação. Nos experimentos os polióis apresentaram-se na forma de líquidos viscosos, de coloração escura e rendimento mássico variado. Porém as reações que foram realizadas na razão molar de PET:DEG de 1:7 (Tabela 3: experimentos 7,8,9 com ambos os catalisadores), apresentaram baixo rendimento mássico

Tabela 6. O produto final apresentou-se como um sólido de coloração branca. Para estas condições, o polioli apresentou uma taxa de conversão maior de produtos com baixa massa molar (monômeros e dímeros) que são solúveis na fase aquosa. Esta baixa massa molar atribui-se a elevada disponibilidade de DEG no meio reacional, que desloca o equilíbrio para formação de produtos próximos ou monoméricos. Estes resultados foram observados para os polióis derivados do PET V e R e dos catalisadores metassilicato de sódio e acetato de zinco.

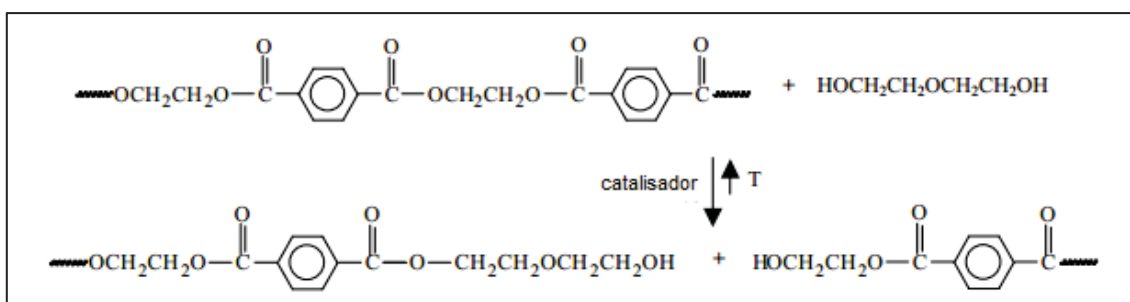


Figura 7. Reação genérica de transesterificação do PET empregando DEG.

Nos produtos de polioli utilizando PET R colorido, foi observado que na etapa de lavagem do produto com água, a coloração da fase aquosa ficou escurecida (em comparação com a lavagem do produto sem corante, onde a cor da água de lavagem é

branca). Isso pode ser um indicativo de que o corante é solúvel em água, e não reage durante a reação de alcoólise.

Tabela 6. Rendimento mássico dos polióis obtidos a partir de 20g de PET virgem e reciclado.

<i>Experimento</i>	<i>PV AcZn (%)</i>	<i>PR AcZn (%)</i>	<i>PV MsNa (%)</i>	<i>PR MsNa (%)</i>
1	6,5	7,4	3,1	4,2
2	24,7	31	30	29,6
3	57,1	63,6	61,7	58,8
4	3,3	4	4,2	2,1
5	18,8	19,4	13,4	16
6	35,6	33,5	20,1	21,6
7	1,2	0,8	2,1	0,6
8	0,6	0,5	0,7	0,1
9	0,9	0,1	0,7	0,2

* PV= PET virgem; PR= PET reciclado; AcZn= acetato de zinco; MsNa= metassilicato de sódio. ** Os valores de rendimento mássico são referentes a taxa de conversão de 20g de PET empregado.

Conclui-se então que os experimentos 2,3 e 6 (Tabela 6), foram os que obtiveram os melhores rendimentos mássicos tendo em vista o procedimento adotado, que é bastante simplificado não exigindo técnicas específicas que encareceriam o processo. Esta tendência é observada para os dois tipos de sistema catalítico, ou seja, ele possui um baixo impacto levando em consideração somente a obtenção de polióis final.

5.1.1. Caracterização dos Polióis sintetizados

5.1.1.1- Determinação da massa molecular por cromatografia por exclusão

Os polióis de PET virgem e reciclado catalisados por metassilicato de sódio e por acetato de zinco foram caracterizados por cromatografia de permeação em gel, o que permitiu tanto a obtenção das massas molares (Figura 8).

Como pode-se observar os polióis são divididos em três picos distintos com seus valores de massa molar média (M_n) e ponderada (M_w) assim como a polidispersão, demonstrados nas Tabela 7 Tabela 8. Nos cromatogramas nota-se a presença de um quarto pico no tempo de retenção próximo dos 20 min referente ao DEG. Na Figura 8(d) é demonstrado um cromatograma cujo polioliol não passou pela etapa de lavagem com o propósito de observar o tempo de retenção do DEG. A presença de DEG no produto final é completamente indesejável, principalmente tratando-se de poliuretanos (alterando o índice de hidroxila do produto que resultará em cálculos errôneos na síntese

de PU), deixando claro a importância a ser dada na etapa da lavagem, que foi intensificada no procedimento experimental.

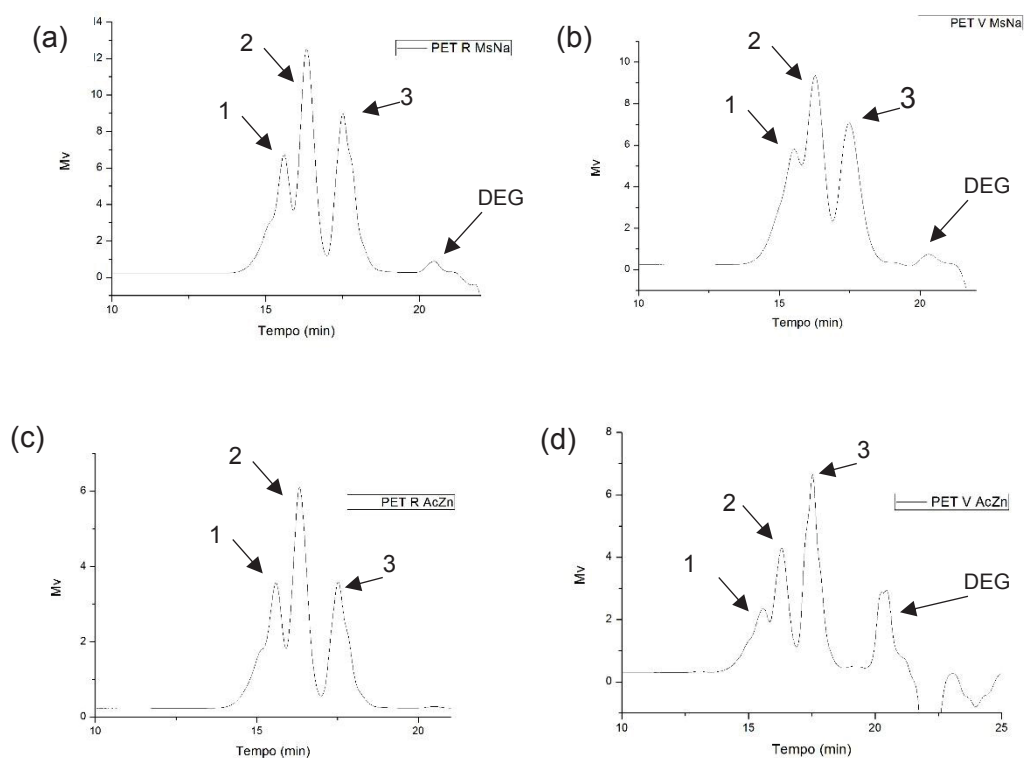


Figura 8. Cromatograma do poliálcool em (a) PET reciclado em (b) PET virgem, catalisados por metassalicato de sódio. Em (c) PET reciclado incolor e (d) PET virgem, catalisados por acetato de zinco.

É possível notar uma breve diferença entre os dois primeiros picos. Esta diferença é observada pela composição do PET: etileno glicol e ácido tereftálico. O álcool selecionado para a transesterificação foi o dietileno glicol levando o EG a participar da reação da seguinte forma: durante a reação ocorre a liberação do EG no meio reacional, que estará disponível para que também possa atuar como nucleófilo. Isto é intensificado nas proporções em que o DEG está em menor concentração (razão

PET:DEG:EG, 1:3:1). Esta competição resulta num produto com massas molares com uma pequena diferença na massa molar, pois, em sua estrutura química há presença de ambos os álcoois.

Tabela 7. Valores de massa molar obtida via catálise com metassilicato de sódio.

<i>Pico</i>	<i>Mn</i>	<i>Mw</i>	<i>Polidispersão</i>
1	1086	1087	1,001
2	1125	1127	1,001
3	261	402	1,540

Observa-se nos valores de massa molar dos polióis (Tabela 7 e 8) catalisados pelo metassilicato de sódio como pelo acetato de zinco, que estes dois sistemas catalíticos respondem igualmente na obtenção de polióis. Isto indica que os dois sistemas são equivalentes para a obtenção dos polióis derivados do PET e do DEG.

Tabela 8. Valores de massa molar obtida via catálise com acetato de zinco.

<i>Pico</i>	<i>Mn</i>	<i>Mw</i>	<i>Polidispersão</i>
1	1077	1077	1,000
2	1130	1131	1,000
3	302	412	1,362

Considerando que o monômero do poliol (composto somente por DEG e tereftalato) possui 238 g/mol, respectivamente os polióis catalisados pelo metassilicato de sódio e o acetato de zinco são compostos por cerca de 4 a 5 repetições do monômero de tereftalato de dietileno glicol, enquanto a parte menor é composta por 2 repetições deste monômero. Se o poliol for purificado, ou seja, separado o dímero da composição poderia ser obtido um poliol com massa molar entre 1070 a 1150 g/mol.

5.1.1.2. Dados estatísticos

O planejamento Fatorial robusto de Taguchi permitiu otimizar as condições reacionais segundo a seguinte premissa o rendimento mássico final do procedimento em.

5.1.1.2.1- Rendimento mássico do poliol

Para este processo foi utilizado como base os dados referentes ao rendimento mássico

Tabela 6. O planejamento gerou o gráfico representado na Figura 9. Este gráfico é dividido em quatro colunas, que representam os fatores. Cada fator é dividido no eixo x pelos três níveis. O eixo y exibe quais dos níveis impactam positivamente em cada fator, logo, quanto mais positivo no eixo maior será o impacto gerado pelo nível no fator estudado.

A Figura 9 referente ao resultado do polioliol de PET reciclado catalisado pelo acetato de zinco. O gráfico gerado forneceu as seguintes conclusões: a temperatura e a razão molar são os fatores mais importantes (pontos mais acima no gráfico) seguido do tempo de reação o catalisador possui o menor impacto positivo. Para favorecer o rendimento mássico do PET reciclado catalisado pelo acetato de zinco as seguintes condições reacionais devem ser empregadas: razão molar 1:3 (PET:DEG); temperatura de 210°C; tempo de 5 horas de reação; massa de catalisador de 3 a 5% (m/m).

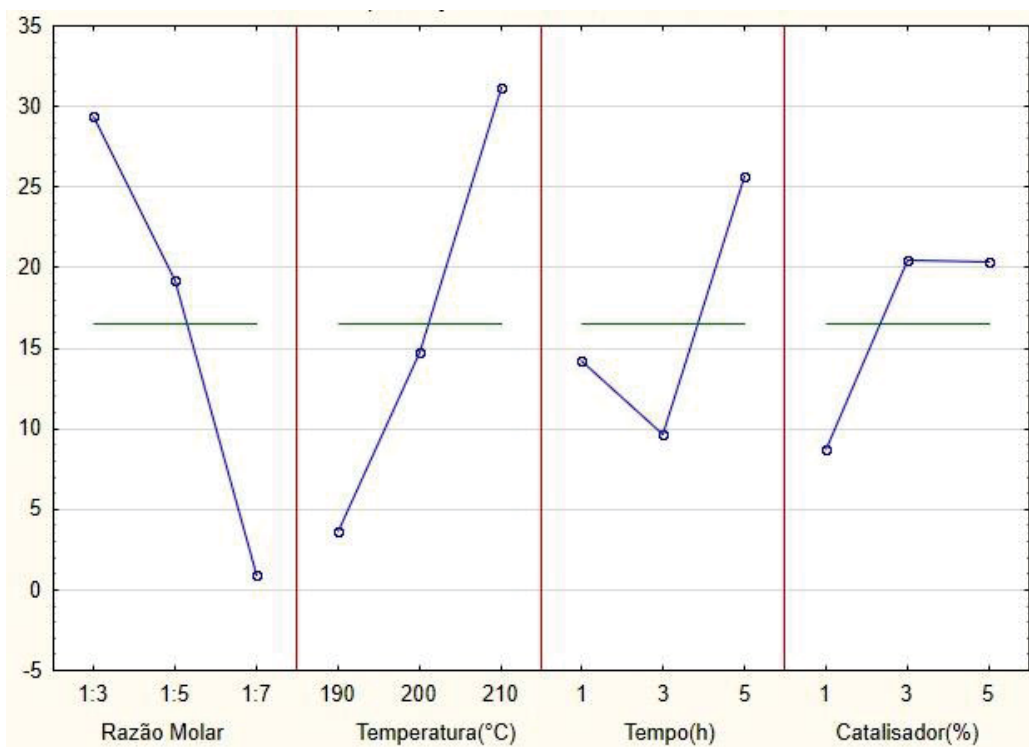


Figura 9. Análise fatorial para otimização do rendimento mássico do polioliol de PET reciclado catalisado pelo acetato de zinco.

O comportamento do PET reciclado catalisado pelo acetato de zinco foi observado para os outros planejamentos (Tabela 9). Temos que para obtenção do polioliol bruto (considerando somente a massa final do polioliol), as mesmas condições reacionais devem ser empregadas.

Tabela 9. Análise dos fatores ótimos para rendimento mássico dos polióis

<i>Poliol</i>	<i>Razão molar</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Catalisador (%)</i>
PV AcZn	1:3	210	5	0,3-0,5
PR AcZn	1:3	210	5	0,3-0,5
PV MsNa	1:3	210	5	5
PR MsNa	1:3	210	5	5

Foi selecionado somente um tipo de catalisador, o metassilicato de sódio por ser um excelente substituto para o acetato de zinco. Os resultados indicam que não há diferenças entre os polióis obtidos pelos dois catalisadores, o metassilicato possui a vantagem de poder ser recuperado e reativado o que diminui o descarte do material ao ambiente como acontece com o acetato de zinco que é solúvel em solução aquosa. E também devido à dificuldade do processamento do PET reciclado.

5.1.1.3 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os reagentes DEG e PET e a obtenção dos polióis pode ser analisada qualitativamente pelos espectros a seguir (Figura 10):

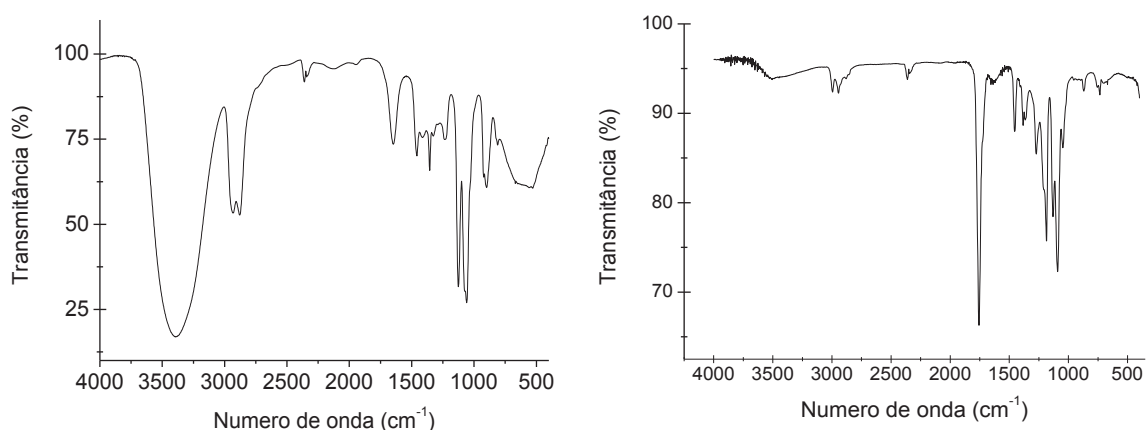


Figura 10. Espectro de infravermelho com transformada de Fourier: a) Espectro do DEG; b) Espectro do PET reciclado.

Na caracterização de infravermelho dos reagentes DEG e PET não reagido, Figura 10 (a) e (b) respectivamente. Análise do DEG exibiu em 3400 cm^{-1} banda de grupo hidroxila de álcool primário, em 2948 e 2977 cm^{-1} temos bandas características de carbono alifáticos primário e secundário e em 1070 cm^{-1} banda referente ao grupo éter. Para o PET não reagido, não é observada a banda de hidroxila de álcool primário em 3400 cm^{-1} , algumas bandas importantes como em 1720 cm^{-1} referente ao grupo éster, em 1577 e 1500 cm^{-1} banda de aromáticos, em 1270 e 1122 cm^{-1} banda de deformação axial de éster aromático, em 877 cm^{-1} banda referente ao anel aromático para substituído.

Analisando os espectros de infravermelho obtidos das reações de polioli de pet V e R e também de uma reação de PET R colorido, foi possível observar sinais coincidentes tanto com o DEG quanto com o PET. Na Figura 11 se encontra o IVTF do polioli de PET reciclado colorido obtido com catalisador de metassilicato de sódio, e na Figura 12, os espectros dos polióis de PET Virgem e PET reciclado incolor com ambos catalisadores.

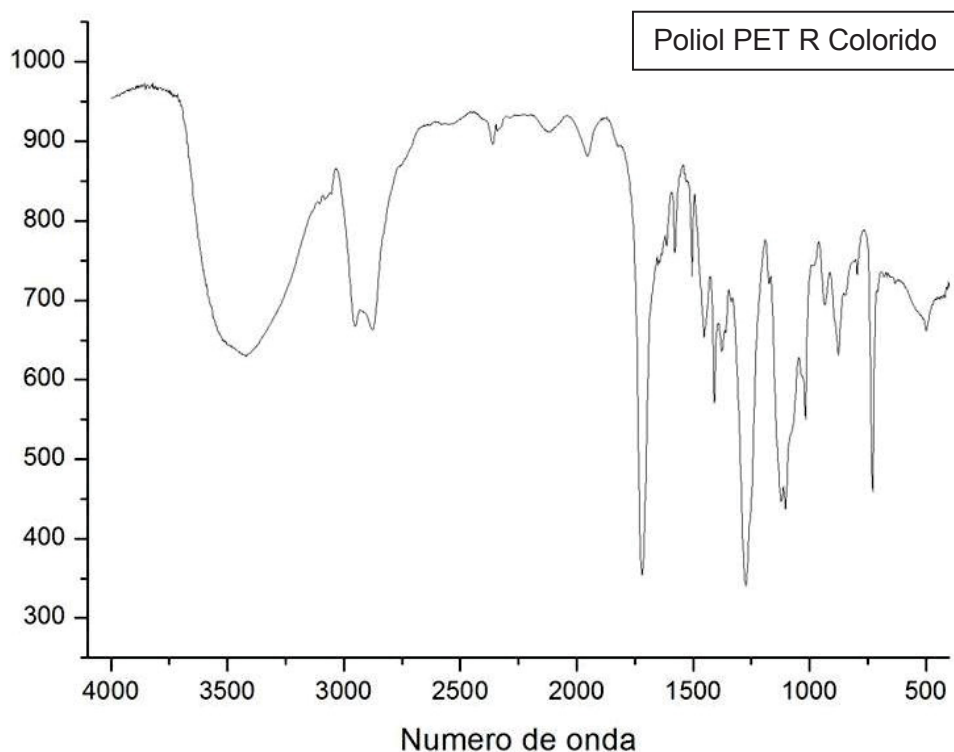


Figura 11. Espectro de IVTF do polioli de PET R.

Na Figura 11, estão representados o polioli de PET reciclado (colorido), quando comparados com os polióis de PET virgem e reciclado obtidos com os catalisadores acetato de zinco e metassilicato de sódio Figura 12, possuem bandas coincidentes uns com outros logo temos que: em 3400 cm^{-1} banda de grupo hidroxila de álcool primário, em 2948 e 2977 cm^{-1} temos bandas características de carbono alifáticos primário e secundário, em 1720 cm^{-1} banda de grupos éster, em 1070 cm^{-1} banda referente ao grupo éter dentre as outras bandas já descritas no PET não reagido presente no polioli. A presença das bandas de álcool primário e éter e o aumento na banda de carbono alifáticos primário e secundário são evidências de que a reação ocorreu como desejado.

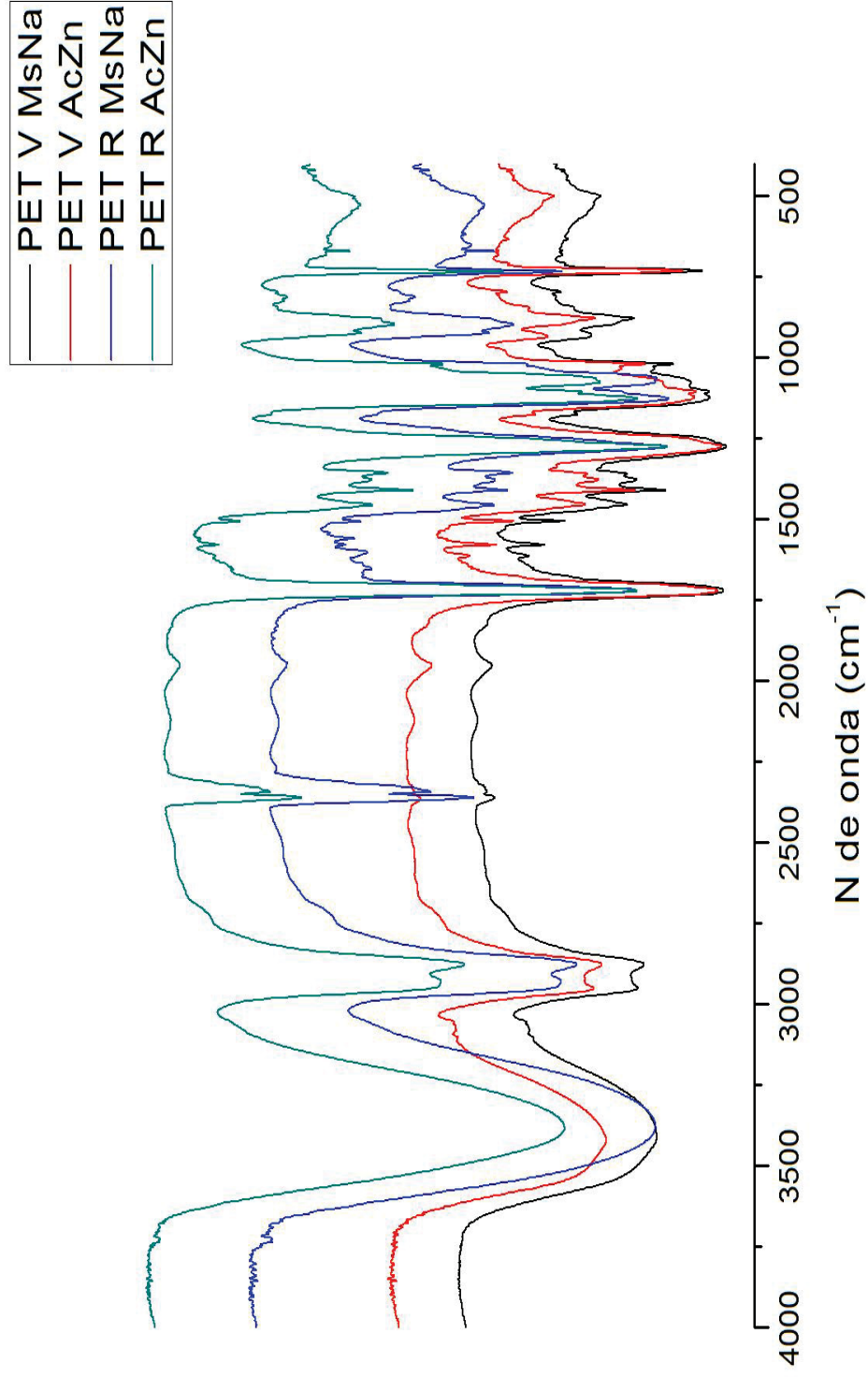


Figura 12. Espectro de infravermelho das amostras de poliol de pet V e R

5.1.1.4. Análise de ressonância magnética nuclear (RMN) ^1H e ^{13}C

A obtenção dos polióis também pode ser avaliada qualitativamente pelos seguintes espectros de RMN ^1H e ^{13}C Figura 13 e Figura 14.

Analisando os polióis obtidos do PET virgem e reciclado para ambos os tipos de catálise, geraram resultados semelhantes e a Figura 13 demonstra o espectro de hidrogênio obtido da reação do PET reciclado catalisado pelo metassilicato de sódio reação está obtida pelo processamento estatístico para otimização do rendimento mássico. No espectro pode-se observar, na região de 8 ppm sinal referente aos hidrogênios ligados ao anel aromático, em 4,7 ppm sinal característico de hidrogênio ligado oxigênio de álcool primário ligado ao etileno glicol, em 4,5 ppm sinal referente ao hidrogênio ligado a carbono vizinho do oxigênio do éster, em 2,2 ppm sinal referente ao hidrogênio ligado ao oxigênio de álcool primário, referente à hidroxila do dietileno glicol, Na região de 3,5 a 4,0 ppm ocorreu sobreposições de sinais. Para resolver este conjunto de sinais, foi analisado o espectro de RMN de ^{13}C mostrado na Figura 14, em 165 ppm tem-se sinal referente ao carbono carbonílico do éster, em 134 ppm deslocamento químico referente ao carbono aromático vizinho ao carbono da carbonila, em 129 ppm deslocamento químico referente aos carbonos do anel aromático. Por fim, restam 4 sinais em 72, 68, 64 e 61 ppm os quais são referentes aos dois tipos de dióis tanto o etileno glicol como o dietileno glicol: em 72 ppm sinal de carbono vizinho ao oxigênio do éster, em 68 ppm sinal referente ao carbono ligado ao oxigênio do éter do DEG, em 64 e 61 ppm sinais referentes aos carbonos da hidroxilas, sendo em 64ppm do etileno glicol e 61 ppm do DEG. É possível verificar com sinais referente à hidroxila vistos no espectro de hidrogênio mais os sinais referentes ao DEG no espectro de carbono (^{13}C), que foi obtido o produto desejado através da reação de transesterificação do PET com o DEG.

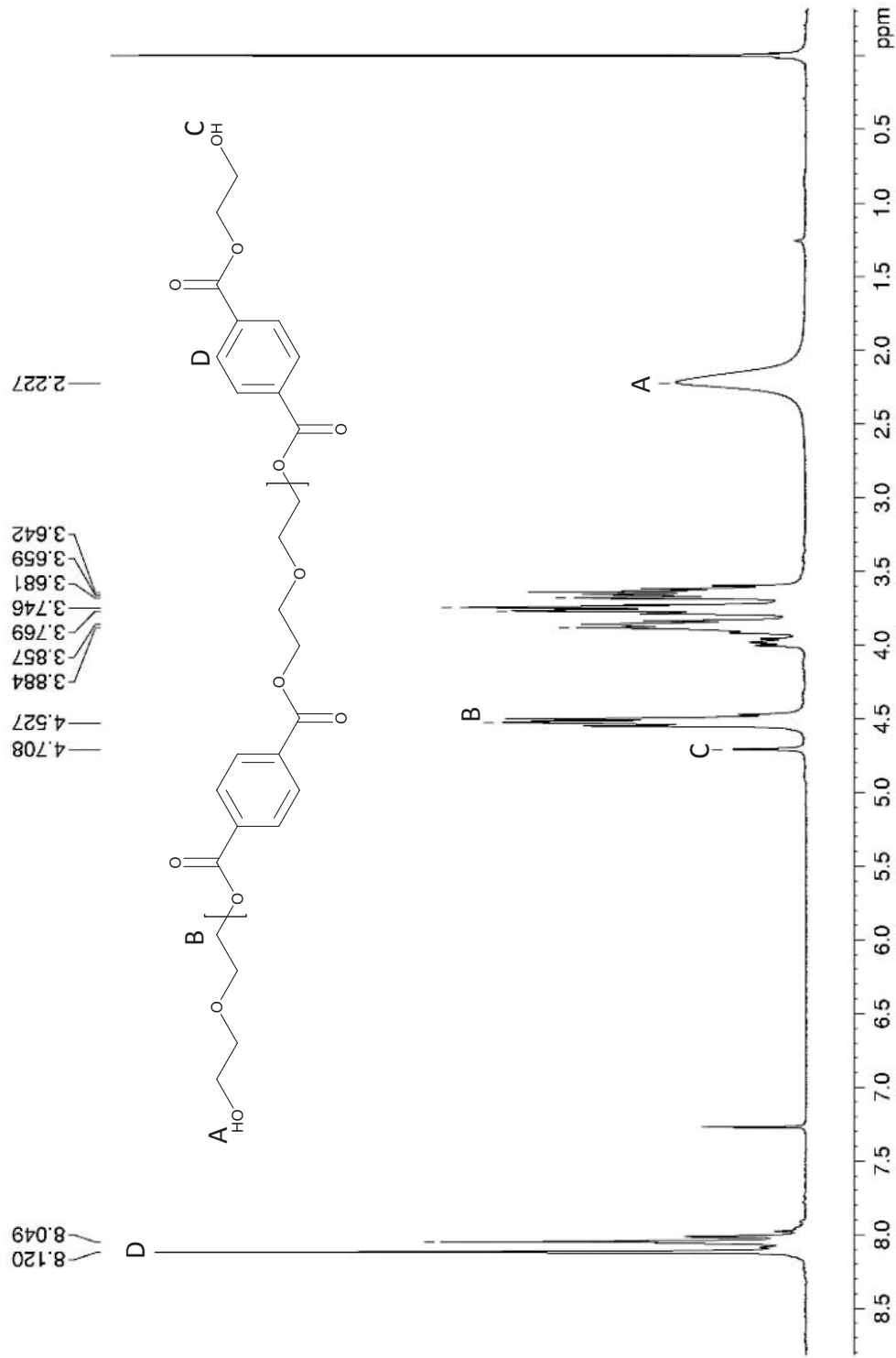


Figura 13. Espectro de ¹H do poliol de PET reciclado catalisado pelo metassulfato de sódio reação otimizada, em clorofórmio deuterado e TMS como padrão interno.

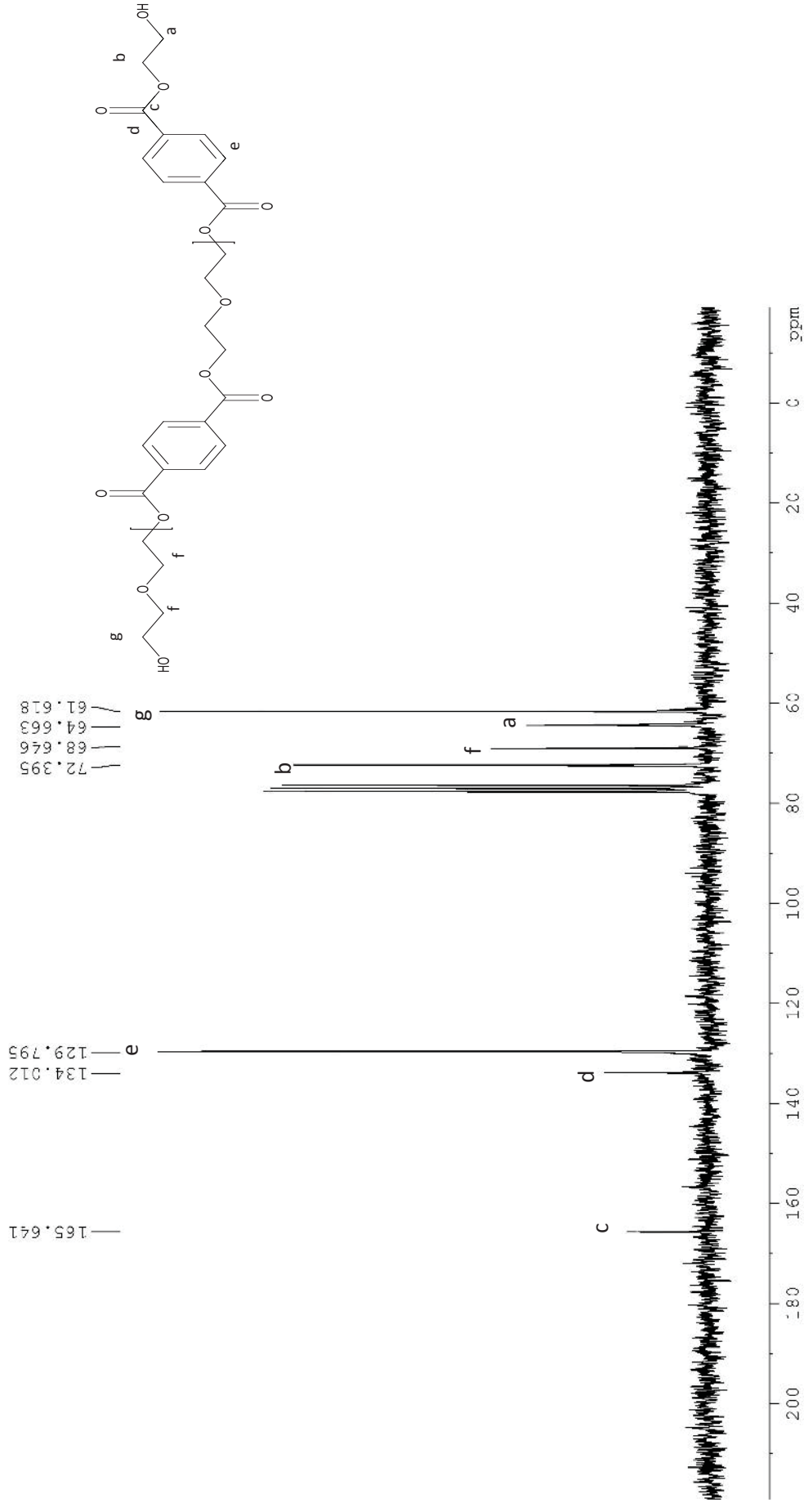


Figura 14. Espectro de ^{13}C do poliol de PET reciclado catalisado pelo metassulfato de sódio reação otimizada, solvente: clorofórmio deuterado e padrão interno TMS

5.1.1.5. Análise índice de hidroxila

Foi realizada análise somente do polioli de PET reciclado obtido através da catalise com metassilicato de sódio da reação otimizada. A média dos valores obtidos Foi de **278,75** mg. KOH/g de polioli. Este resultado foi referência no cálculo para determinar a quantidade de reagentes utilizados na síntese de elastômeros de poliuretanos.

5.1.1.6. Análise termogravimétrica

A termogravimetria é uma técnica que avalia a variação de massa em função da temperatura controlada e/ou do tempo fornecendo informações relacionadas à estabilidade térmica de um material (Canevarolo, 2007).

5.1.1.6.1. Análise termogravimétrica das amostras: PET virgem e reciclado e polióis obtidos

As curvas de perda de massa do PET virgem e reciclado e dos polióis de PET reciclado catalisados pelo metassilicato, estão representadas na Figura 15. É possível observar que o polioli possui duas perdas, a primeira ocorre aproximadamente em 234°C com uma perda de 30% em massa e está relacionada a decomposição térmica do oligômero de PET, a segunda decomposição do polioli ocorre aproximadamente em 374°C, decomposição térmica relacionada ao PET-DEG produzido pela policondensação térmica do oligômero, durante o processo de aquecimento da técnica (IMRAN et al., 2013).

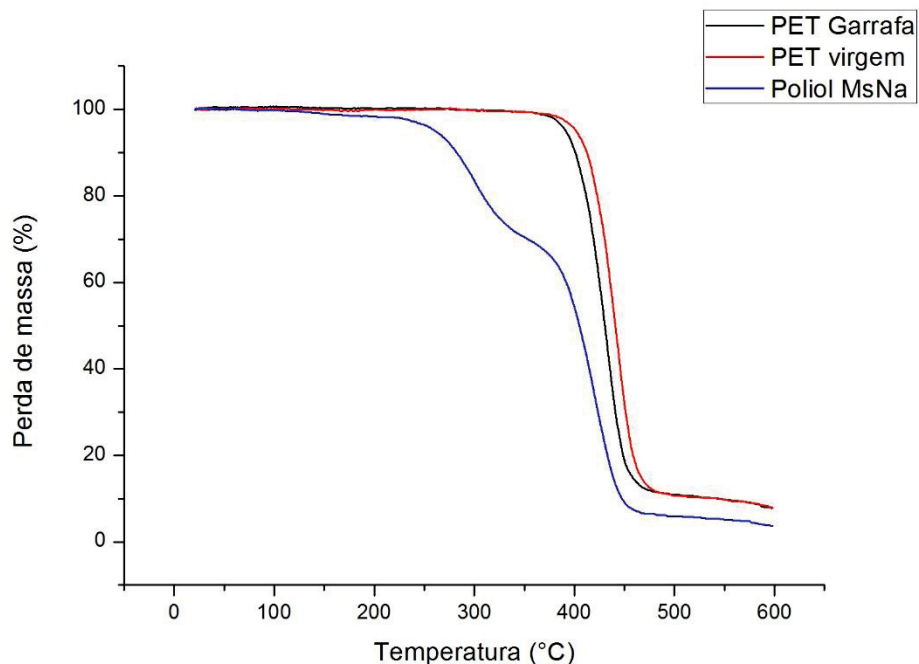


Figura 15. Análise termogravimétrica das amostras de PET virgem e reciclado e dos polióis catalisados pelo metassilicato de sódio e acetato de zinco.

Na Figura 15 observa-se que o PET virgem possui uma estabilidade térmica maior que o PET reciclado esta diferença é referente ao processamento térmico que o PET virgem recebe para confecção das garrafas, este processamento térmico diminui sua estabilidade de acordo com o número de processos sofridos.

5.1.1.7. Calorimetria exploratória diferencial

A calorimetria exploratória diferencial tem por objetivo determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) de um polímero. A temperatura de transição vítrea é uma transição de 2ª ordem, isto é, não há mudança de estado físico. As cadeias das regiões amorfas adquirem progressivamente mobilidade com o aquecimento. A temperatura de fusão (T_m) é uma transição de 1ª ordem em que há mudança de estado físico e corresponde a fusão da parte cristalina de um polímero (Mano E.; Mendes, 2004).

5.1.1.8. Calorimetria exploratória diferencial das amostras: PET virgem e reciclado e polióis obtidos

As características térmicas do PET virgem e reciclado foram observadas na análise de DSC Figura 16, sendo observados as seguintes temperaturas de transição vítrea o PET virgem apresentou T_g em 84,0 °C e o reciclado 93,3 °C enquanto a T_m foram em 248°C e 244 °C respectivamente, ambos resultados conferem com os dados da literatura (KIM; LEE, 2012).

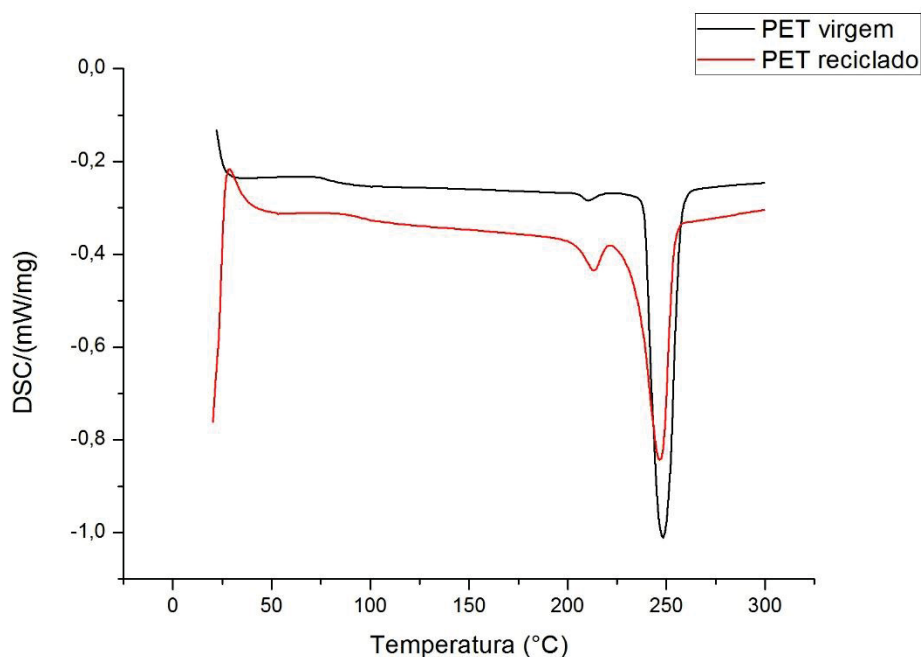


Figura 16. Termograma das amostras de PET virgem e reciclado

A Figura 17, apresenta o termograma do polioli obtido via PET incolor e colorido, os polióis não apresentaram T_m na faixa analisada, mas apresentaram uma T_g em -29°C e $-30,9^\circ\text{C}$ referentes ao PET incolor e colorido respectivamente nesta temperatura o polioli fica praticamente enrijecido, aumentando ainda mais sua viscosidade.

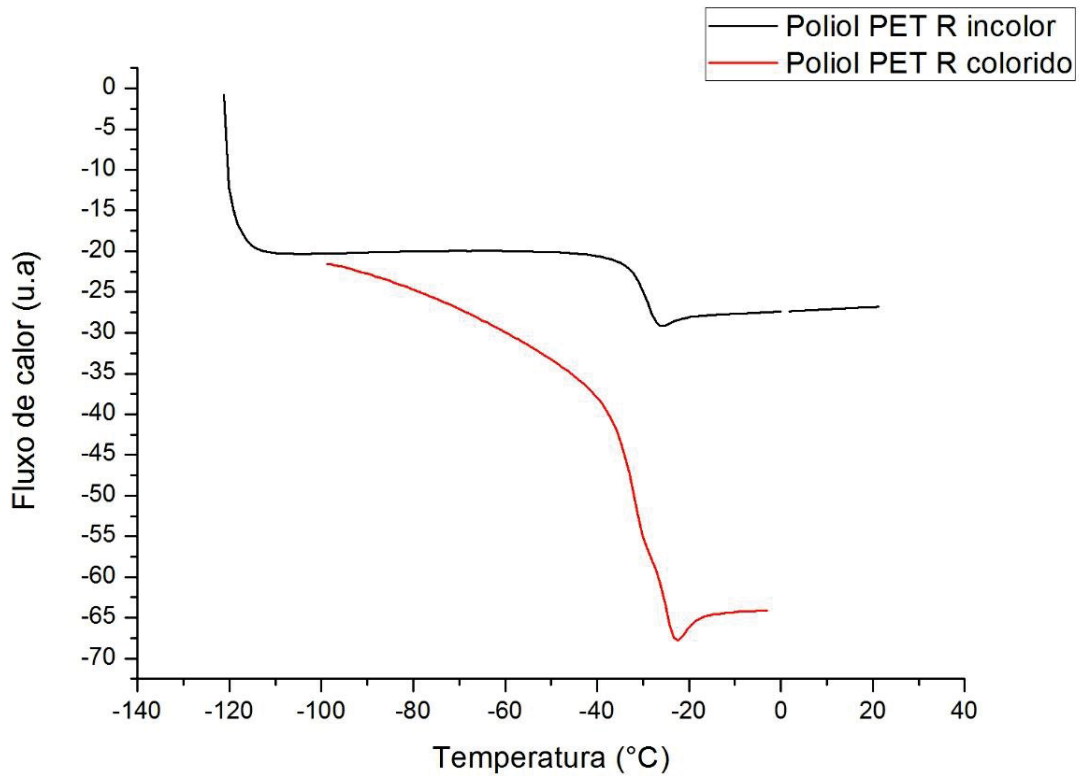


Figura 17. Termograma da amostra de polioli de PET reciclado incolor x colorido

Considerando que o valor de T_g dos dois polióis tiveram valores praticamente iguais, pode-se dizer que não existe nenhuma diferença entre a utilização de PET reciclado colorido ou incolor.

CAPÍTULO 2. SÍNTESE DE ELASTOMEROS E ADESIVOS

5.2. Síntese de elastômeros de poliuretanos

Os elastômeros foram sintetizados utilizando apenas a, reação otimizada do polioli de PET reciclado catalisado pelo metassilicato de sódio, pela técnica de polimerização em massa em duas etapas: formação do pré-polímero com polioli, poli butano liquido hidroxilados (PBLH) e extensão da cadeia ou formação de ligações cruzadas, a reação geral de obtenção dos poliuretanos é apresentada na Figura 18 e 11.

O extensor de cadeia (DEG) e o agente de ligação cruzada (glicerina) utilizados estão representados na Tabela 10.

Tabela 10. Extensor de cadeia e agente de ligação cruzada utilizados.

Nome	Fórmula	Estrutura
Dietileno Glicol	C ₄ H ₁₀ O ₃	
Glicerina	C ₃ H ₈ O ₃	

Reação geral de obtenção dos Poliuretanos:

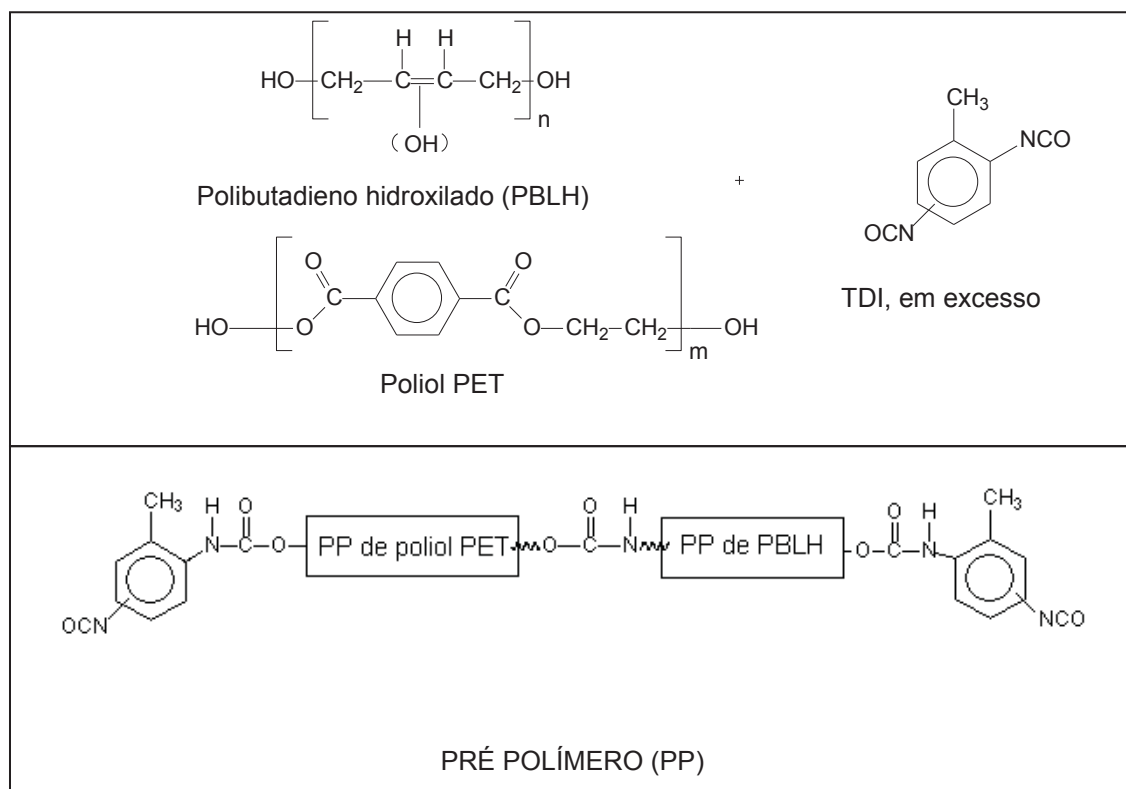


Figura 18. Obtenção do Pré polímero

O pré polímero foi sintetizado pelos polióis de PET e PBLH com o 2,4 tolueno diisocianato, cada hidroxila dos polióis reage com um grupo cianato, formando a ligação uretânica, cada molécula dos polióis são separados por uma de TDI. A reticulação do elastômero só é possível por causa do PBLH que possui mais hidroxilas reativas na sua estrutura química, do que o polioli de PET que é inteiramente linear. É devido reticulação gerada pelo PBLH que o elastômero é obtido com a adição do extensor de cadeia, DEG, no pré polímero. A adição do agente de ligação cruzada, glicerina, fornece um elastômero com reticulação pelo PBLH e pela glicerina.

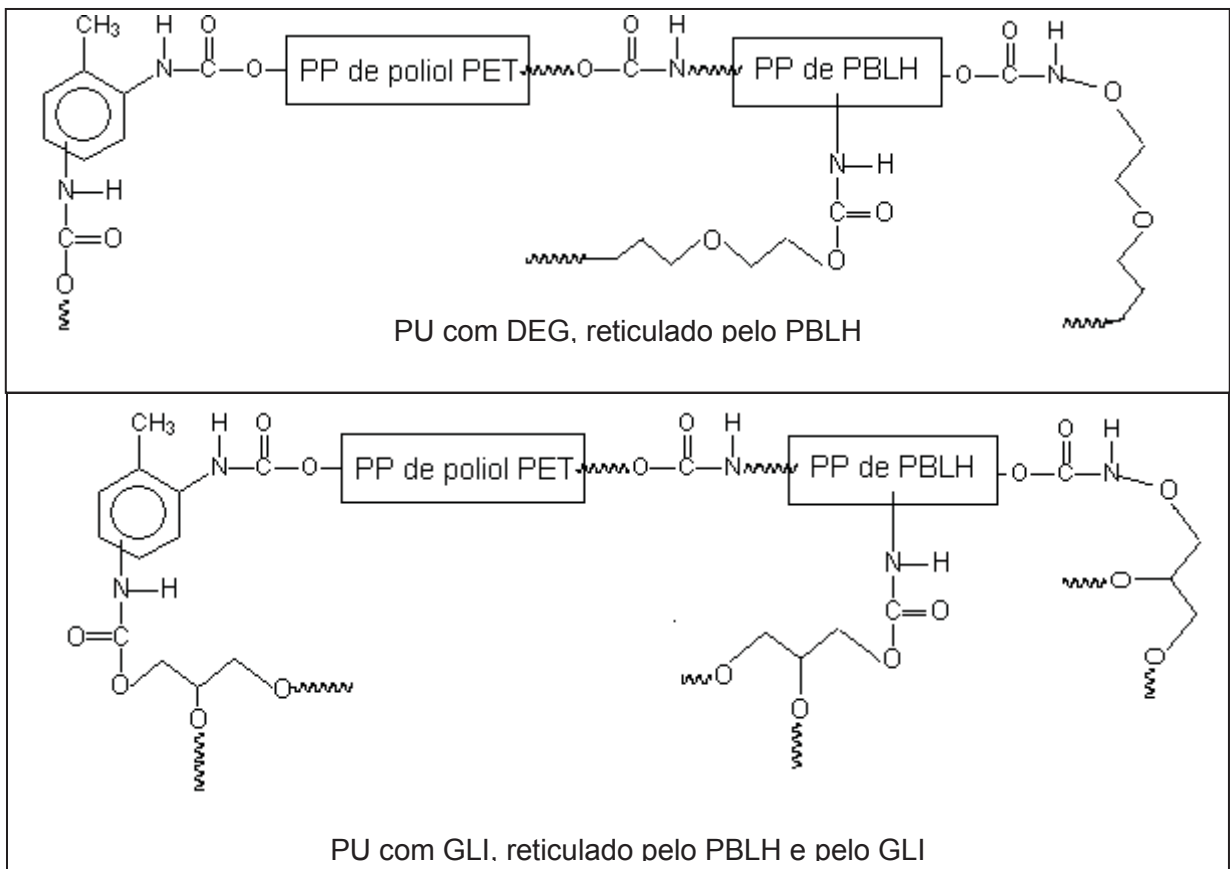


Figura 19. Obtenção dos elastômeros de PU, em cima PU com DEG, embaixo PU formado com glicerina.

Segundo os cálculos disponíveis no Anexo I Kloss, (2007). A Tabela 11 apresenta as quantidades de reagentes para as proporções possíveis de elastômero de PU.

Tabela 11. Proporção calculada de reagentes para síntese de elastômeros de poliuretana.

Razão (PET: PBLH)	PET (g)	PBLH (g)	TDI (g)	2% NCO _{livre}		7% NCO _{livre}		
				DEG (g)	GLI (g)	TDI (g)	DEG (g)	GLI (g)
20% : 80%	10,0	208,21	30,64	6,92	3,62	59,56	24,56	14,21
50% : 50%	10,0	52,05	10,73	1,84	1,06	19,55	7,22	4,18

Um ensaio utilizando somente polioliol de PET foi realizado para a preparação do pré-polímero cujo objetivo foi averiguar a reatividade do polioliol e a possibilidade da obtenção do pré-polímero. O polioliol reagiu rapidamente formando um sólido extremamente rígido e resistente, demonstrando ser reativo com o diisocianato, porém, devido a elevada reatividade (mesmo conduzida em banho de gelo) sua utilização na síntese de um elastômero puro é impossibilitada pelo método utilizado. Uma proposta com objetivo de sintetizar um elastômero com 80% de eq. OH de polioliol de PET e 20% de eq. OH de PBLH (resultando em uma relação mássica 1:1) foi averiguada. Esta reação iniciou-se de forma controlada, porém, o pré-polímero ficou muito viscoso após 30 minutos e em seguida começou a curar no balão. Este resultado expressa a alta reatividade do polioliol derivado do PET, mesmo com a mistura entre os poliolióis.

Os elastômeros obtidos foram também comparados com um branco de polioliol PBLH, os aspectos qualitativos e visuais estão descritos na Tabela 12. Os elastômeros com mistura de poliolióis apresentaram coloração marrom-amarelada e uma rigidez aparente maior que o branco.

Tabela 12. Tipos e caracterização qualitativa dos elastômeros sintetizados.

Amostra	Poliolióis usados	% NCO livre	% Polioliol de PET	EXT ou ALC	Aspecto do produto
1	Polioliol PET	2	20	DEG	Turvo, semi-rígido
2	+			GLI	Turvo, semi-flexível
3	Polioliol	7	20	DEG	Turvo, semi-flexível
4	PBLH			GLI	Turvo, rígido
5		2	50	DEG	Turvo, semi-rígido
6				GLI	Turvo, semi-rígido
7		7	50	DEG	Turvo, rígido
8				GLI	Turvo, rígido
9	100%	2	0	DEG	Transparente, flexível
10	Polioliol		0	GLI	Transparente, flexível
11	PBLH	7	0	DEG	Turvo, flexível
12			0	GLI	Turvo, flexível

Os elastômeros obtidos compostos com polioliol de PET apresentam, maior rigidez este fato pode ser explicado por dois fatores: primeiro pelo fato do polioliol possuir dímeros de baixa massa molar, sendo este atuando como um extensor de cadeia rígido devido a presença de anel aromático. Segundo está na propriedade do polioliol de PET, o PET

em si possui excelentes propriedades principalmente pela presença dos anéis aromáticos em sua estrutura, conferindo uma boa rigidez. Ocorre interações intermoleculares entre as cadeias do polioli de PET o que favorece a interação logo o empacotamento das cadeias.

5.2.1. Caracterização dos elastômeros sintetizados

5.2.1.1. Calorimetria exploratória diferencial

Os resultados obtidos pela análise de DSC dos elastômeros podem ser observados na Tabela 13. Os elastômeros apresentaram em sua maioria 3 Temperaturas de transição vítrea (Figura 20). Sendo a primeira do segmento flexível que apresentaram temperaturas abaixo de -70°C , As Tg's do segmento rígido apresentaram Tg 2 e 3 entre $-15,0$ a $2,0^{\circ}\text{C}$ e acima de 50°C respectivamente.

Tabela 13. Temperatura de transição vítrea do segmento flexível.

Amostra	Tg 1 ($^{\circ}\text{C}$)	Tg 2 ($^{\circ}\text{C}$)	Tg 3 ($^{\circ}\text{C}$)
Branco 7% DEG	-74,7	-12,8	58,8
Branco 7% GLY	-75,5	0,5	91,1
20% 2% DEG	-75,2	-	76,2
20% 2% GLY	-74,9	7,8	67,5
20% 7% DEG	-73,5	1,7	117,6
20% 7% GLY	-72,1	1,1	-
50% 2% DEG	-73,6	1,0	60,1
50% 2% GLY	-74,7	1,0	60,1
50% 7% DEG	-74,3	-	52,0
50% 7% GLY	-73,4	-	81,2

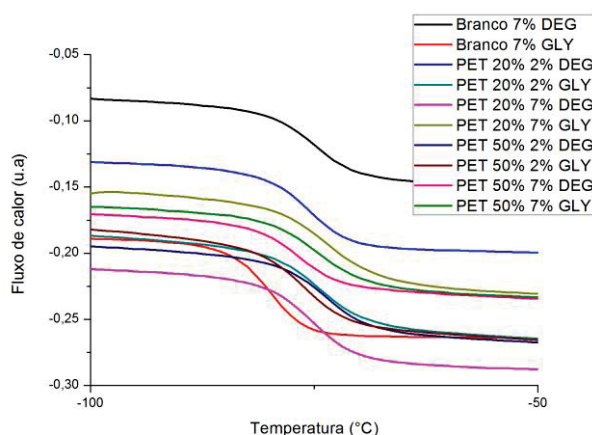


Figura 20. Termograma da temperatura de transição vítrea do segmento flexível dos elastômeros.

Como pode ser melhor observado na Figura 21. O polioli em relação ao branco aumentou a Tg e o aumento do seu teor também impactou positivamente do aumento da Tg. A razão NCO/OH em maior quantidade fornece um elastômero com mais grupos uretânicos logo ocorre um aumento no teor de segmentos rígidos que interagem que

por sua vez podem melhorar o empacotamento do segmento flexível aumentando a sua cristalinidade sendo necessário mais energia para transição. O polioliol apresenta um efeito negativo o aumento do seu teor diminui o empacotamento do segmento devido aos grupos volumosos do aromático. Comparando o DEG versus GLY, temos que um pode favorecer o empacotamento do segmento flexível aumentando a cristalinidade, e o outro restringindo o movimento entre as cadeias, a partir dos resultados é notado que a glicerina interagiu de forma a aumentar significativamente a Tg do segmento flexível.

Conclui-se então que o polioliol influencia positivamente no aumento da temperatura de transição vítrea do segmento flexível, porém o aumento do seu teor juntamente com o de isocianato tende a diminuir a Tg.

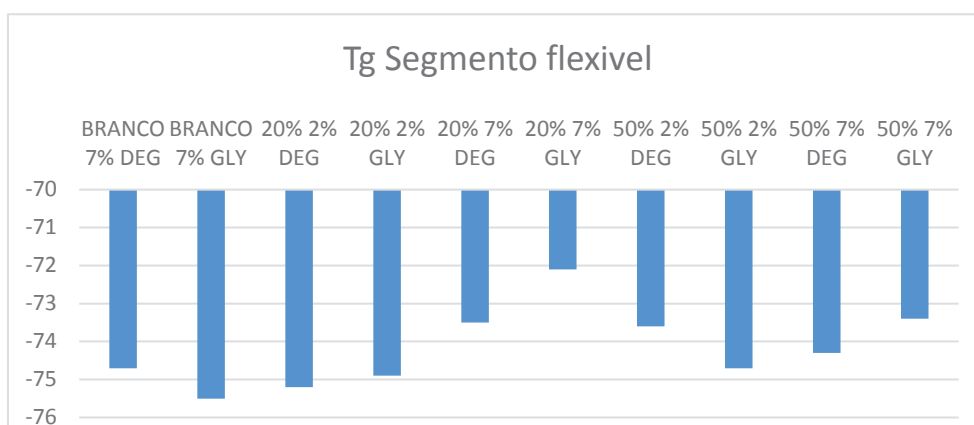


Figura 21. Gráfico Tg do segmento flexível dos elastômeros de PU

5.2.1.2. Análise termogravimétrica

Foram analisados os elastômeros de poliuretano. A avaliação termogravimétrica dos elastômeros à base da mistura de polióis e tolueno diisocianato mostrou que os mesmos possuem 2 estágios de degradação Figura 22. O primeiro refere-se à quebra das ligações uretânicas (BEYLER; HIRSCHLER,) que inicia-se na temperatura de 250°C aproximadamente com perda média de 33% em massa. A segunda decomposição está relacionada ao processo de decomposição do esqueleto carbônico do polioliol, inicia-se aproximadamente em 430°C com perda em média de 64% Tabela 14.

Tabela 14. Temperaturas de decomposição dos elastômeros derivados dos Pólios de PET e PBLH.

Amostra	1° Decomposição (°C)	2° Decomposição (°C)
Branco 7% DEG	285	452
Branco 7% GLY	300	453
20% 2% DEG	280	452
20% 2% GLY	283	455
20% 7% DEG	292	450
20% 7% GLY	278	458
50% 2% DEG	283	455
50% 2% GLY	285	462
50% 7% DEG	287	457
50% 7% GLY	271	458

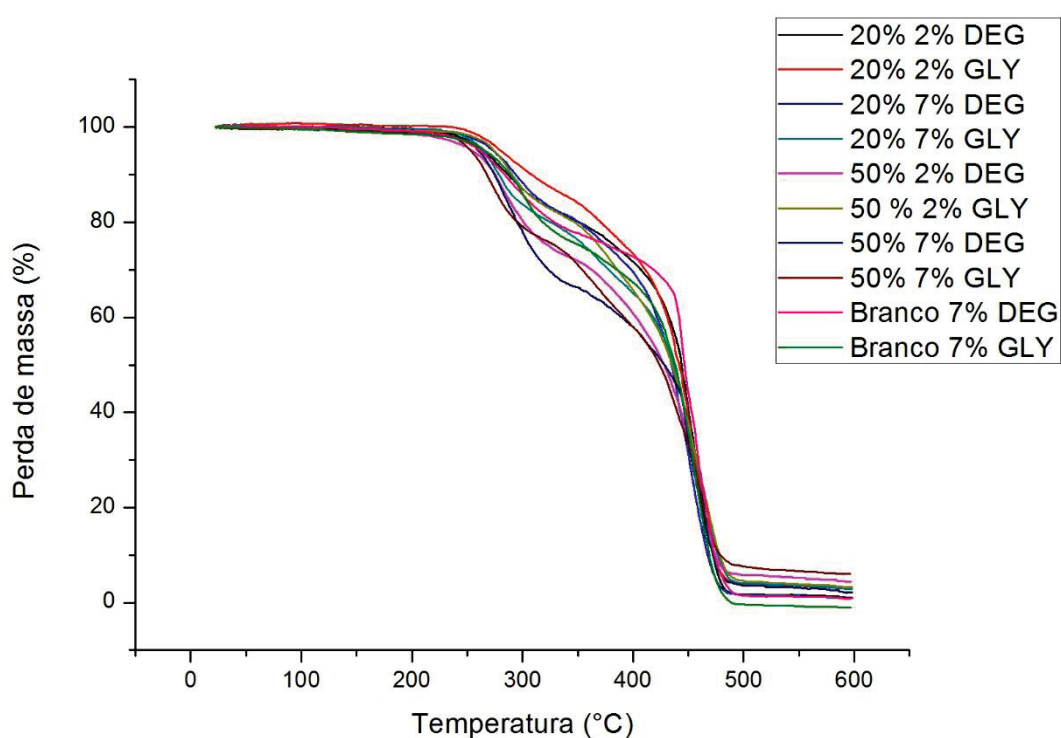


Figura 22. Análise termogravimétrica dos elastômeros de poliuretanos.

Observa-se que os elastômeros contendo poliol de PET na mistura não obtiveram melhoras na estabilidade térmica Figura 23. O poliol não melhora a estabilidade térmica do elastômero comparando-se com o branco a estabilidade os elastômeros tiveram uma diminuída na estabilidade.

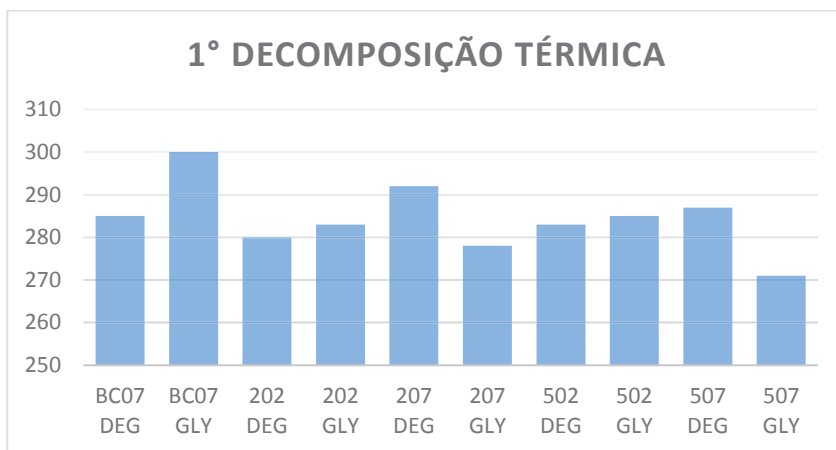


Figura 23. Gráfico de colunas comparativo da primeira decomposição térmica.

5.2.1.3. Ensaio mecânico de tração

Os elastômeros foram submetidos ao ensaio mecânico segundo as normas da ASTM. Cinco corpos de prova de cada tipo foram analisados num equipamento INSTRON sendo obtidos os valores do modulo de Young e da extensão na quebra, demonstrados na Tabela 15. O modulo de Young está diretamente ligado a interação dos átomos, por sua vez na cristalinidade de um polímero, se o modulo for alto ele é considerado rígido, se for baixo é considerado flexível. Os corpos de prova foram produzidos de acordo com a norma e tiveram o seguinte formato:

As curvas de Tensão versus Deformação para os elastômeros de poliuretano estão representadas no ANEXO III.

Pela análise das curvas é perceptível o aumento no valor de tensão máxima na ruptura com a adição do poliol de PET a mistura, indicando que o sistema se tornou mais rígido. O aumento na tensão representa que elastômero com poliol de PET resistiu mais à tração aplicada no ensaio antes da ruptura. Um perfil muito importante observado nas curvas foi à ausência da região que representa o comportamento de escoamento das cadeias polimérica. No entanto, esta característica revela um comportamento típico de um polímero macio e fraco segundo uma classificação simplificada dos polímeros, sugere um comportamento frágil VAN KREVELEN, (1990); CANEVAROLO JR, (2007).

Os valores de tensão máxima na ruptura dos elastômeros estão demonstrados na Figura 24. Observa-se no branco de PBLH que a glicerina por reticular as cadeias ofereceu resistência maior que banco com o DEG. Esta tendência não é observada com os elastômeros derivados do poliol de PET e PBLH. Os elastômeros com 20% de poliol de PET na composição apresentaram resistência maior com o DEG do que com a glicerina o que sugere que o DEG por não reticular as cadeias melhora a interação

intermolecular do polioli de PET, ou seja, o elastômero ganha resistência devido a coesão entre as cadeias poliméricas devido a estas interações e a glicerina por reticular dificulta estas interações. Ao observar as composições com 50% de polioli de PET na composição o processo inverte-se os elastômeros com glicerina apresentaram mais resistência, com aumento do teor do polioli ocorre uma soma dos efeitos, tanto interação intermolecular do polioli como a reticulação fazem com que a resistência aumente. Os elastômeros obtidos com polioli de PET na mistura apresentam uma grande complexidade devido aos diferentes efeitos possíveis, sendo o mais importante a interação intermolecular entre o polioli do PET o fator mais relevante para o aumento da resistência dos elastômeros.

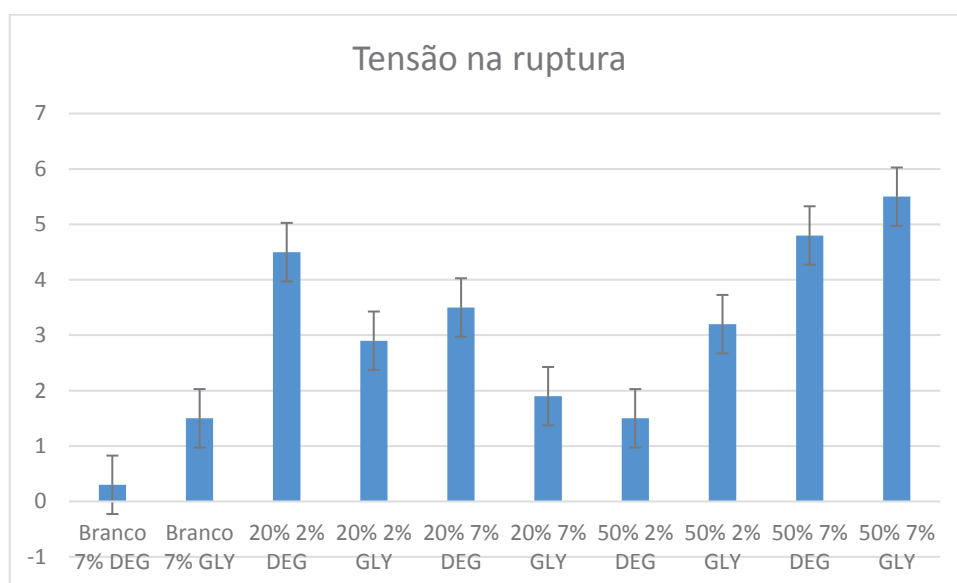


Figura 24. Gráfico tensão máxima na ruptura dos elastômeros de poliuretano.

Os cálculos referentes ao módulo de Young e do alongamento foram realizados pelo software do equipamento de ensaio de tração mecânica. Estes valores estão representados na Tabela 15.

Tabela 15. Dados obtidos pelo ensaio de mecânico de tração.

Amostra	Módulo de Young (Mpa)	Alongamento na quebra (%)
Branco 7% DEG	1,02089	480,90
Branco 7% GLY	7,58242	58,33
20% 2% DEG	12,6999	122,21
20% 2% GLY	11,60599	56,00
20% 7% DEG	24,74833	31,79
20% 7% GLY	12,38556	34,13
50% 2% DEG	26,68431	14,13
50% 2% GLY	11,39154	92,75
50% 7% DEG	17,73404	86,33
50% 7% GLY	22,46636	64,17

Na Figura 25 estão representados os valores do módulo de Young das amostras de elastômeros. Os resultados estão coerentes ao observado na tensão máxima na ruptura. Os resultados indicam que o DEG facilita a interação intermolecular o que aumenta a cristalinidade do elastômero logo resulta no aumento do módulo. A glicerina oferece resistência pelo aumento do teor de reticulação, mas ao mesmo tempo dificulta a interação intermolecular do polioli de PET, diminuindo pouco o módulo de Young. Porém com o aumento do teor de polioli junto com teor de isocianato com glicerina a interação intermolecular do polioli juntamente é somada com reticulação e o teor de segmento rígido, tornando este elastômero resistente.

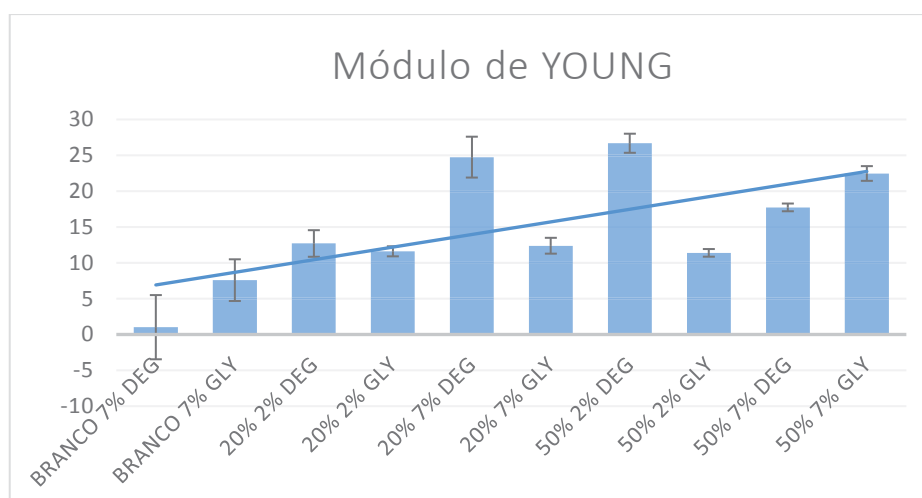


Figura 25. Gráfico do módulo de Young dos elastômeros.

A Figura 26 apresenta a porcentagem de alongamento na quebra dos elastômeros, neste gráfico é omitido o valor da expansão do branco derivado do DEG, por apresenta um valor de 480% de expansão na quebra. Observa-se no gráfico que as deformações em média não ultrapassam o 100%. O alongamento medido entre as composições seguiu um perfil similar a tensão máxima na ruptura. O aumento do teor de polioli no elastômero permitiu que algumas composições obtivessem um alongamento maior enquanto outras não tiveram mais que 40% de alongamento.

Os elastômeros com polioli na mistura melhoram a resistência e o módulo de Young. Esses elastômeros são bastantes complexos devidos a funcionalidade do PBLH que permite reticulação, a interação intermolecular do polioli de PET, o teor de isocianato e teor rígido e o uso do DEG ou da glicerina tornam o sistema complexo. Conclui-se então que o polioli de PET tem o papel importante no aumento da rigidez do material.

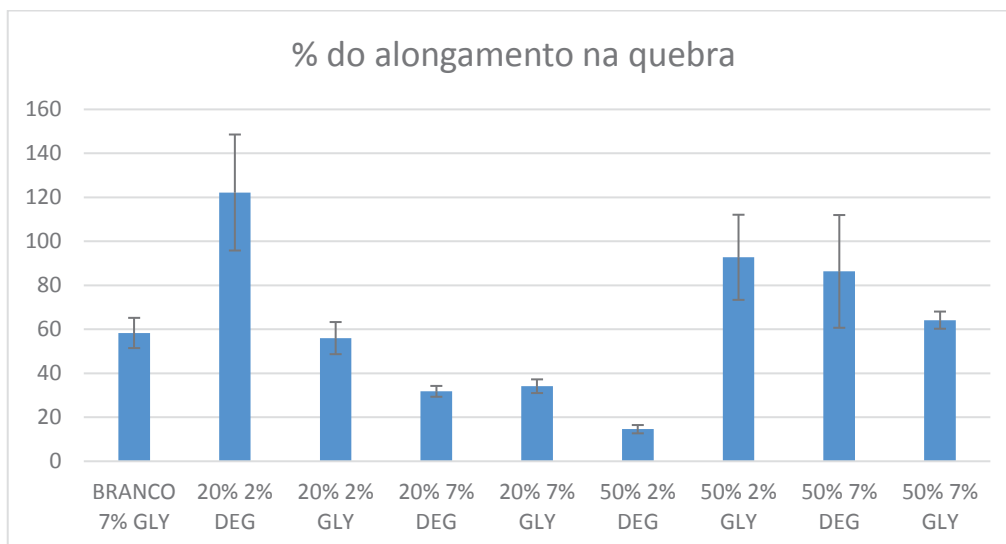


Figura 26. Gráfico da porcentagem de expansão na quebra dos elastômeros.

5.3. Síntese de adesivos de poliuretano

Após a síntese e caracterização do polioli de PET reciclado, foram preparados os adesivos de poliuretano para aplicação em moldes de madeira.

5.3.1. Síntese de adesivos com polioli derivado do PET reciclado e Tolueno diisocianato

Os adesivos de poliuretano foram obtidos através do método one-shot, isto é, em uma única etapa reacional. Cálculos para a obtenção dos adesivos estão disponíveis no Anexo II Silva (2014).

Ao final da reação, a solução (em metil-etil-cetona) apresentou uma coloração castanha-escura, devido a coloração escura do polioli de PET, as reações foram conduzidas em banho de gelo para que a polimerização se desse controlada e lentamente.

Os adesivos de PU à base de polioli de PET reciclado e tolueno diisocianato (TDI) foram vertidos em moldes de madeira. Os adesivos possuem coloração castanha, apresentaram transparência na menor razão NCO/OH e opaco nas maiores, ficaram rígidos e quebradiços.

Os adesivos foram sintetizados com diferentes razões NCO/OH = 1,1; 1,2 e 1,3 que influenciaram diretamente na flexibilidade e na adesão dos materiais. Os adesivos curaram em menos de 24h a temperatura ambiente, deixados apenas em capela para a evaporação do solvente e cura. As frações que foram colocadas em molde de madeira de Pinus Sp tiveram adesão total, fenômeno observado para todas as composições.

Após a secagem do adesivo (24h em temperatura ambiente) os corpos de prova foram levados para corte de acordo com a norma da ASTM. Os corpos ficaram com a seguinte forma.

5.3.2. Caracterização dos adesivos de poliuretano

5.3.2.1. Calorimetria exploratória diferencial

A avaliação térmica dos adesivos, derivados do poliálcool de PET e tolueno diisocianato, por DSC revelou que os materiais apresentaram até três Tg's, uma do segmento flexível, abaixo de 100°C e a outra relacionada ao segmento rígido acima de 100°C, o adesivo 30% GLY apresentou uma Tm em 178,1°C, estes dados podem ser observados na Tabela 16.

Tabela 16. Dados da temperatura de transição vítrea dos adesivos sintetizados.

Amostra	Tg 1 (°C)	Tg 2 (°C)	Tg 3 (°C)	Tm (°C)
10% DEG	31,3	93,5	115,4	-
10% GLY	15,8	76,1	-	-
20% DEG	-	89,8	136,8	-
20% GLY	-	-	162,4	-
30% DEG	-	-	167,6	-
30% GLY	-	78,6	-	178,1

Com base nestes eventos endotérmicos dos adesivos de PU pode-se dizer que os adesivos com baixo teor segmento rígido (10%), apresentaram duas temperaturas de transição vítrea abaixo de 100°C, os adesivos com maior teor de segmento rígido (20 e 30%), apresentaram de modo geral temperaturas de transição vítrea do segmento rígido elevadas acima de 100°C. A amostra 30% GLY apresentou uma temperatura de fusão. Este comportamento deve-se ao bom empacotamento das cadeias que favorecem a formação de regiões cristalinas.

5.3.1.2. Ensaio mecânico de cisalhamento

Tensão de cisalhamento também denominada tensão tangencial é uma forma de tensão gerada por forças aplicadas a um corpo de prova em sentidos iguais ou opostos, na mesma direção, porém com intensidades diferentes, no material analisado. Um exemplo disso é a aplicação de forças paralelas, em sentidos opostos, como a gerada no corte em tesouras.

Uma força de corte é a componente tangencial da força que age sobre determinada superfície dividida pela área da superfície em que esta força atua, originando uma tensão, a de cisalhamento (Callister, 2002 ;Kloss, 2007). A tensão a que se refere é dada pela seguinte expressão (Equação 2)

Equação 2:

$$\tau = F / A$$

Em que:

τ = tensão de cisalhamento

F = força

A = área

O ensaio mecânico foi realizado em máquina de ensaio universal INSTRON 5567 e teve por princípio o deslizamento de duas placas paralelas de madeira, uma sobre a outra, unidas por adesivos de uretânicas. Desta forma, a carga aplicada às extremidades do corpo de prova em sentidos opostos caracteriza uma força tangencial que, dividido pela área central deste corpo define a tensão cisalhante ou tensão máxima, correspondente à quebra das cadeias poliméricas do adesivo que unem as placas de madeira.

A avaliação dos resultados obtidos para os adesivos de composição 10% TDI_{livre} com DEG Figura 27 foi uma das composições mais resistentes dentre as dez amostras analisadas, em sete houve a ruptura no corpo de prova de madeira, sendo mantida intacta a área sobre a qual estava o adesivo polimérico. Em duas amostras analisadas não houve a ruptura de prova, estes deslizaram pelas garras do equipamento, e um corpo de prova apenas rompeu apresentando uma resistência ao cisalhamento de 7 MPa.

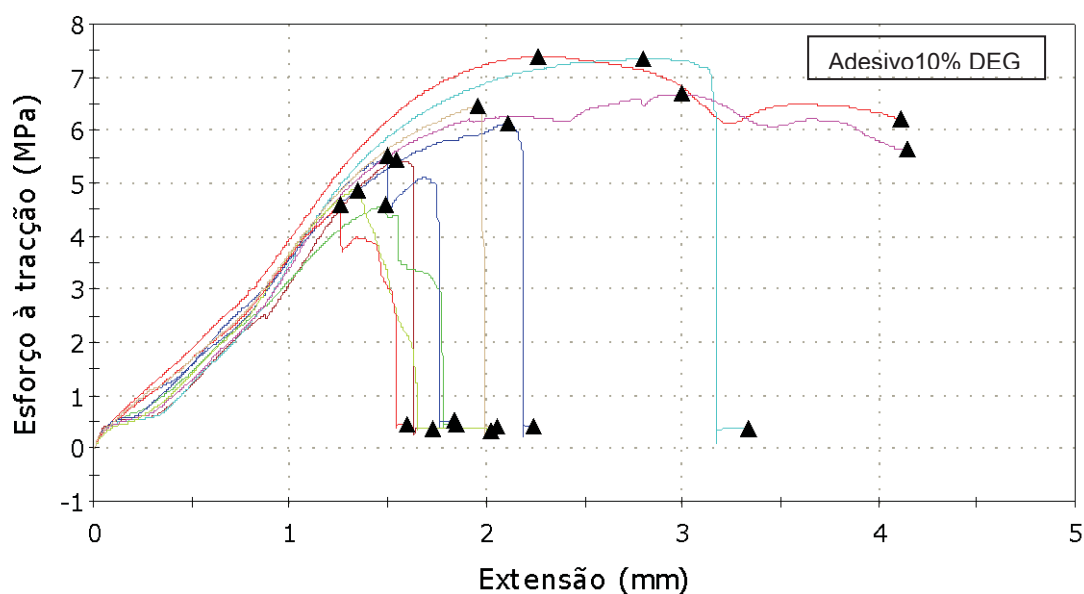


Figura 27. Ensaio de cisalhamento para o adesivo em madeira 10% DEG, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s⁻¹.

Para os adesivos de composição 10% de TDI_{livre} com GLY Figura 28, três corpos de prova obtiveram a ruptura no adesivo, apresentando resistência ao cisalhamento média 7,5 MPa. No total 14 corpos de prova não resistiram ao procedimento sendo a média da tensão suportada pelos mesmos de 5,5 MPa.

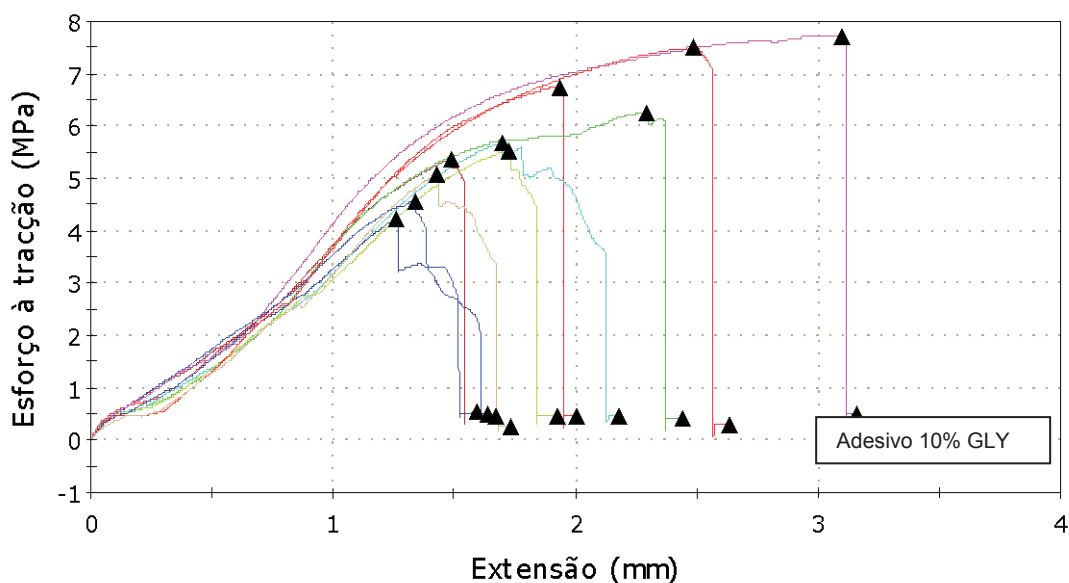


Figura 28. Ensaio de cisalhamento para o adesivo em madeira 10% GLY, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s-1.

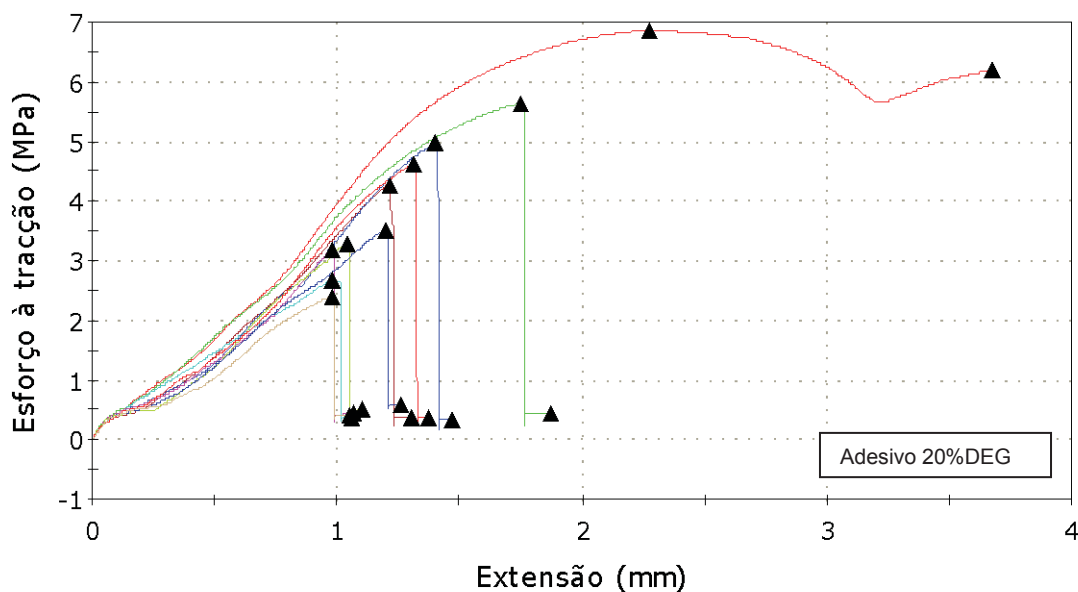


Figura 29. Ensaio de cisalhamento para o adesivo em madeira 20% DEG, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s-1.

As composições dos adesivos 20% de TDI_{livre}, tanto para o DEG como GLY Figura 29 e Figura 30, obtiveram resultados inferiores ao apresentado nas composições anteriores. O adesivo composto com DEG apresentou resistência ao cisalhamento de

4,0 MPa em média, dois corpos de prova apresentaram resistência 2,5 MPa fato atribuído a má distribuição do adesivo no corpo de prova. As amostras com GLY suportaram 3,5 MPa em média de tensão.

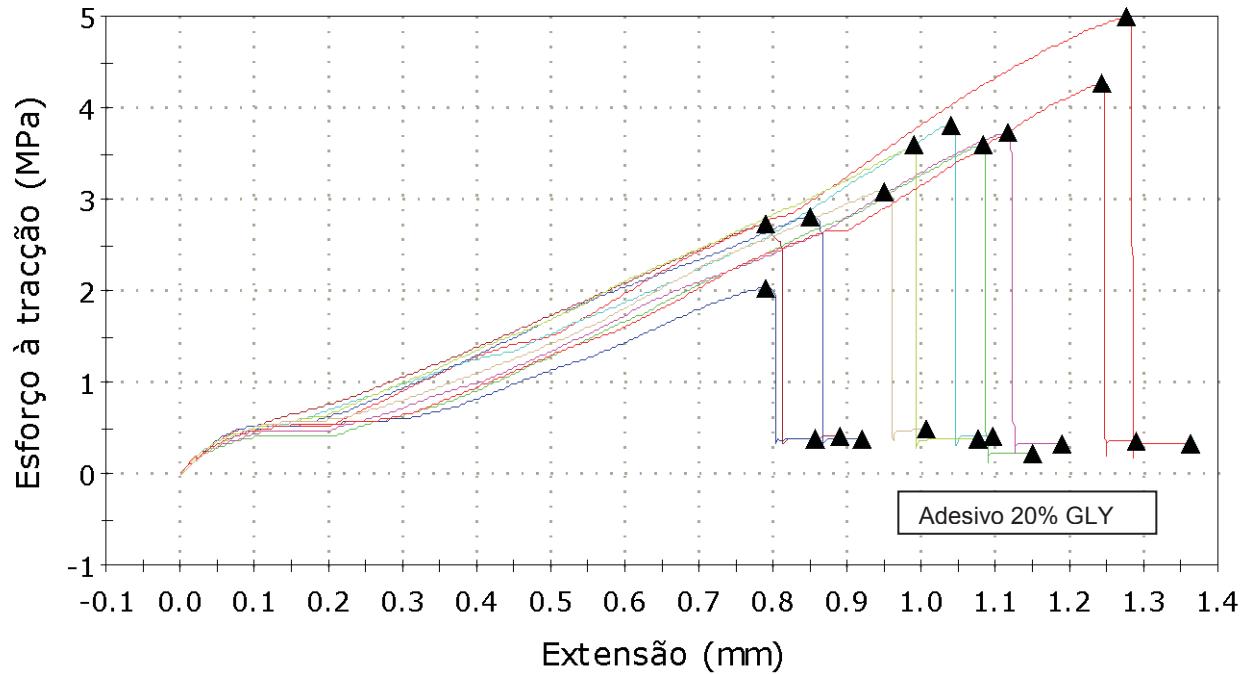


Figura 30. Ensaio de cisalhamento para o adesivo em madeira 20% GLY, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s-1.

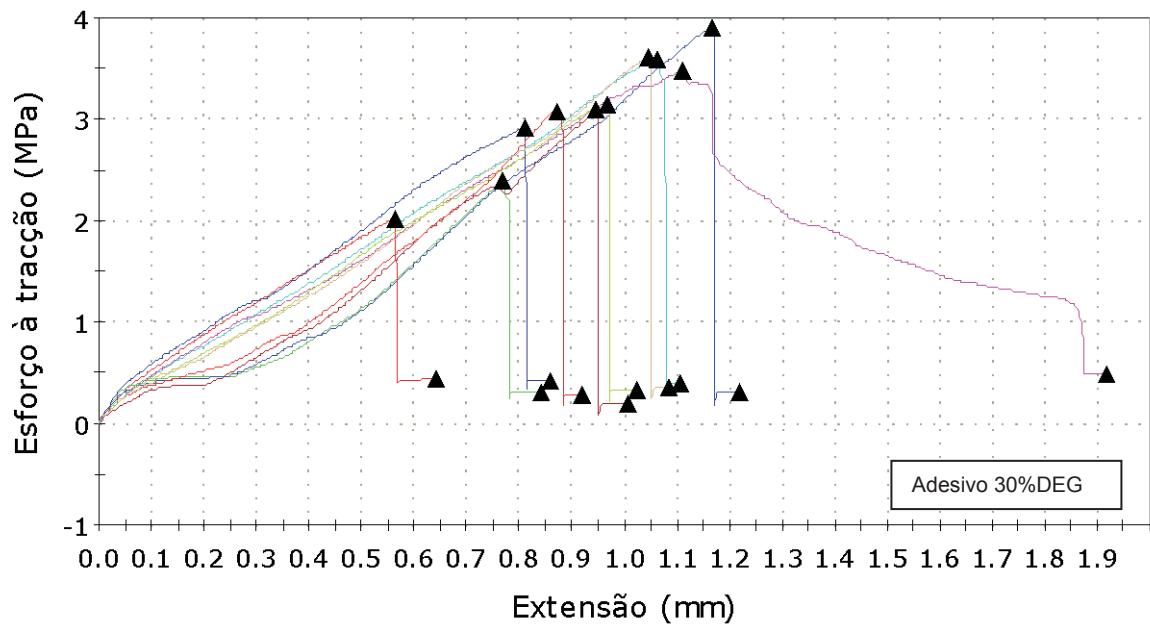


Figura 31. Ensaio de cisalhamento para o adesivo em madeira 30% DEG, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s-1.

As Figura 31 Figura 32 apresentam os resultados das amostras de adesivos 30%, DEG e GLY respectivamente, estas duas composições apresentaram os piores resultados dentre todas as composições produzidas. As amostras de DEG, apresentaram tensões médias em torno de 3,0 MPa. As amostras de GLY apresentaram em média 2,0 MPa

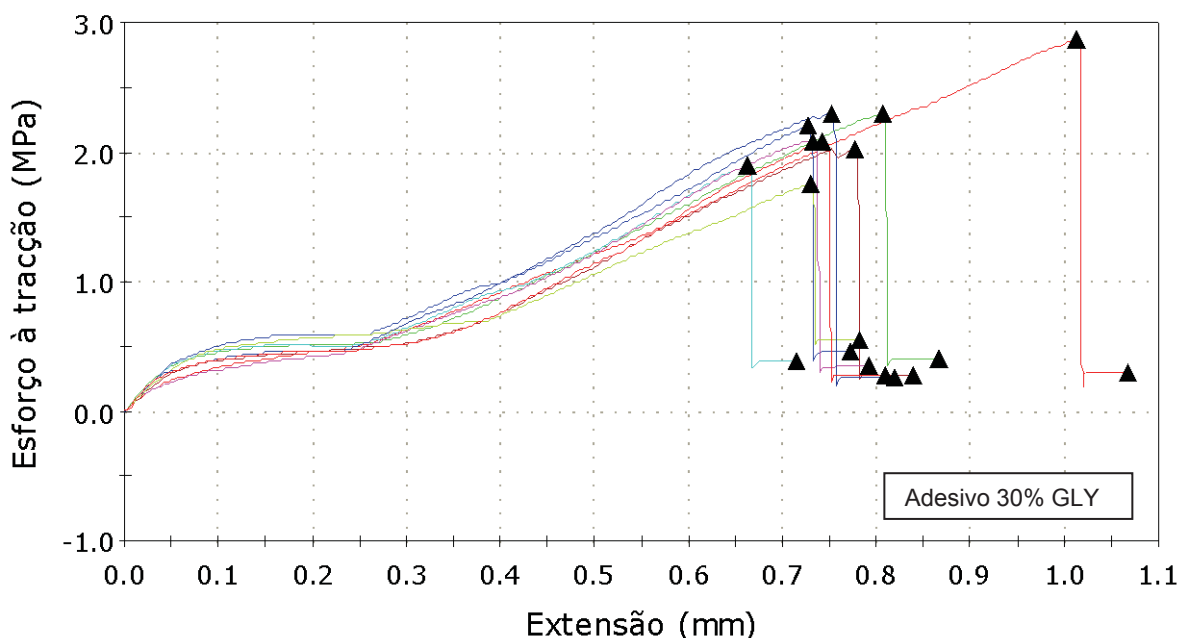


Figura 32. Ensaio de cisalhamento para o adesivo em madeira 30% GLY, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s-1.

Os resultados indicam, que os adesivos com maiores teores de isocianato livre apresentam menores resistência ao cisalhamento. Após a ruptura das amostras foi observado as características do adesivo nas faces dos corpos de prova, os maiores teores de isocianato livre apresentaram uma cura desuniforme e cristalina. As composições com 30% de TDI_{livre} Ficaram muito rígidas e quebradiças, o que facilitou o esfrelamento dos cristais formados. Os adesivos com 10% de TDI_{livre} que obtiveram os melhores resultados, apresentaram um filme bastante uniforme e totalmente distribuído na área da madeira, além disto apresentaram boa transparência e rigidez.

Pode-se concluir que os adesivos com menor teor de isocianato livre (10%), foram os melhores adesivos produzidos, eles apresentaram a melhor adesão e espalhamento no corpo de prova. O adesivo pode ter penetrado no corpo de prova aumentando ainda mais sua resistência. O fato da maioria dos rompimentos for no corpo de prova é um indicio de a resistência do adesivo ser maior do que o próprio material empregado.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

CAPÍTULO 1. SÍNTESE DOS POLIÓIS DE PET R E V

- Os polióis derivados do PET virgem ou reciclado e dos sistemas catalíticos acetato de zinco ou metassilicato de sódio foram obtidos com sucesso. O procedimento adotado é eficiente para obtenção de polióis com maiores massas molares.
- A caracterização dos polióis pelo RMN indicou a presença dos di-alcoois EG e DEG na estrutura química do polioliol, fato este observado nos cromatogramas que indicaram picos com massas molares muito próximos.
- O comportamento térmico do polioliol foi semelhante aos trabalhos publicados na literatura, indicando que o polioliol decompõem-se primeiro e posteriormente policondensa entre si. O DSC indicou que o polioliol apresenta apenas um Tg.
- O planejamento fatorial de Taguchi indicou quais as condições experimentais são ideais para produção de polioliol com alta taxa de conversão de polioliol.
- O estudo demonstrou que para obtenção de polióis derivados de PET reciclado os dois tipos de catalise empregados são equivalentes. Foi selecionado apenas o polioliol derivado do metassilicato de sódio devido a sua possibilidade de reutilização e menor toxicidade perante o acetato de zinco.

CAPÍTULO 2. SÍNTESE DE ELASTÔMEROS E ADESIVOS

- Os elastômeros derivados dos polióis de PET e PBLH foram obtidos com sucesso. Os resultados demonstraram que o polioliol aumenta a rigidez do elastômero comparando-se com o PBLH. Além do polioliol ser compatível com o PBLH não apresentando separação de fases.
- O ensaio mecânico de tração dos elastômeros com polioliol de PET demonstraram um aumento da tensão máxima, juntamente com um aumento do módulo de Young. O aumento da rigidez do material está associado as interações intermoleculares do PET, que aumentam a cristalinidade do elastômero por sua vez tornando-o mais rígido.
- Os ensaios térmicos de TGA mostraram que o polioliol de PET não apresentou melhora na estabilidade térmica. Para o DSC foi notado que o polioliol de PET interferiu na Tg do segmento flexível, a Tg ficou mais positiva, logo ocorreu um aumento da cristalinidade do elastômero que é coerente com aumento da rigidez dos elastômeros derivados do polioliol de PET.
- Os adesivos derivados do polioliol de PET foram obtidos com sucesso, o aumento do teor de isocianato resultou num adesivo mais rígido e quebradiço, enquanto o menor

teor resultou num adesivo levemente flexível e resistente. Os adesivos colaram as duas superfícies da madeira utilizada, e resistiram totalmente ao estresse mecânica da serra para confecção final dos corpos de prova.

- O ensaio mecânico de cisalhamento demonstrou que a composição com teor de isocianato de 10% foi a melhor composição, pois apresentou maior resistência apesar da maioria dos corpos de prova não terem resistido ao ensaio, esta composição devido as suas propriedades pode esticar levemente o que indica que o adesivo interagiu com a madeira ficando bem aderido a ela. Enquanto os de maiores teores de isocianato tiveram baixa resistência ao ensaio devido a maior rigidez e fragilidade do adesivo resultou num adesivo frágil.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALBINO V. S., FÁBIO AKIRA MORI, L. M. M. Estudo da interface madeira-adesivo de juntas coladas com resorcinol-formaldeído e madeira de *Eucalyptus grandis* w . Hill ex Maiden . Study of the interface wood - adhesive joints glued with resorcinol-formaldehyde and wood from *Eucalyptus grandis* w . Hil. *Sci. For.* **38**, 509–516 (2010).

ALBINO V. S., FÁBIO AKIRA MORI, L. M. M. A study of the bonding of wood FROM *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden Using Resorcinol-Formaldehyde Adhesive. *Cerne* **16**, 443–449 (2010).

ANIS, M. et al. Journal of Materials Science & Technology Effect of Sodium Metasilicate on Structural , Optical , Dielectric and Mechanical Properties of ADP Crystal. v. 32, p. 62–67, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PET (ABIPET), *Nono Censo da Reciclagem do PET no Brasil*, Disponível em < <http://www.abipet.org.br/>> acesso em 20 de maio de 2014.

ASTM – American Society for Testing and Material – *Annual Book of ASTM Standard. D638-99 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.*

ASTM – American Society for Testing and Material – *Annual Book of ASTM Standard. D2339-98 R04 Test Method for Strength Properties of Adhesives in Two-Ply Wood Construction in Shear by Tension Loading*

ASTM – American Society for Testing and Material – *Annual Book of ASTM Standard. D4274-99 Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols.*

BEYLER, C. L.; HIRSCHLER, M. M. SECTION ONE CHAPTER 7 **Thermal Decomposition of Polymers.** p. 110–131, [s.d.].

Callister, W. D. *Ciência e Engenharia dos Materiais- Uma Introdução.* 624 (2002).

CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 3, p. 352–418, mar. 2007.

CHAUDHARY, S. et al. Microwave assisted glycolysis of poly(ethylene terephthalate) for preparation of polyester polyols. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 5, p. 2779–2788, 5 set. 2013.

COELHO, C. C. et al. o Poliuretanos de Polibutadieno Líquido Hidroxilado , Di-isocianato de Tolileno e Etilenoglicol : Comportamento Mecânico e Morfologia. n. 1, [s.d.].

DEGEER, S. L. et al. Optimizing application parameters for lactic acid and sodium metasilicate against pathogens on fresh beef , pork and deli meats. v. 118, p. 28–33, 2016.

DUQUE-INGUNZA, I. et al. Process optimization for catalytic glycolysis of post-consumer PET wastes. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 89, n. 1, p. 97–103, 15 jan. 2013.

GUO, F. et al. Calcined sodium silicate as solid base catalyst for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 3, p. 322–328, mar. 2010.

GUO, F. et al. Transesterification mechanism of soybean oil to biodiesel catalyzed by calcined sodium silicate. **Fuel**, v. 93, p. 468–472, mar. 2012.

IMRAN, M. et al. catalysts for the chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) via glycolysis. v. 98, p. 904–915, 2013.

KARAYANNIDIS, G. P. et al. Chemical Recycling of PET by Glycolysis: Polymerization and Characterization of the Dimethacrylated Glycolysate. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 291, n. 11, p. 1338–1347, 9 nov. 2006.

KIM, D.; LEE, K. T. Analysis of specific migration of monomers and oligomers from polyethylene terephthalate bottles and trays according to the testing methods as prescribed in the legislation of the EU and Asian countries. v. 31, p. 1001–1007, 2012.

Kloss, J. R. Síntese e Caracterização de Poliuretanos. 201 (2007). at 168. Munson, B. R., Young, D. F. & Okiishi, T. H. *Fundamentos da Mecânica dos Fluidos - Munson*. 584

LÓPEZ-FONSECA, R. et al. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 6, p. 1022–1028, jun. 2010.

MISHRA, D.; KUMAR SINHA, V. Eco-economical polyurethane wood adhesives from cellulosic waste: Synthesis, characterization and adhesion study. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 30, n. 1, p. 47–54, jan. 2010.

PARDAL, F.; TERSAC, G. Comparative reactivity of glycols in PET glycolysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 11, p. 2567–2578, nov. 2006a.

PARDAL, F.; TERSAC, G. Kinetics of poly(ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. I. Evolution of liquid and solid phases. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 12, p. 2840–2847, dez. 2006b.

PARDAL, F.; TERSAC, G. Kinetics of poly(ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. Part II: Effect of temperature, catalyst and polymer morphology. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 4, p. 611–616, abr. 2007.

PATEL, M. R.; PATEL, J. V.; SINHA, V. K. Polymeric precursors from PET waste and their application in polyurethane coatings. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 1, p. 111–115, out. 2005.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. DE. Poli (Tereftalato de Etileno), PET : Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese , Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. v. 19, p. 121–132, 2009.

SILVA, Simone Adriane. Síntese e caracterização de poliuretanos- espumas flexíveis puras e compostos a partir de polióis de óleo de milho: epoxidado e transesterificação-epoxidado. E adesivos à base de derivados de óleo de rícino (dietilenoglicol e butanodiol).2014, 200f. Tese (Doutorado em Química orgânica). Universidade Federal do Paraná, Paraná.

STOJADINOVII??, S. et al. Characterization of the plasma electrolytic oxidation of titanium in sodium metasilicate. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 226–233, 2013.

TAKEICHI, T.; UJIIE, K.; INOUE, K. High performance poly(urethane-imide) prepared by introducing imide blocks into the polyurethane backbone. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11225–11231, nov. 2005.

VALERO, M. F. Adhesivos tipo poliuretano obtenidos a partir de aceite de ricino y almidón químicamente modificados. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 657–662, 2013.

VAN KREVELEN, D. W. Properties of Polymers – their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions, Elsevier Science, Amsterdam, 1990.

VILAR, W. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 3^a. ed. 2004.

WIRPSZA, Z. **POLYURETHANES: Chemistry, Technology and Applications**. 1. ed. London: Ellis Horwood, 1993. p. 516

YEGANEH, H. & MEHDIZADEH, M. R. Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol. **Eur. Polym. J.** **40**, 1233–1238 (2004).

YESIL, S. Effect of carbon nanotube reinforcement on the properties of the recycled poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) (r-PET/PEN) blends containing functional elastomers. *Materials and Design* **52** (2013) 693–705

ANEXO I

Cálculos dos reagentes para síntese dos elastômeros de poliuretano.

Para os cálculos foi necessário determinar os valores de equivalente grama (eq.g) dos reagentes, através da equação 3. Para os polióis este cálculo foi realizado a partir dos dados de índice de hidroxila do PBLH e do PET, os pré polímeros foram obtidos de acordo com as proporções da Tabela 4.

Equação 3:
$$1 \text{ eq. g} = \frac{\text{Mol do reagente}}{\text{n}^\circ \text{ de funções reativas}}$$

Os polióis foram calculados a partir de seu índice hidroxila como mostrado a seguir:

Poliol de PET I.OH = 278,75 mg KOH/g de amostra

PBLH I.OH. = 47,788 mg KOH/g de amostra (fornecido pelo fabricante)

A partir destes dados é possível definir o equivalente grama de hidroxila dos polióis, tomando como exemplo o PBLH:

$$\begin{array}{l} 56,11 \text{ g KOH} \text{ ----- } 1 \text{ eq OH} \\ 0,047788 \text{ g KOH} \text{ ----- } x \text{ eq OH} \\ \boxed{x = 0,8517 \times 10^{-3} \text{ eq OH}} \\ 1 \text{ g PBLH} \text{ ----- } 0,8517 \times 10^{-3} \text{ eq OH} \\ y \text{ g PBLH} \text{ ----- } 1 \text{ eq OH} \\ \boxed{y = 1174,12 \text{ g possui } 1 \text{ eq OH}} \end{array}$$

Na Tabela 17 estão citados os valores de equivalente grama calculados para cada reagente utilizado. Com o equivalente grama calculado foi feito o cálculo dos reagentes tomando como exemplo o PU de 2% NCO livre, utilizando 80% eq.g OH de PBLH e 20% eq.g OH de poliol de PET e DEG como extensor de cadeia.

Tabela 17. Número de pontos e reativos e equivalente grama dos reagentes.

Reagente	Mol	Nº de pontos reativos	Eq. grama	Método de calculo
TDI	174,0	2	87	Equação 1
DEG	106,12	2	53,06	Equação 1
Glicerina	92,09	3	30,70	Equação 1
PET	1100-400	2	225,57	Índice de OH
PBLH	2800	2-3	1174,12	Índice de OH

PU de 2% de NCO livre, utilizando poliol PBLH, poliol de PET e DEG como extensor.

-Primeiro foi realizado o cálculo de proporção de cada polioliol na reação de obtenção do pré-polímero, tomando como exemplo o polioliol de PET, temos que:

1 eq OH ----- 225,57 g de Polioliol de PET

0,2 eq OH ----- Xa g de Polioliol de PET

Xa= 45,114 g de Polioliol de PET contém 20% de equivalentes OH

Cálculo semelhante foi realizado para o PBLH, resultando em:

Xb= 939,30 g de PBLH contém 80% de equivalentes OH

Desta forma temos que para cada 45,114g de polioliol de PET corresponde a 939,30 g de PBLH. Proporcionalmente 10g de polioliol de PET correspondem a 208,21g de PBLH. Tomando esta proporção como referência, foi feito o cálculo do TDI:

1 eq OH reage com 1 eq NCO

225,57g de polioliol PET ----- 1 eq OH ----- 1 eq NCO

225,57g de polioliol PET ----- 87,0g de TDI

10,0g de polioliol PET ----- Ya g de TDI

Ya= 3,87g de TDI

Cálculo semelhante foi realizado para o PBLH, temos que: Yb= 15,43g de TDI.

Para o excesso de TDI primeiro para o polioliol PET temos:

100g de pré-polímero ----- **2** NCO livre

(10g Polioliol de PET + Ya g de TDI + $m_{\text{TDI livre A}}$) ----- [$m_{\text{TDI livre A}}$ x MM NCO (42g/mol)] / Eq g TDI

$m_{\text{TDI livre A}}$ = 1,67g de TDI

De forma semelhante para o PBLH temos: $m_{\text{TDI livre B}}$ = 9,67g de TDI. Agora temos que a massa total de TDI com excesso foi de 30,64g de TDI e a massa total de TDI livre para reagir com extensor de cadeia foi de 11,34g de TDI este valor é utilizado para determinar a quantidade de DEG que vai ser utilizada para concluir a síntese de elastômero de acordo com a seguinte relação:

1 Eq. g de DEG ----- 1 Eq. g de TDI

53,06g de DEG ----- 87g de TDI

Zg de DEG ----- 11,34g de TDI

Z= 6,92g de DEG

Para um elastômero com as características de razão NCO/OH= 1, 2% de NCO livre, mistura de polióis de PET e PBLH 20% e 80% eq OH respectivamente, utilizando TDI e DEG como extensor de cadeia são utilizadas as seguintes quantidades de reagentes: 10g de poliol de PET; 208,21g de PBLH; 30,64g de TDI e 6,92g de DEG.

ANEXO II

Cálculos dos reagentes para síntese dos adesivos de poliuretano.

Para um PU com NCO/OH = 1,3 com polirol PET reciclado (IOH = 278,75 mg.g⁻¹ KOH) e TDI:

$$\begin{aligned} 56,11 \text{ g} & \text{-----} 1 \text{ Eq OH} \\ 278,75 \cdot 10^{-3} \text{ g} & \text{-----} x \text{ Eq OH} \\ x & = 4,9679 \cdot 10^{-3} \text{ Eq OH} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 4,9679 \cdot 10^{-3} \text{ Eq OH} & \text{-----} 1 \text{ g amostra} \\ 1 \text{ Eq OH} & \text{-----} y \\ y & = 201,29 \text{ g (contém 1 Eq OH)} \end{aligned}$$

Para um PU com 0% de NCO_{livre}

$$\begin{aligned} 1 \text{ Eq OH} & \text{-----} 1 \text{ Eq NCO} \\ 201,29 \text{ g} & \text{-----} 87 \text{ g} \\ 100 \text{ g} & \text{-----} w \\ w & = 43,221 \text{ g} \end{aligned}$$

Para um PU com 30% de NCO_{livre}

$$\begin{aligned} 43,221 \text{ g} & \text{-----} 100\% \\ i \text{ g} & \text{-----} 30\% \\ i & = 12,96 \text{ g NCO}_{\text{livre}} \end{aligned}$$

$$30\% \text{ de NCO}_{\text{livre}} = 43,221 \text{ g} + 12,96 \text{ g} = 56,18 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} 100 \text{ g PP} & \text{-----} 30 \text{ g} \\ 201,29 + 56,18 + m \text{ TDI}_{\text{livre}} & \text{-----} m \text{ NCO/ TDI} \\ m \text{ TDI} & = 435,45 \text{ g} \\ m \text{ PP} = 201,29 + 435,45 + 55,34 & \Rightarrow m \text{ PP} = 696,72 \text{ g} \end{aligned}$$

Para 100 g:

TDI

696,72 g PP ----- 435,45 g TDI livre

100 g ----- t

t = 62,5 g ----- 80%

t' ----- 100%

t' = 78,12 g

Poliol de PET

696,72 g ----- 201,29 g (em função do IOH)

78,12 g ----- p

p = 23,09 g

Agente de reticulação GLY

1 Eq OH ----- 1 Eq NCO

30,69 g ----- 87 g

g ----- 12,67 g

g = 4,47 g ----- 99,5%

g' ----- 100%

g' = 4,49 g

ANEXO III

Curvas de tensão x deformação dos elastômeros de poliuretano.

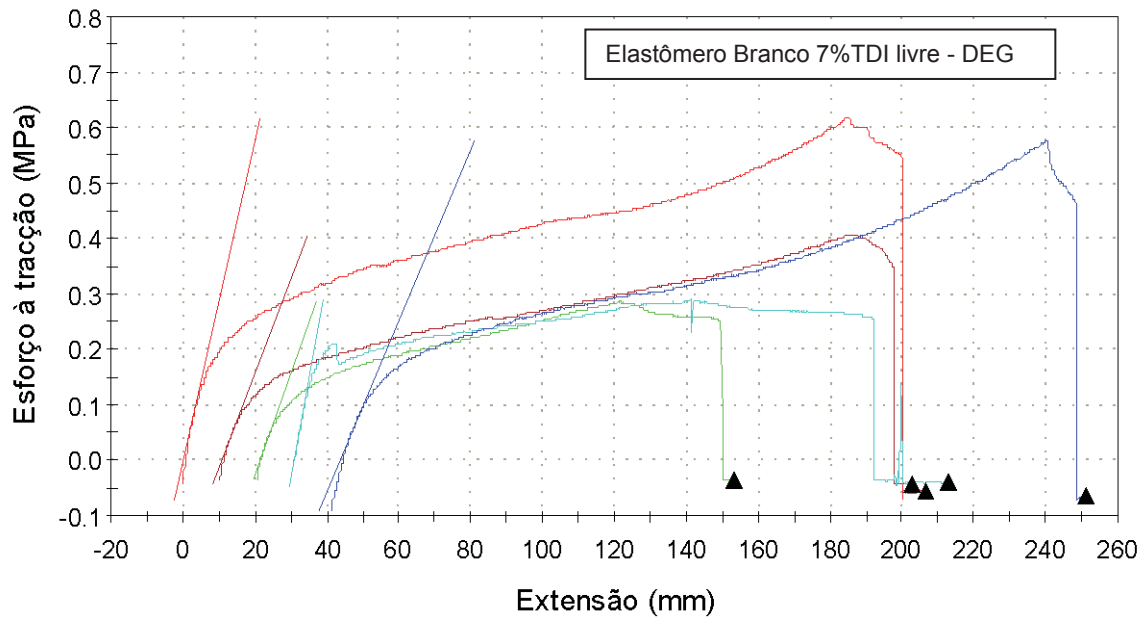


Figura 33. Curvas de tensão x deformação, Branco 7% DEG.

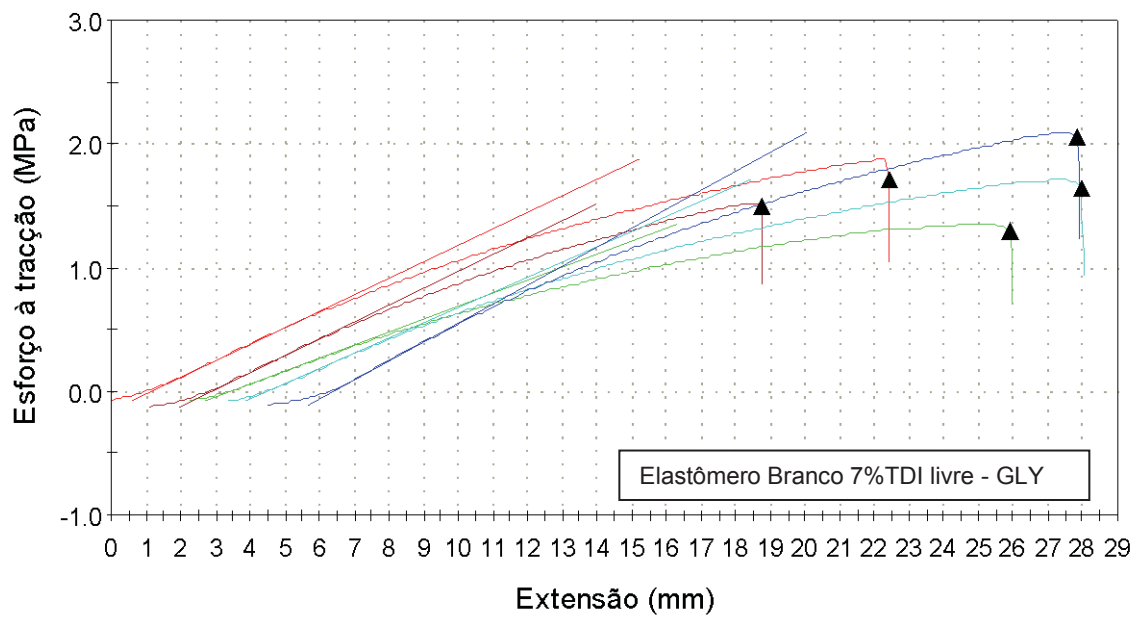


Figura 34. Curvas de tensão x deformação, Branco 7% GLY.

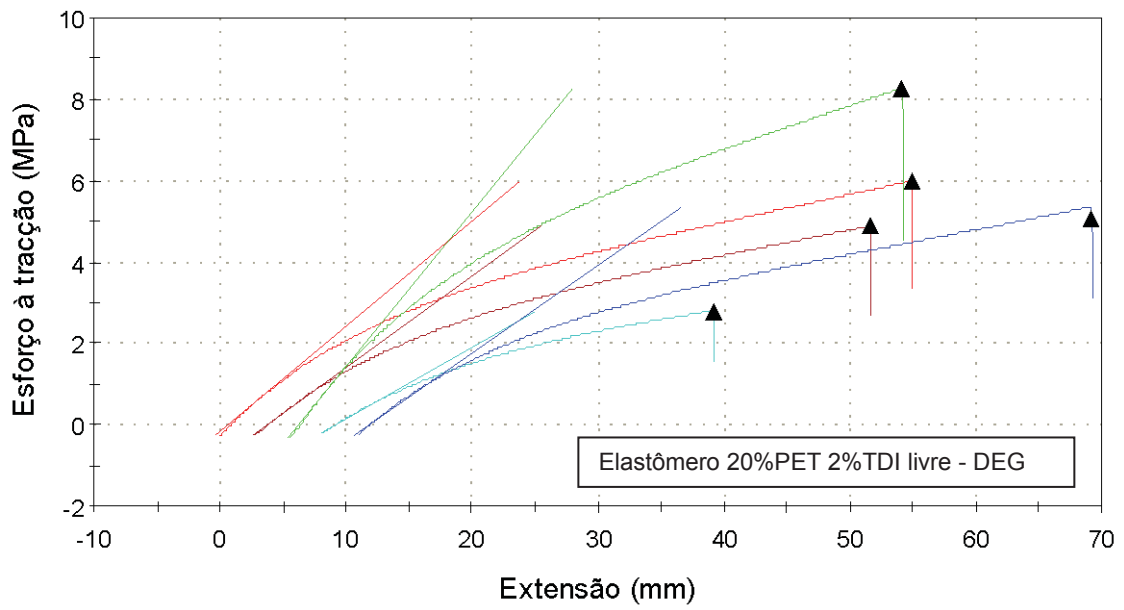


Figura 35. Curvas de tensão x deformação, 20% PET 2% TDI DEG.

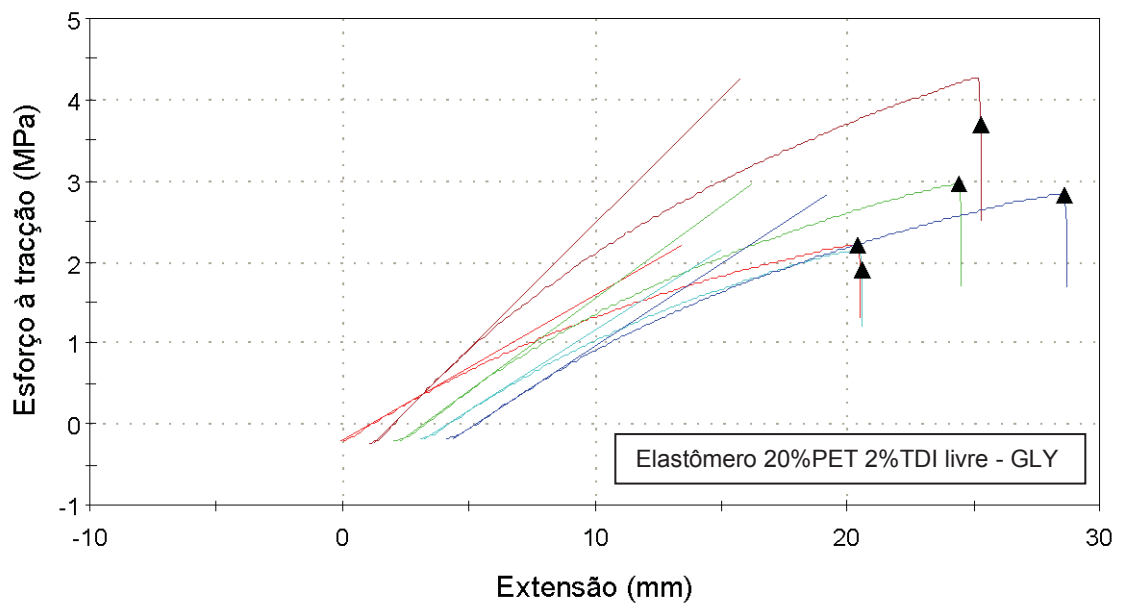


Figura 36. Curvas de tensão x deformação, 20% PET 2% TDI GLY.

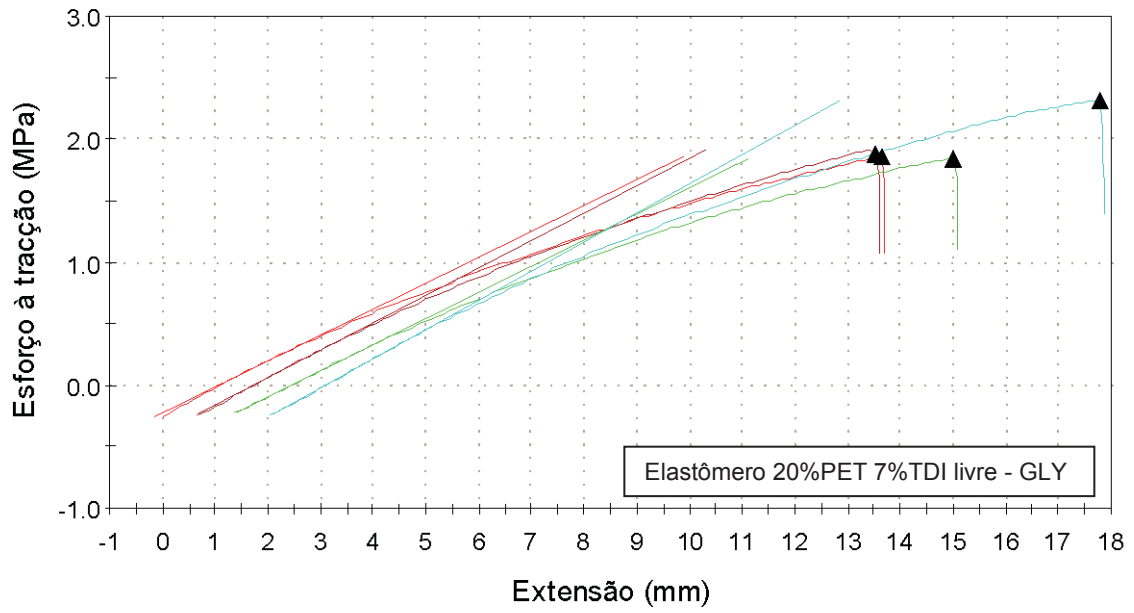


Figura 37. Curvas de tensão x deformação, 20% PET 7% TDI GLY.

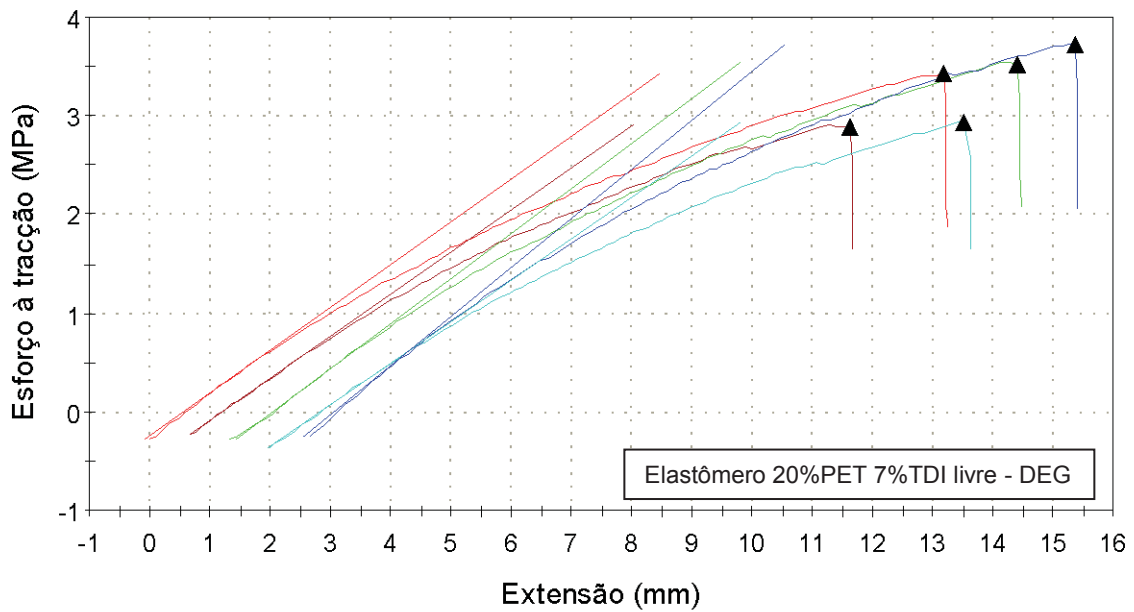


Figura 38. Curvas de tensão x deformação, 20% PET 7% TDI DEG.

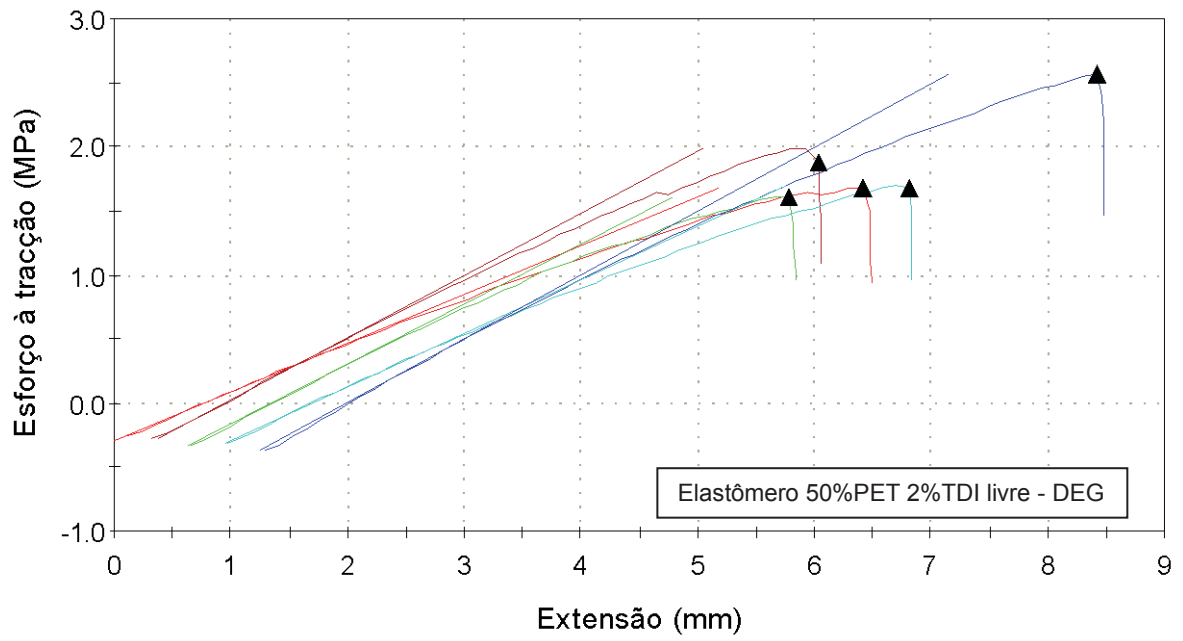


Figura 39. Curvas de tensão x deformação, 50% PET 2% TDI DEG.

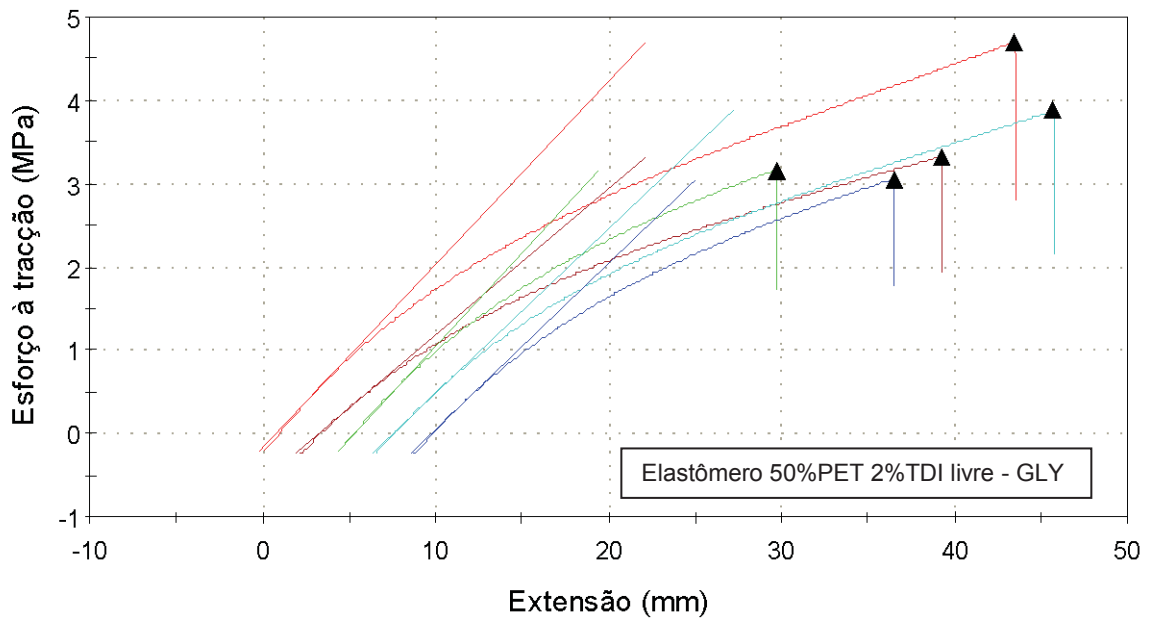


Figura 40. Curvas de tensão x deformação, 50% PET 2% TDI GLY.

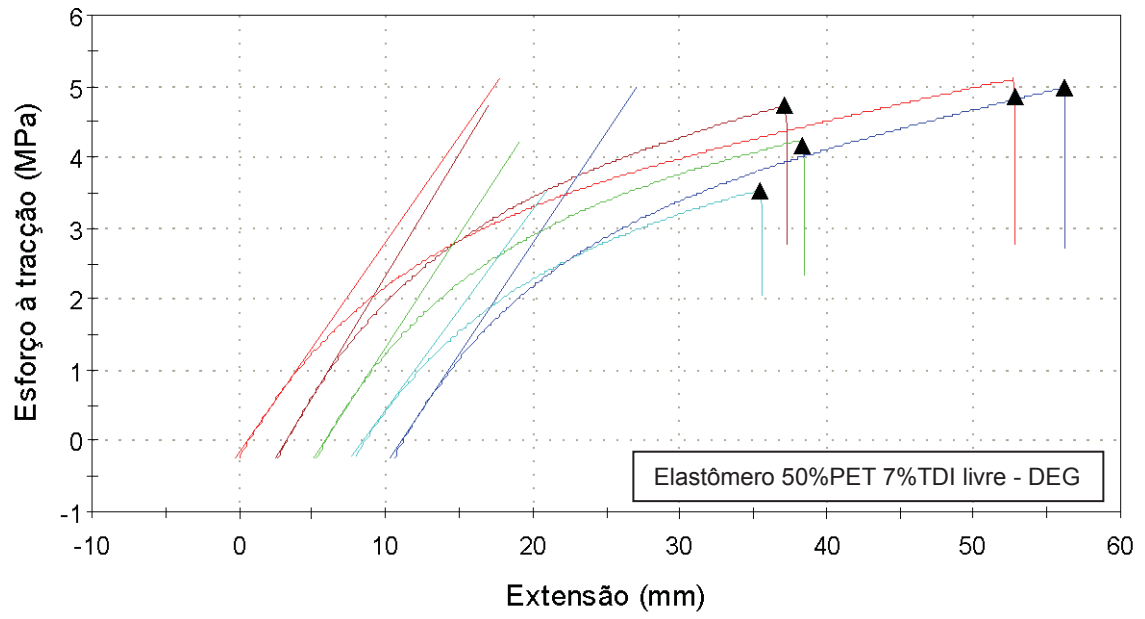


Figura 41. Curvas de tensão x deformação, 50% PET 7% TDI DEG.

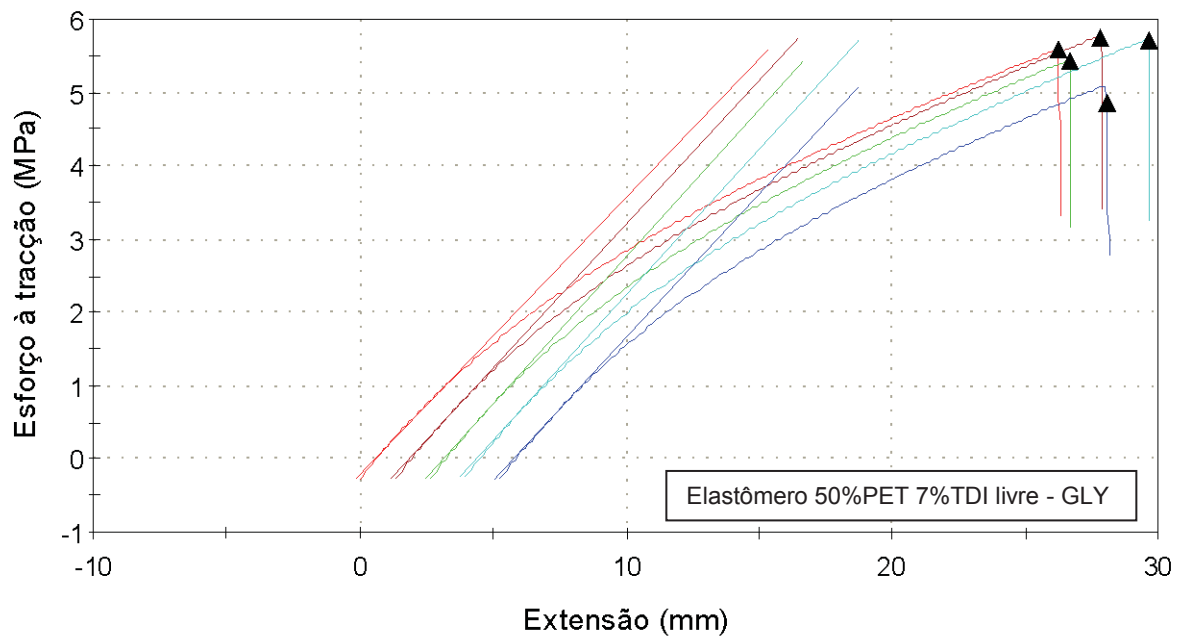


Figura 42. Curvas de tensão x deformação, 50% PET 7% TDI GLY