

**15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019**

PET-OL UMA NOVA CLASSE DE POLIÓIS NA SÍNTESE DE POLIURETANOS

Davi. P. R. ARAÚJO¹, Luana. V. ARAÚJO¹, Renata. C. S. ARAÚJO², Leonardo. G. PATERNO³, Alan. R. MOL³ Vânia M. D. PASA², Breno. N. MELO^{1*}

*1 - Departamento de Ciências Naturais -CEUNES, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), São Mateus, ES
breno.melo@ufes.br*

2 - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG

3 - Instituto de Química, Universidade de Brasília (UNB), Brasília - DF

Resumo: Uma nova classe de polióis foi preparada via glicerólise do PET (PET-ol), e empregada na síntese de poliuretanos (PU). Os PET-óis foram preparados a 240°C nos teores de 30, 40, 50%, sob catálise básica em 60 min de reação. Os PU's foram formulados com os PET-óis reagidos com 4,4'-difênilmetano diisocianato (MDI) na razão NCO/OH=2, catalisada com dilaurato de dibutilstanho e água como agente de expansão. Os materiais foram caracterizados por FTIR, por TGA, teor de OH, acidez, por GPC e por densidade. A estabilidade térmica do PET-ol aumentou, com aumento do teor de PET. A eficiência da formação de novos polióis é observada nos espectros de FTIR, pelo surgimento e supressão de bandas características dos materiais de partida, gerando um poliéster polihidroxilado. Os PU's apresentaram-se com ótima estabilidade dimensional e baixa densidade. A estabilidade térmica dos PU's mostrou-se menor que a dos polióis, pois trata-se de natureza polimérica distinta, com menor grau de aromaticidade.

Palavras-chave: *poliol, GPC, reciclagem química, espumas, glicerólise*

PET-OL A NEW CLASS OF POLYOLs IN THE SYNTHESIS OF POLYURETHANES

Abstract: A new class of polyols was prepared via glycerolysis of PET (PET-ol) and used in the synthesis of polyurethanes (PU). The PET-ols were prepared at 240°C at the rates of 30, 40, 50%, under basic catalysis in 60 min of reaction. The PU's were formulated with PET-ols reacted with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) in the ratio NCO/OH = 2, catalyzed with dibutyltin dilaurate and water as blowing agent. The materials were characterized by FTIR, TGA, OH content, acidity, GPC and density. The thermal stability of PET-ol increased with increasing PET content. The efficiency of the formation of new polyols is observed in the FTIR spectra by the appearance and suppression of characteristic bands of the starting materials, generating a polyhydroxylated polyester. The PUs presented with great dimensional stability and low density. The thermal stability of PU's was lower than that of polyols, because it is a distinct polymeric nature, with a lower degree of aromaticity.

Keywords: *polyol, GPC, chemical recycling, foams, glycerolysis*

Introdução

O politereftalato de etileno (PET) destaca-se entre os plásticos sintéticos por ser um dos termoplásticos mais produzidos no mundo. Devido as suas características e ao baixo custo envolvido é muito bem aceito no mercado de embalagens. No Brasil são produzidas cerca de 550 mil toneladas de PET por ano (ABIPET, 2016) onde 71% deste valor é destinado para o mercado de embalagens sendo que 32% tem como fim a produção de garrafas [1]. No entanto, seu vasto consumo e o descarte inapropriado criaram sérios problemas ambientais. Mesmo reciclando 51% de PET [2], muito material encerra sua vida útil e acaba sobrecarregando aterros, poluindo matas, rios e oceanos. Como este plástico possui lento processo degradativo, é de suma importância o desenvolvimento de novos métodos para sua reciclagem e coleta [3].

A reciclagem química ou terciária conduz à despolimerização total do PET aos seus monômeros de partida [4] ou, de forma parcial, levando aos oligômeros e também a outros compostos [5]. A glicólise é a estratégia estudada na reciclagem química de PET que envolve a utilização de um diol em temperaturas moderadamente altas, normalmente catalisada por acetatos metálicos. A reação passa a ser denominada glicerólise se o solvente empregado for o glicerol, um triol que tem mostrado eficiência neste processo. O produto da glicerólise são compostos com elevado teor de grupos hidroxilas e variada massa molar, deste modo, são precursores de poliuretanos [6-8].

Este trabalho tem por objetivo avaliar a modificação química do PET via glicerólise utilizando um catalisador básico para a geração de novos polióis poliésteres e a partir deles obter espumas rígidas de poliuretanos (PU)

Experimental

Síntese e Caracterização dos Polióis - PET-ol

Os materiais utilizados nesta etapa foram o glicerol P.A (VETEC) e garrafas PET pós-consumo. As garrafas foram tratadas previamente, retirando-se as etiquetas e tampas, seguidas de lavagem com água e detergente neutro, por fim enxaguadas com água destilada e secas a temperatura ambiente no período de 24 h. As amostras secas foram picotadas manualmente, com auxílio de tesoura, até obtenção de pequenos quadrados de aproximadamente 1 cm de aresta.

A síntese dos polióis foram realizadas em reator kettle de 500mL, sob agitação mecânica, nos conteúdos de 30, 40 e 50% m/m de PET em relação ao glicerol por apenas 60 min e utilizando-se um catalisador sal-básico na proporção de 1% em relação ao PET. As amostras foram denominadas de PET-ol xx%, conforme o teor de PET correspondente.

Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho via ATR (Attenuated Total Reflectance)

As amostras de PET-ol foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho via ATR, utilizando-se o acessório de reflectância total atenuada (ATR), realizadas em condições ambientes, utilizando o espectrômetro CARY 630 da Agilent Technologies, equipado com célula de diamante.

Determinação do Teor de Hidroxilas e Acidez

Os polióis foram analisados quanto ao teor de hidroxilas conforme a norma ASTM D4274-05, método de ftalação. Para o número de acidez foi utilizado a ASTM D4662-03.

Análise Térmica – TGA e DSC

As amostras foram analisadas por termogravimetria utilizando uma termobalança TA Instruments TGA 745 Q50, em atmosfera de N₂ com fluxo de 60mL/min, com razão de aquecimento de 10°C/min, em cadinho de platina e massa de amostra de aproximadamente 10 mg. As curvas calorimétricas via DSC dos PU's foram obtidas utilizando o calorímetro TA Instruments Q20 em atmosfera dinâmica de N₂ a 50mL/min e razão de aquecimento de 10°C/min, em cadinho de alumínio com tampa com massa de amostra de aproximadamente 4 mg. Foram feitas duas corridas na faixa de -20°C a 250°C.

Análise por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As massas molares dos polióis foram determinadas por GPC, utilizando um cromatógrafo Malvem Instruments, modelo Viscotek RImax, com detector de índice de refração, colunas KF-802.5, KF-804L e KF-805L instaladas em série, mantidas a 40°C. O volume injetado foi sempre 100µL e velocidade de fluxo de 1,0 cm³/min. A curva de calibração foi preparada a partir de amostras monodispersas de poliestireno em tetrahidrofurano, de massa molar ponderal média (Mw)

variando de 104 a $4,5 \times 10^6$ Da. As soluções dos padrões e das amostras dos polióis foram preparadas à concentração de $1\text{mg}/\text{cm}^3$.

Síntese dos Poliuretanos

Os poliuretanos (PU) foram sintetizados em uma única etapa de reação, utilizando os PET-ol misturado a 20% de óleo de mamona, 4,4'-difenilmetano diisocianato na razão NCO/OH igual a 2, com 1% óleo de silicone como surfactante, 2% de água como agente de expansão e 0,5% do catalisador dilaurato de dibutilestanho. A massa polimérica foi misturada mecanicamente por 1 min e então vertida em moldes com tampa.

Densidade Aparente dos Poliuretanos

A densidade aparente das espumas de poliuretanos seguiu a norma ASTM D1622/D1622M.

Resultados e Discussão

Os polióis sintetizados via glicerólise em até 50% seguiram um padrão de despolimerização, sendo que nos trinta minutos de reação o PET se fragmentou e despolimerizou por completo. Em até 60 min de reação, ocorreu a recombinação do material liquefeito, formando um fluido mais viscoso, possivelmente devido ao arranjo de ligações cruzadas gerando um novo poliól de natureza poliéster e aromática. A figura 1 apresenta os espectros de FTIR dos polióis e dos seus precursores. É possível observar, claramente, as diferenças entre os polióis formados e os precursores.

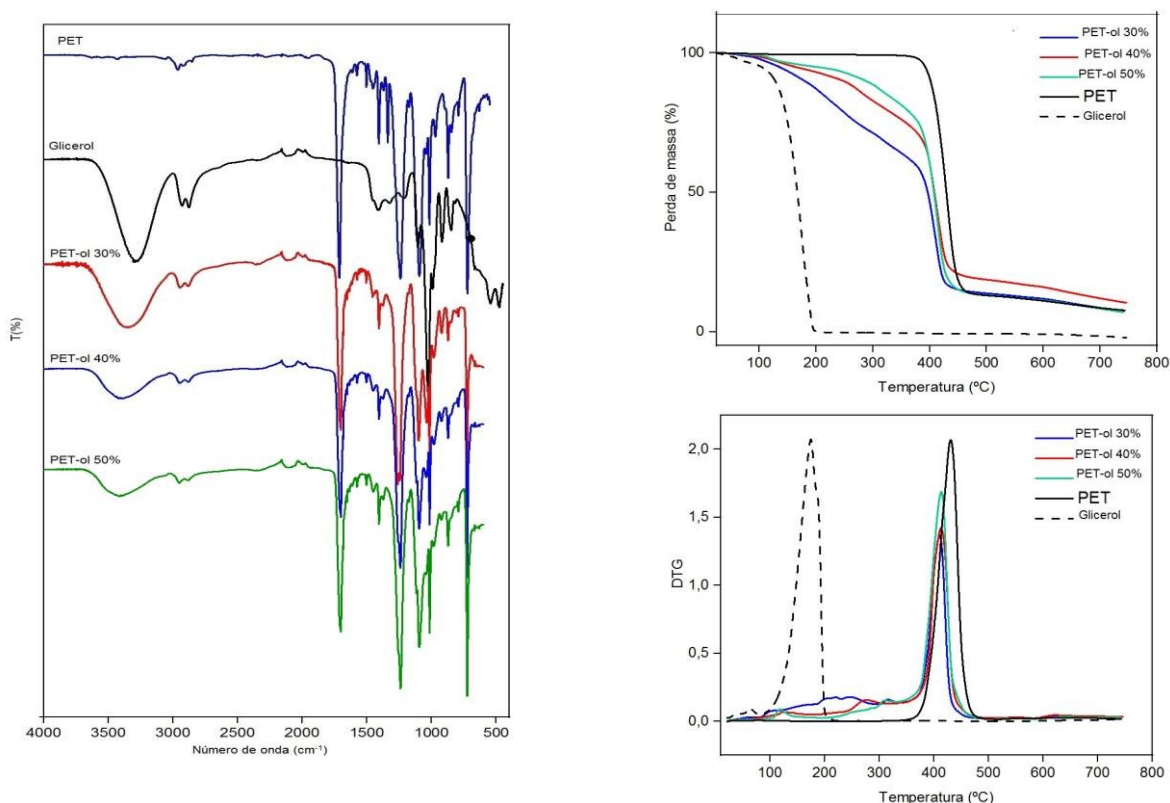


Figura 1 – Espectros de FTIR e as curvas TGA e DTG dos polióis (PET-ol) e de seus precursores.

Os espectros de FTIR dos polióis mostraram o surgimento de bandas características do grupo éster, ou seja: 1730 cm^{-1} referente à $\text{C}=\text{O}$, 1300 cm^{-1} e 1.100 cm^{-1} referentes ao estiramento de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de ésteres. Observou-se também a deformação axial de grupos hidroxilas em 3430 cm^{-1} , caracterizando-se assim, um poliól poliéster aromático.

As curvas TGA e DTG (Fig. 1) apresentaram dois eventos de degradação térmica mais importantes, sendo que o primeiro é relativo à presença de umidade e de glicóis livres, com temperatura máxima de degradação em 200°C. O segundo evento é referente ao PET e aos novos poliésteres formados na recombinação do glicerol com o PET liquefeito. Observou-se, também redução significativa do primeiro evento de degradação térmica indicando que o glicerol se ligou ao PET gerando novo material e que, a estabilidade térmica aumenta com o aumento do teor de PET no novo poliuretano, devido a sua estrutura mais aromática.

A tabela 1 reúne as propriedades dos novos poliúreos e dos seus precursores. Observa-se uma redução significativa da massa molar do PET inicial [9] e a redução do teor de hidroxilas do glicerol na elaboração dos novos poliúreos. O teor de hidroxilas em conjunto com a massa molar dos novos poliúreos sugerem seu emprego na síntese dos poliuretanos rígidos [10].

Tabela 1 – Propriedades dos novos poliúreos e dos precursores.

Propriedade	Glicerol	PET	PET-ol 30%	PET-ol 40%	PET-ol 50%
Teor de OH (mgKOH/g)	440 ± 3	--	287 ± 10	288 ± 8	169 ± 13
Nº de acidez (mgKOH/g)	--	--	1,29 ± 0,2	4,310 ± 0,001	1,550 ± 0,001
M _n (g/mol)	92,0	33.000 [9]	1.780	1.070	1.966

Os espectros de FTIR e as curvas TGA e DTG dos PU's de PET-ol estão apresentados na figura 2. É possível observar a banda em 1709 cm⁻¹ referente a C=O de uretano, bem como as bandas em 1215cm⁻¹ e 1071cm⁻¹ referentes às absorções de C-O e O=C-O do grupo carbamato.

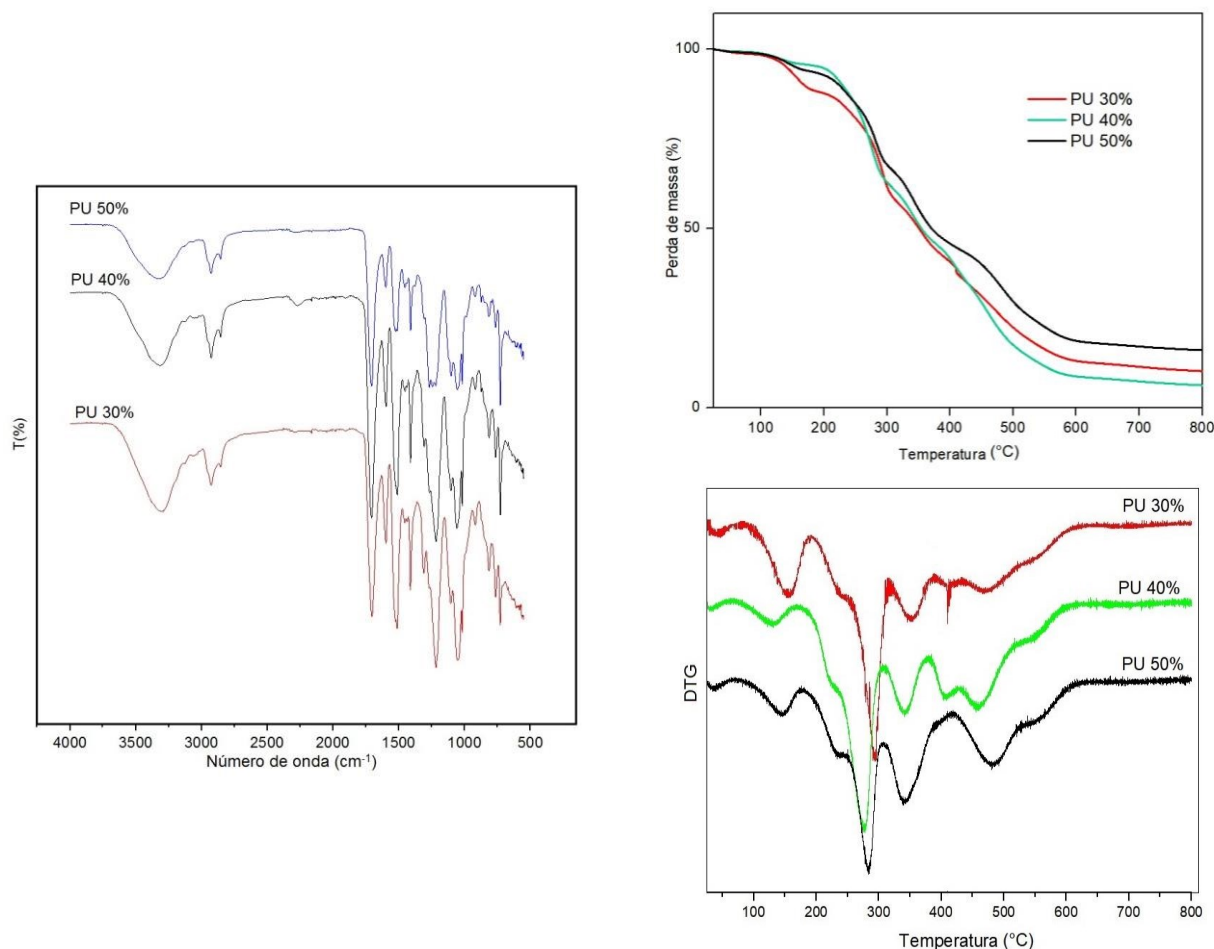


Figura 2 – Espectros de FTIR e as curvas TGA e DTG das espumas rígidas de PET-ol.

As curvas TGA e DTG das espumas de PU mostram várias etapas de degradação, sendo que o primeiro evento é referente a umidade. A decomposição entre 200 a 380 refere-se aos grupos uretanos e acima desta temperatura a degradação refere-se aos polióis. Observa-se que a estabilidade térmica dos PU's diminui em relação aos seus precursores, isso é devido à natureza polimérica distinta. Pode-se considerar que as espumas rígidas são um copolímero multibloco de ésteres e uretanos. A transição vítrea (T_g) dos poliuretanos foi de 52°C que também apresentaram a temperatura de fusão cristalina (T_m) em 180 a 150°C. Comparando com o PET original que tem t_g em 72°C e T_m em 246°C a redução pode ser explicada pela fragmentação do polímero visto pela nova massa molar assumida e também, conseqüentemente na redução dos domínios cristalinos para os novos polióis, PET-óis.

A densidade dos poliuretanos foram de (39 ± 3) kg/m³ para PU 30%, (48 ± 3) kg/m³ para PU 40% e (120 ± 10) kg/m³ para o PU 50%. Estes valores são típicos de espumas utilizadas como isolantes térmicos [10]. Observa-se que a densidade aumenta com o teor de PET na formulação do PET-ol, provavelmente devido à maior aromaticidade da estrutura de maior massa molar.

Conclusões

A glicerólise do PET se mostrou com grande eficiência, possibilitando degradar e modificar em até 50% em massa deste polímero. Desta forma, ~~gerou~~ gerou-se uma família de novos polióis poliésteres aromáticos, os PET-óis, com teores de hidroxilas elevados e com grande aplicabilidade na síntese de novos materiais poliuretânicos. As espumas rígidas formuladas a partir dos PET-óis apresentaram ótima qualidade, com estruturas leves e não friáveis e densidades na faixa de 39-120 kg/m³, adequadas para uso como isolantes térmicos e acústicos sustentáveis e amigos do meio ambiente.

Agradecimentos

DCN/CEUNES -UFES e DQ/ICEx - UFMG

Referências

1. W. ROMÃO; M. A. S. SPINACÉ; M. A. DE PAOLI *Polímeros*, 2009, 19, 121.
2. ABIPET. Associação Brasileira da Indústria do PET. 10º Censo da Reciclagem de PET no Brasil. Brasília, 2016.
3. I. S. ALMEIDA; I. M. D. COSTA; M. M. O. RIBEIRO; M. HEINRICH; Q. MOREIRA; P. J. ARAUJO; M. S. LEITE *Cadernos de Graduação*, 2013, 1, 83.
4. C.M.A. SANTOS; A. C. R. GONÇALVES; A. C. CINTRA; L. A. DA SILVA; A. ROSSI; H. P. OLIVEIRA; V. A. ALVES *Revista Matéria*, 2018, 4, 1.
5. T. G. FONSECA; Y. M. B. ALMEIDA; G. M. VINHAS, *Polímeros*, 2014, 24, 567.
6. P. K. Roy; R. Mathur; D. Kumar; C. Rajagopal *J. Environmental Chemical Engineering*, 2013,
7. N. Cuk; E. Fabjan; P. Grzelj; M. Kunaver *J. Applied Polymer Science*, 2015, 1.
8. M. Fornasieri; J. W. Alves; E. C. Muniz; A. R. Filho; H. Otaguro; A. F. Rubira; G. M. Carvalho *Composites: Part A*, 2011, 42, 189.
9. R. Pó; E. Occhiello; G. Giannotta; L. Pelosini; L. Abis, *Polymers for Advanced Technologies*, 1996, 56, 365.
10. M. S. SZYCHER, *Handbook of Polyurethanes*. 2a Ed. Boca Raton, Florida USA, 2013, 1112.