



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**Obtenção e caracterização mecânica de uma
espuma rígida de poliuretano com resíduo de
poliuretano em pó**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MATHEUS SOUZA PIMENTEL

Itajubá - MG, Brasil

2024

Obtenção e caracterização mecânica de uma espuma rígida de poliuretano com resíduo de poliuretano em pó

Matheus Souza Pimentel

Defesa de Dissertação submetida ao programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Mírian de Lourdes Noronha Motta Melo.

Co-orientador(a): Prof.^a Dr.^a Marilia Sônego

Itajubá - MG

Agradecimentos

Primeiramente agradeço aos meus pais, Marcia Aparecida de Souza Pimentel e Paulo Pedro Pires Pimentel por todo apoio e carinho que recebi durante toda a minha vida. Aos meus primos e familiares por termos crescido juntos e dividirmos tantos momentos juntos.

À minha orientadora Dr^a Mirian por ter me guiado e auxiliado durante esta jornada, a minha coorientadora Dr^a Marília Sônego por ter me auxiliado, guiado e por me ajudar encontrar respostas quando nada fazia sentido, o que agora sei que é bem comum quando se trabalha com resíduos.

Aos professores Dr Guilherme Ferreira gomes e Dr^a Lidiane Cristina Costa por aceitar participar desta banca avaliadora, um agradecimento especial à Dr^a Maria Elena não apenas por aceitar fazer parte da minha banca como também por ter me recebido de braços abertos no laboratório e ter me ajudado mais vezes que consigo lembrar durante esta jornada.

À minha amiga e colega de mestrado Laís Bomfim Borba pelas dezenas doses de café tomadas ao longo desta jornada, pelos momentos de indignação, raiva, desespero, mas principalmente pelos nossos momentos de risos gerados graças ao nosso senso de humor idiota. Não irei agradecer às músicas de gosto duvidoso que fui apresentado graças a você.

Ao meu amigo Luis Felipe que apesar de ser cada vez mais difícil de nos encontrarmos nossa amizade continua sempre a mesma, aos meus amigos que conheci e dividiram esta jornada comigo durante esta jornada e aos de velha data por sempre me ajudarem e apoiarem

Agradeço à UNIFEI e em especial aos funcionários e membros do Laboratório de Alta Tensão(LAT-EFEI) por terem aceitado este intruso e que graças a isso consegui completar mais esta etapa.

Também agradeço a Marcelo Souza da empresa Indústria Fox – Econômica Circular e Ricardo Tavares da empresa Dow do Brasil por proverem o resíduo e o pré-polímeros utilizados neste trabalho permitindo que ele fosse possível. Esta parceria universidade-empresa foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

“Se houvesse mais pessoas a valorizar a comida, alegria e a música mais do que o vil ouro, viveríamos num mundo mais feliz”

J. R.R. Tolkien

RESUMO

Na reciclagem mecânica de refrigeradores, surge um desafio significativo: o resíduo em pó de poliuretano rígido (PUR), que é difícil de reciclar, possui custos elevados de descarte e representa um potencial risco de contaminação ambiental. Este estudo visa explorar uma solução inovadora: a produção de uma nova espuma de poliuretano rígido a partir desse resíduo, combinando-o com um pré-polímero à base de Metileno Diisocianato (MDI) e água como agente de espumação. Adotou-se um planejamento de experimento (DOE) de mistura para otimização da densidade aparente, módulo de compressão e absorção de água dessa nova espuma. Foram investigados teores em massa de resíduo de PUR entre 10% e 30% e de água entre 20% e 40%. Adicionalmente, tanto o resíduo de PUR quanto as espumas produzidas foram avaliadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O comportamento térmico de todas as espumas e do resíduo de PUR foi semelhante, com um início de degradação por volta dos 245°C e uma transição vítrea em cerca de 150°C. As espumas produzidas possuem densidade aparente variando entre 0,228 a 0,425 g/cm³ e módulo de elasticidade em compressão entre 23 a 250MPa. O DOE indicou que uma formulação ideal deve conter 50% de pré-polímero de MDI. Espumas com menores densidades são produzidas com proporções iguais de resíduo PUR e água (~25%) enquanto espumas com maior módulo de compressão contém menos água (~20%) e mais resíduo PUR (30%). Embora ainda exista a necessidade de testar mais formulações para aprimorar e aumentar a confiabilidade do modelo gerado, este estudo demonstra a viabilidade de produção de uma nova espuma utilizando um resíduo desafiador. As espumas rígidas de poliuretano obtidas têm potencial de aplicação no setor civil, na indústria de refrigeradores ou em aplicações mais especializadas, como espumas estruturais em núcleos de painéis sanduíche.

Palavras-chave: poliuretano, espuma rígida, design de experimentos, densidade aparente, módulo de compressão

ABSTRACT

In the mechanical recycling of refrigerators, a significant challenge arises: the residue in powder form of rigid polyurethane (PUR), which is difficult to recycle, has high disposal costs, and represents a potential risk of environmental contamination. This study aims to explore an innovative solution: the production of a new rigid polyurethane foam from this residue, by combining it with a Methylene Diisocyanate (MDI) prepolymer and water as a foaming agent. A mixture design experiment (DOE) was adopted to optimize the apparent density, compression modulus, and water absorption of this new foam. Mass contents of PUR residue between 10% and 30% and water between 20% and 40% were investigated. Additionally, both the PUR residue and the produced foams were evaluated by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), and scanning electron microscopy (SEM). The thermal behavior of all foams and PUR residue was similar, with an onset of degradation around 245°C and a glass transition at about 150°C. The produced foams have apparent densities ranging from 0.228 to 0.425 g/cm³ and compression moduli between 23 and 250 MPa. The DOE indicated that an ideal formulation should contain 50% MDI prepolymer. Foams with lower densities are produced with equal proportions of PUR residue and water (~25%), while foams with higher compression modulus contain less water (~20%) and more PUR residue (30%). Although there is still a need to test more formulations to improve and increase the reliability of the generated model, this study demonstrates the feasibility of producing a new foam using a challenging residue. The rigid polyurethane foams obtained have potential applications in the civil sector, in the refrigerator industry, or in more specialized applications, such as structural foams in sandwich panel cores.

Keywords: polyurethane, rigid foam, design of experiments, apparent density, compression modulus

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1:DIFERENTES PRODUTOS QUE PODEM SER OBTIDOS UTILIZANDO O POLIURETANO(DIA MUNDIAL DE LIMPEZA; INPU SOLADOS; LUCC PLASTICOS)	16
FIGURA 2:REAÇÃO DE ESPUMAÇÃO E PLIMERIZAÇÃO DE POLIURETANO(ADAPTADO DE (JIAO <i>ET AL.</i> , 2013))	19
FIGURA 3: FLUXOGRAMA DOS CAMINHOS DO POLIURETANO E POSSÍVEIS FORMAS QUE PODEM SER UTILIZADAS PARA LIDAR COM SEU RESÍDUO.....	22
FIGURA 4: RESÍDUO DE POLIURETANO (PUR) FONTE:PRÓPRIO AUTOR.....	28
FIGURA 5:FLUXOGRAMA DO PROCESSO E DAS ANÁLISES PARA A OBTENÇÃO DAS ESPUMAS	29
FIGURA 6:SIMPLEX DOS PSEUDOCOMPONENTES	32
FIGURA 7: SÍNTESE E ESPUMAÇÃO DO PUR EM MOLDE DE SILICONE: A) MOLDE VAZIO E (B) MOLDE COM UMA AMOSTRA PRONTA PARA SER DESMOLDADA. FONTE : PRÓPRIO AUTOR.....	33
FIGURA 8: METODOLOGIA DA TRANSIÇÃO VÍTREA PELO MÉTODO DE MEIA LARGURA FONTE: ADAPTADO DE TA INSTRUMENTS	35
FIGURA 9: ENSAIO DE COMPRESSÃO DE ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO (PUR) EM MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS. FONTE : PRÓPRIO AUTOR	37
FIGURA 10: TRATAMENTO GRÁFICO PARA CÁLCULO DE MÓDULO DE COMPRESSÃO (ADAPTADO DE ASTM D1621)	38
FIGURA 11:TESTES INICIAS DE REAÇÃO ENTRE PUR E MDI SEM A UTILIZAÇÃO DE ÁGUA COMO AGENTE ESPUMANTE: A)10%PUR/90%MDI, B)30%PUR/70%MDI E C)50%PUR/50%MDI FONTE: PRÓPRIO AUTOR.....	39
FIGURA 12: TESTES INICIAS DE REAÇÃO ENTRE PUR E MDI COM ADIÇÃO DE 2 ML DE ÁGUA (H ₂ O) ANTES DO FIM DA REAÇÃO: A)10%PUR/90%MDI + 2 ML DE H ₂ O, B)30%PUR/70%MDI + 2 ML DE H ₂ O E C)50%PUR/50%MDI + 2 ML DE H ₂ O FONTE: PRÓPRIO AUTOR	40
FIGURA 13: TESTES INICIAS DE REAÇÃO ENTRE PUR E MDI COM ADIÇÃO DE 2 ML DE ÁGUA (H ₂ O) APÓS FIM DA REAÇÃO: A)10%PUR/90%MDI + 2 ML DE H ₂ O, B)30%PUR/70%MDI + 2 ML DE H ₂ O E C)50%PUR/50%MDI + 2 ML DE H ₂ O FONTE: PRÓPRIO AUTOR	41
FIGURA 14: MICROGRAFIA DO RESÍDUO EM PÓ DE POLIURETANO RÍGIDO OBTIDO POR MEV FONTE: PRÓPRIO AUTOR	42
FIGURA 15:EDS REALIZADO NO RESÍDUO EM DUAS REGIÕES DIFERENTES.....	43
FIGURA 16: MACRO E MICROGRAFIAS DAS ESPUMAS RÍGIDAS DO DOE OBTIDAS PELAS FORMULAÇÕES C1, C4 E C6 FONTE: PRÓPRIO AUTOR	44
FIGURA 17: TERMOGRAVIMETRIA DO RESÍDUO PUR E DAS ESPUMA RÍGIDAS DO DOE: A) TGA E B) DTGA	45
FIGURA 18: CURVA DE DSC DO RESÍDUO EM PÓ DE PUR E DAS ESPUMAS DO DOE C1.C2 E C7.....	47
FIGURA 19: ESPECTRO DE FTIR DO RESÍDUO PUR E DAS ESPUMAS RÍGIDAS DO DOE COM FORMULAÇÃO C1-C7	49
FIGURA 20: MÉDIA DA DENSIDADE APARENTE DAS ESPUMAS RÍGIDAS DO DOE COM FORMULAÇÃO C1-C7.....	51
FIGURA 21:SEÇÃO TRANSVERSAL DAS ESPUMAS RÍGIDAS DO DOE COM FORMULAÇÃO A)C1, COM 10%PUR / 50%MDI / 40%H ₂ O B)C6, COM 30%PUR / 30%MDI / 40%H ₂ O FONTE: PRÓPRIO AUTOR	52
FIGURA 22:CURVAS DE TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO DE ENSAIO DE COMPRESSÃO DAS ESPUMAS DO DOE COM FORMULAÇÕES C1- C7	54
FIGURA 23: MÉDIA DO MÓDULO DE COMPRESSÃO DAS ESPUMAS DO DOE COM FORMULAÇÕES C1-C7.....	55
FIGURA 24: SEÇÃO TRANSVERSAL DAS ESPUMAS DO DOE COM FORMULAÇÕES C1-C7 S ANTES E APÓS O ENSAIO DE COMPRESSÃO ..	57

FIGURA 25: ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS ESPUMAS RÍGIDAS C1-C7	59
FIGURA 26: ABSORÇÃO DE ÁGUA X DENSIDADE APARENTE	60
FIGURA 27: GRÁFICOS DE CONTORNO DE OTIMIZAÇÃO DO DOE PARA: A) DENSIDADE APARENTE E B) MÓDULO DE COMPRESSÃO E C) ABSORÇÃO DE ÁGUA	61
FIGURA 28: GRÁFICO DE PARETO PARA A) DENSIDADE APARENTE, B) MÓDULO DE COMPRESSÃO E C) ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	64
FIGURA 29: MÓDULO DE COMPRESSÃO X DENSIDADE APARENTE DAS ESPUMAS RÍGIDAS FABRICADAS.....	65
FIGURA 30: COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO EM COMPRESSÃO DOS TRÊS PONTOS ÓTIMOS	68

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: TEORES MÍNIMOS E MÁXIMOS PARA CADA UM DOS COMPONENTES	30
TABELA 2: CONCENTRAÇÕES LÍMITES DOS COMPONENTES ADOTADOS NO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO DE MISTURA COM VÉRTICE EXTREMO	31
TABELA 3: FORMULAÇÕES PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO DE MISTURA COM VÉRTICE EXTREMO.....	32
TABELA 4: LÍMITES SUPERIORES E INFERIORES DOS COMPONENTES.....	41
TABELA 5: COMPARAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DO RESÍDUO EM PÓ DE PUR E DAS ESPUMAS RÍGIDAS DO DOE	46
TABELA 6: TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T _g) DO RESÍDUO PUR E DAS ESPUMAS RÍGIDAS DO DOE C1, C4 E C7	48
TABELA 7: BANDAS DE INTERESSE CARACTERÍSTICOS DO POLIURETANO.....	50
TABELA 8: ANÁLISE DE VARIÂNCIA DE DENSIDADE APARENTE COM A=0,05.....	62
TABELA 9: ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO MÓDULO DE COMPRESSÃO COM A=0,05	63
TABELA 10: ANÁLISE DE VARIÂNCIA DA ABSORÇÃO DE ÁGUA COM A=0,05	63
TABELA 11: FORMULAÇÕES ÓTIMAS PARA DIFERENTES OBJETIVOS DE OTIMIZAÇÃO.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANOVA - Análise de variância

DOE - Design de experimentos

DSC - Calorimetria diferencial de varredura

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva

FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

GL - Graus de Liberdade

MDI - Metileno Diisocianato

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

PUR - Poliuretano

QM(aj.) - Quadrados médios ajustados

R^2 Adj - Coeficiente de determinação ajustado

R^2 - Coeficiente de determinação

SQ(Aj.) - Soma dos Quadrados Ajustada

Td - Temperatura de inicio da degradação

TDI - Tolueno Diisocianato

Tg - Transição vítrea

TGA - Análise termogravimétrica

Tm - Temperatura da máxima perda massa

Sumário

1. Introdução	13
1.1 Justificativa	15
1.2 Objetivos	15
1.2.1 Objetivo geral	15
1.2.2 Objetivos específicos	15
2. Referencial teórico	16
2.1 Poliuretano	16
2.2 Espumas de poliuretano rígido - PUR	17
2.3 Reciclagem do poliuretano	21
2.3.1 Descarte de Poliuretanos em aterros sanitários	22
2.3.2 Reciclagem química	23
2.3.3 Reciclagem energética	24
2.3.4 Reciclagem mecânica	25
2.3.5 Limitações dos processos de reciclagem	26
3. Materiais e métodos	27
3.1 Testes iniciais de mistura	30
3.2 Planejamento de experimentos - Mistura com Vértices extremos	30
3.3 Polimerização e espumação	33
3.4 Microscopia eletrônica de varredura - MEV	34
3.5 Termogravimetria - TGA	34
3.6 Calorimetria diferencial de varredura - DSC	34
3.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - FTIR	35
3.8 Densidade aparente	36
3.9 Ensaio de compressão de espumas	36
3.10 Absorção de água	38
4. Resultados	39
4.1 Limites dos componentes de mistura	39
4.2 Macro e microestrutura	41
4.3 Comportamento térmico	44
4.4 Estrutura química	49
4.5 Densidade Aparente	50
4.6 Comportamento mecânico em compressão	52
4.7 Absorção de água	59
4.8 Otimização da formulação	60
5. Conclusões	69
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
7. APÊNDICE	76
7.1 Formulação de espumas de poliuretano rígidas - PUR	76
7.2 TABELA DA ORDEM DOS ENSAIOS E DAS COMPOSIÇÕES	78
7.3 IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA	80
7.4 CURVAS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO DO DSC	84
7.5 AMOSTRAS ELABORADAS PARA DIFERENTES COMPOSIÇÕES	87

1. Introdução

O aumento exponencial no consumo de plásticos (PLASCTICSEUROPE, 2020) representa um dos principais desafios enfrentados pelo mundo contemporâneo. Esse fenômeno é impulsionado pela utilização de plásticos em uma variedade de aplicações, como embalagens e revestimentos, muitos dos quais têm uma vida útil relativamente curta. Como resultado, uma enorme quantidade de resíduos plásticos é gerada anualmente, com grande parte desse material sendo descartado de maneira inadequada, frequentemente acabando em lixões, rios e até mesmo nos oceanos. Devido à resistência dos plásticos à decomposição, esses resíduos persistem no ambiente, causando sérios danos à saúde dos ecossistemas terrestres e aquáticos. Além disso, a proliferação de microplásticos, cujos impactos ainda não são totalmente compreendidos, representa uma ameaça crescente à biodiversidade e à saúde humana. Embora existam formas mais adequadas para o descarte dessa classe de material, como a reciclagem ou incineração controlada, estas ainda são frequentemente ignoradas devido à falta de estrutura, altos custos ou simplesmente a falta de conscientização. A falta de regulamentações e políticas rigorosas para lidar com essa classe de resíduo faz com que o ponto de vista econômico seja priorizado e o descarte ocorra de forma inadequada.

Entre os polímeros mais amplamente utilizados e, conseqüentemente, um dos que gera maior quantidade de resíduo, destaca-se o poliuretano (PU) (PLASCTICSEUROPE, 2020). O PU é um material amplamente utilizado em diversas indústrias, como automobilística, civil, de embalagens e de isolamento térmico e acústico (KEMONA; PIOTROWSKA, 2020; PLASCTICSEUROPE, 2020). Por exemplo, espumas rígidas de poliuretano preenchem o interior de geladeiras e refrigeradores promovendo seu isolamento térmico. No descarte cada vez mais frequente desses eletrodomésticos, os componentes metálicos, vítreos e termoplásticos são reaproveitados enquanto que essa espuma de PUR é encaminhada à aterros sanitários, no melhor dos cenários.

O PU é um polímero de condensação altamente versátil, produzido por meio da reação entre polióis e diisocianatos (CANEVAROLO JR., 2006; RABELLO, 2000). As propriedades do PU, que podem variar entre características de termoplásticos,

elastômeros ou termofixos, são fortemente influenciadas pelos tipos de polióis e diisocianatos empregados. As espumas rígidas de poliuretano (PUR), sintetizadas pela reação entre diisocianato, um poliól de alto peso molecular e água, são classificadas como termorrígidas, devido à grande densidade de ligações cruzadas. A água promove liberação de dióxido de carbono e consequente formação de poros ou células da espuma, além de ser responsável pela formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas (RABELLO, 2000; SOMARATHNA *et al.*, 2018). Esse tipo de material é altamente resistente ao calor e à degradação. As ligações cruzadas são ligações primárias fortes (ligação covalente) entre as cadeias poliméricas que promovem um grande aumento na rigidez e resistência mecânica, térmica e química do material. Assim, a presença de ligações cruzadas ou reticulações é uma vantagem para a maioria das aplicações, entretanto também representa um desafio na reciclagem desses polímeros. A alta densidade de ligações cruzadas em polímero impede que este amoleça ou funda e flua sob altas temperaturas e pressões, dificultando as formas mais comuns e viáveis de reciclagem. A reciclagem química por glicólise e hidrólise é possível, porém requer consideráveis investimentos e consumo energético (BECKER *et al.*, 2003; KAZEMI; FAISAL KABIR; FINI, 2021; ZEFENG *et al.*, 2018) Em muitos casos, a reciclagem mecânica é adotada, envolvendo o corte e trituração do termofixo, que pode ser utilizado como carga de enchimento de baixo valor agregado em compósitos (GADHAVE *et al.*, 2019; MADBOULY, 2023; SIMÓN *et al.*, 2018; ZIA; BHATTI; AHMAD BHATTI, 2007).

A espuma de poliuretano rígido (PUR) utilizado neste estudo é um resíduo em pó proveniente do processo de reciclagem mecânica em moinhos de facas de geladeiras e refrigeradores. O descarte desse pó fino de PUR em aterros sanitários gera custos para a recicladora e não necessariamente impede a contaminação do ambiente por microplásticos. Portanto, uma nova aplicação para este resíduo de PUR em pó pode reduzir os custos envolvidos na reciclagem de refrigeradores, diminuir a quantidade de resíduos em aterros e a contaminação do ambiente com estes microplásticos.

Neste estudo, o resíduo em pó de PUR reage com água e um pré-polímero de diisocianato para formação de uma nova espuma rígida de PUR. Seguindo um planejamento de experimento de mistura, deseja-se a otimização com

a maximização do módulo de compressão, e minimização da densidade aparente e da absorção de água das novas espumas formadas. Essas novas espumas podem ser utilizadas em diversos setores, como na construção civil, na indústria automotiva e como isolante térmico, sendo assim adotadas pelo próprio setor que gerou o resíduo em pó. Além disso, podem ser aplicadas em usos mais nobres, como a integração no núcleo de compósitos para estruturas tipo sanduíche.

1.1 Justificativa

A reciclagem de materiais poliméricos ganha crescente importância, seja sob a perspectiva econômica ou ambiental. Na reciclagem mecânica de refrigeradores, se forma um pó fino de poliuretano rígido de difícil reaproveitamento cujo descarte é caro e ainda pode causar contaminação do ambiente. Assim, este trabalho almeja reciclar este resíduo na obtenção de uma nova espuma rígida de poliuretano. Adicionalmente, busca-se a otimização da densidade e de propriedades mecânicas dessa espuma promovendo novas aplicações e maior valor agregado para este resíduo.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é obter uma espuma rígida de PU através da reação entre diisocianato, água e pó de PU, resíduo da reciclagem mecânica de refrigeradores.

1.2.2 Objetivos específicos

Primeiramente deve-se caracterizar o resíduo em pó de PU, buscando uma melhor compreensão de sua estrutura química. Um objetivo adicional é otimizar a densidade aparente e o módulo de compressão da espuma rígida de PU através de um design de experimento de mistura. Por fim, deve-se avaliar as propriedades físicas e térmicas das diferentes espumas obtidas no experimento visando facilitar a identificação de possíveis aplicações futuras.

2. Referencial teórico

2.1 Poliuretano

Os poliuretanos foram inicialmente desenvolvidos por Otto Bayer em 1937, experimentando um rápido crescimento industrial e se tornando um dos principais polímeros utilizados globalmente (PLASCTICSEUROPE, 2020; VILAR, 2004). São polímeros versáteis, sendo aplicados como fibras, elastômeros, termoplásticos ou termorrígidos, dependendo da estrutura química e das funcionalidades dos reagentes utilizados durante a sua polimerização. Na Figura 1 temos alguns exemplos dos diferentes produtos que podem ser obtidos com o PU.



Figura 1: Diferentes produtos que podem ser obtidos utilizando o poliuretano (Dia Mundial de Limpeza; INPU Solados; LUCS Plásticos)

De modo geral, esses polímeros são caracterizados pela presença do grupo químico uretano ($-NH - CO - O-$) (CANEVAROLO JR., 2006; JIAO *et al.*, 2013). A presença de segmentos flexíveis com menor temperatura de transição vítrea confere ao material um comportamento mais elástico, assemelhando-se a borracha. Por outro lado, segmentos mais rígidos, com uma temperatura de transição vítrea mais elevada, proporcionam um comportamento mais próximo ao de um material cristalino, aumentando a rigidez do material (CANEVAROLO JR., 2006; RABELLO, 2000; SOMARATHNA *et al.*, 2018) A adoção de monômeros com funcionalidade maior que dois com consequente formação de ligações cruzadas é comum, resultando em poliuretanos termorrígidos. Na polimerização do PU, os principais monômeros incluem poli-isocianatos, podendo ser o Metileno Diisocianato (MDI) ou Tolueno Diisocianato

(TDI), e polióis, que apresentam uma ampla variedade de massa molar, funcionalidades e estruturas (KEMONA; PIOTROWSKA, 2020).

Outra característica distintiva do poliuretano em relação à maioria dos polímeros é sua reação de polimerização muito rápida sob condições normais de pressão e temperatura. Assim, o PU pode ser polimerizado diretamente em um molde com a forma do produto desejado, evitando reações em reatores, e processos de extrusão ou injeção. (KAZEMI; FAISAL KABIR; FINI, 2021; SOMARATHNA *et al.*, 2018).

A maior parte da produção mundial de poliuretano está associada à fabricação de espumas flexíveis, amplamente utilizadas em produtos ergonômicos como travesseiros, colchões e assentos (KEMONA; PIOTROWSKA, 2020; ZHANG *et al.*, 2007). Essas espumas apresentam uma característica viscoelástica que lhes permite se ajustar a diferentes quantidades e pontos de pressão. Geralmente, são produzidas utilizando polióis de longas cadeias poliméricas e isocianatos de MDI ou TDI (RABELLO, 2000; SIMÓN *et al.*, 2018).

As espumas rígidas de poliuretano (PUR) são reconhecidas por sua baixa condutividade térmica, baixa absorção de água e excelente estabilidade dimensional. Uma de suas aplicações principais é no isolamento térmico de edifícios e instalações comerciais. A distinção crucial entre as espumas rígidas e flexíveis reside no tipo de polioliol utilizado.

Nas espumas rígidas, empregam-se polióis de cadeias curtas com um nível de funcionalidade de pelo menos 3, visando promover uma maior reticulação durante o processo de polimerização (CHAVARRO GOMEZ *et al.*, 2020; SIMÓN *et al.*, 2018). Esse padrão resulta em densidade e propriedades mecânicas superiores em comparação com as espumas flexíveis (CHAVARRO GOMEZ *et al.*, 2020; M. THIRUMAL, DIPAK KHASTGIR, NIKHIL K. SINGHA, B. S. MANJUNATH, 2010).

2.2 Espumas de poliuretano rígido - PUR

As espumas são materiais que possuem uma considerável fração volumétrica composta por poros ou bolhas de gás aprisionado (RABELLO, 2021). Podem ser fabricadas a partir de termoplásticos ou termorrígidos e são amplamente utilizadas em setores como automóveis, embalagens e isolamento térmico. Para alguns, as

espumas podem ser vistas como materiais compostos entre polímero e enchimento, sendo que esse "enchimento" consiste nas células de gás e poros introduzidos no material durante sua etapa de processamento (RABELLO, 2021). No entanto, ao contrário dos enchimentos tradicionais que visam melhorar as propriedades mecânicas, as células de gás e poros atuam de maneira oposta. Quando comparada ao mesmo material sem expansão, a espuma rígida tende a ter um desempenho mecânico inferior (KURAŇSKA *et al.*, 2018; RAHIMIDEGOLAN; ALTENHOF, 2023).

Entre os materiais mais comuns para a produção de espumas, destacam-se o poliuretano, o poli(cloreto de vinila) e o poliestireno (KAZEMI; FAISAL KABIR; FINI, 2021; RAHIMIDEGOLAN; ALTENHOF, 2023). Considerados copolímeros em sua estrutura, os poliuretanos exibem uma alternância entre segmentos rígidos e flexíveis (ŠEBENIK; KRAJNC, 2007). Os polióis são responsáveis pelos segmentos flexíveis, enquanto a conversão do diisocianato para uretano forma os segmentos rígidos (ŠEBENIK; KRAJNC, 2007). Esse arranjo estrutural proporciona a versatilidade e as propriedades únicas que tornam os poliuretanos tão amplamente empregados.

Outro componente crucial dos poliuretanos, especialmente na fabricação de espumas rígidas, são os agentes de espumação, também conhecidos como agentes espumantes ou de expansão. Esses agentes geram subprodutos gasosos, expandindo a massa e reduzindo a densidade aparente do polímero. No caso específico do poliuretano, a presença de água com o poliol reage com o isocianato, liberando CO₂ (CANEVAROLO JR., 2006; SOMARATHNA *et al.*, 2018). Esse processo desempenha um papel fundamental na formação das espumas, conferindo-lhes características específicas, como leveza, isolamento térmico e criando um material com uma significativa quantidade de poros.

No contexto da fabricação de espumas rígidas, os isocianatos mais comumente utilizados são os de MDI polimérico. Isso ocorre devido ao fato de apresentarem um alto grau de funcionalidade e serem extremamente versáteis (VILAR, 2004). Existem exemplos de MDI polimérico com baixa viscosidade e funcionalidade, adequados para materiais de menor densidade e processamento mais fácil. Além disso, há variantes de alta viscosidade e funcionalidade, destinadas a aplicações que exigem um desempenho mecânico superior.

Essa variedade permite adaptar os isocianatos de MDI polimérico conforme as necessidades específicas de densidade, processabilidade e desempenho mecânico

desejadas nas espumas rígidas (KEMONA; PIOTROWSKA, 2020; M. THIRUMAL, DIPAK KHASTGIR, NIKHIL K. SINGHA, B. S. MANJUNATH, 2010; ZIA; BHATTI; AHMAD BHATTI, 2007).

As espumas de PUR exibem uma estrutura de cadeia altamente reticulada. Portanto, na maioria dos casos, são empregados polióis poliéteres que possuem cadeias curtas e alto grau de funcionalidade(VILAR, 2004). Essa escolha resulta em um PUR com elevada rigidez e um significativo nível de reticulação durante o processo de reação (RABELLO, 2000).

A utilização desses polióis poliésteres que são derivados da glicerina, sacarose e outros contribui para as propriedades desejadas nas espumas de PUR, conferindo-lhes características específicas de dureza e resistência mecânica (LINUL *et al.*, 2013; M. THIRUMAL, DIPAK KHASTGIR, NIKHIL K. SINGHA, B. S. MANJUNATH, 2010; SOMARATHNA *et al.*, 2018).

Na Figura 2 temos a reação de formação do poliuretano juntamente com as reações envolvidas na espumação.

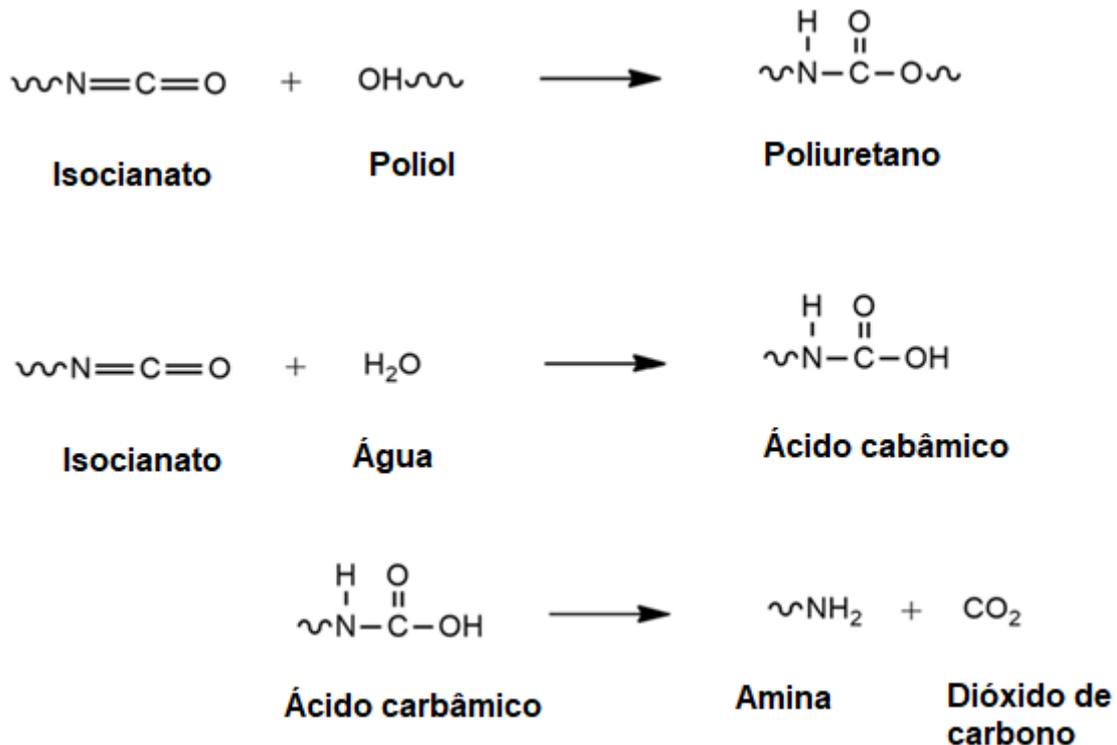


Figura 2:Reação de espumação e plimerização de poliuretano(Adaptado de (JIAO *et al.*, 2013))

A primeira etapa do processo de polimerização e espumação consiste na reação de poliadição entre o isocianato e polioli escolhidos, onde tem-se um subsequente aumento na massa molar das cadeias poliméricas de PU (RABELLO, 2021)

A etapa de espumação ocorre de forma simultânea, onde o isocianato irá reagir com a água adicionada para a formação de ácido carbônico. Este ácido é um intermediário instável que logo irá se decompor em amina($\sim\text{NH}_2$) e CO_2 . (KEMONA; PIOTROWSKA, 2020).

Devido à sua natureza gasosa, o CO_2 tende a se deslocar em direção a regiões de menor pressão, o que, idealmente, resultaria em sua liberação para fora do material. Contudo, quando o material está confinado dentro de um molde durante o processo de formação da espuma, uma barreira física é estabelecida, restringindo a rota de fuga do gás. Assim, o CO_2 é direcionado para a superfície da amostra como a única rota disponível para sua liberação (RABELLO, 2021).

À medida que a polimerização prossegue e o polímero fica cada vez mais viscoso, tornando mais difícil para o CO_2 difundir. Isso pode resultar na retenção do gás dentro do material, levando à formação de bolhas em seu interior. Essas bolhas, ao longo do tempo, se tornam os poros observados na estrutura da espuma (CHAVARRO GÓMEZ *et al.*, 2020; RABELLO, 2021).

As demais propriedades da espuma, como menor densidade, maior rigidez específica e melhores características de isolamento acústico e térmico são substancialmente diferente dos materiais não expandidos (RABELLO, 2000). Tais propriedades são fortemente dependentes da densidade, porosidade e reticulação da cadeia polimérica, permitindo sua utilização em diversas aplicações. Em situações em que as exigências mecânicas não são tão rigorosas, as espumas podem oferecer um desempenho mais eficiente em comparação com outros materiais devido à sua baixa densidade (KURAŃSKA *et al.*, 2018; ŠEBENIK; KRAJNC, 2007; SOMARATHNA *et al.*, 2018). Essa versatilidade faz com que as espumas sejam escolhas valiosas em contextos onde características como leveza e isolamento são prioritárias.

Uma das formas de caracterizar as espumas é de acordo com sua aplicação. Espumas leves são amplamente utilizadas para isolamento térmico. Espumas para enchimento são comumente encontradas em colchões e embalagens. Além disso,

existe a espuma estrutural, que é frequentemente utilizada na fabricação de peças específicas de automóveis e solados de calçados, apresentando uma resistência e dureza relativas maiores em comparação com as demais (RABELLO, 2000; VILAR, 2004).

2.3 Reciclagem do poliuretano

A grande gama variedade de propriedades e aplicações também resulta em enormes quantidades de resíduos de poliuretano.

Na Figura 3 apresenta um fluxograma de destinos comuns dos resíduos de poliuretano. Após síntese e aplicação deste polímero em suas várias formas, os resíduos podem ser reciclados ou, na maior parte das vezes, ser descartado em aterros sanitários. Contudo, a reciclagem e a incineração são alternativas mais favoráveis do que o método predominante de despejo em aterros sanitários. As próximas seções abordarão os destinos dos resíduos de poliuretano em mais detalhes.



Figura 3: Fluxograma dos caminhos do poliuretano e possíveis formas que podem ser utilizadas para lidar com seu resíduo

2.3.1 Descarte de Poliuretanos em aterros sanitários

Estima-se que cerca de 50% de todo o poliuretano tenha como destino final os aterros sanitários, destacando a necessidade urgente de encontrar soluções mais sustentáveis para lidar com esses resíduos (KEMONA; PIOTROWSKA, 2020; KHALID *et al.*, 2022; ZIA; BHATTI; AHMAD BHATTI, 2007).

As espumas, devido à sua baixa densidade, ocupam consideráveis volumes em aterros, o que pode contribuir para o esgotamento do espaço disponível. Além disso, as células das espumas contêm ar, que pode servir como uma fonte adicional de oxigênio em caso de incêndios, aumentando a propagação e intensidade do fogo.

A queima de espumas também pode resultar na liberação de gases tóxicos, representando riscos ambientais e à saúde (KEMONA; PIOTROWSKA, 2020).

Os poliuretanos, devido à sua resistência química elevada e baixa biodegradabilidade, têm o potencial de contaminar o solo e os leitos d'água próximos ao aterro quando descartados. Essa opção é considerada menos favorável e deve ser empregada apenas como último recurso. A alta durabilidade desses materiais significa que podem persistir no ambiente, representando desafios significativos para a gestão de resíduos (BERAN; ZARYBNICKA; MACHOVA, 2020).

2.3.2 Reciclagem química

A reciclagem química consiste na despolimerização de forma controlada do polímero, visando obter um produto de alto valor agregado ou o monômero utilizado para a fabricação do polímero. Para obter uma reciclagem química eficiente, é crucial que a matéria-prima, neste caso, o resíduo de polímero, esteja em boas condições. Para alcançar isso, o resíduo frequentemente passa por etapas de separação, lavagem, moagem e secagem antes de ser submetido ao processo de reciclagem química. Este processo, de maneira geral, pode ser dividido em solvólise e termólise (ZANIN; MANCINI, 2009).

A reciclagem química do poliuretano, em sua maioria, visa recuperar o polioliol utilizado durante a fabricação. Essa recuperação pode ser realizada por meio de processos como glicólise ou hidrólise, que são essencialmente reações de solvólise, no caso da glicólise teremos a quebra da cadeia polimérica com a utilização de glicóis, enquanto na hidrólise é feita com a presença de água. Após a recuperação do polioliol, ele pode ser reintegrado ao processo de polimerização, contribuindo para a produção de um novo poliuretano (KEMONA; PIOTROWSKA, 2020; ZANIN; MANCINI, 2009; ZIA; BHATTI; AHMAD BHATTI, 2007).

Na solvólise, também se utiliza calor para acelerar o processo de despolimerização, elevando a temperatura do polímero um pouco acima de sua temperatura de fusão, valores significativamente inferiores quando comparados às altas temperaturas da termólise. Este método, frequentemente aplicado a polímeros obtidos por condensação, permite realizar a reação no sentido inverso, fazendo uso de solventes apropriados e dos subprodutos da reação de polimerização (GADHAVE *et al.*, 2019; KEMONA; PIOTROWSKA, 2020; ZANIN; MANCINI, 2009). Esse enfoque

demonstra uma alternativa mais suave e controlável para a reciclagem química de polímeros, possibilitando a recuperação eficiente de componentes-chave.

Desta forma é exigida uma boa separação da matéria prima, tanto para evitar contaminantes quanto produtos que podem interferir no processo da solvolise.

Esses processos apresentam obstáculos, como a grande utilização de solventes, e a necessidade de purificação do polioliol ser um processo lento com baixa eficiência faz com que muitas vezes a reciclagem química seja inviável do ponto de vista econômico (CHEN, SHAOJUN *et al.*, 2012).

Em MURAI *et al.*, (2003) temos a glicólise de espumas de poliuretano sobre várias condições para avaliar como diferentes fatores acabam por impactar a eficiência da reciclagem, como concentração dos reagentes, temperatura e tamanho das partículas do PU. Nesse estudo foi observado que na região entre 170°C~200°C cada 10°C diminuía o tempo de dissolução do PU na metade e também foi observado que a velocidade de conversão inicial é diretamente proporcional a superfície das partículas.

Nos estudos de KRAITAPE; THONGPIN, (2016) e AMUNDARAIN *et al.*, (2022) foi utilizado polioliol reciclado para a obtenção de espumas rígidas, no caso de AMUNDARAIN *et al.*, (2022), ocorreu a substituição parcial do polioliol comercial pelo reciclado e foi observado que o poliuretano com maiores índices do polioliol reciclado apresentaram maior reatividade e tiveram mudanças significativas no comportamento do material, como redução nas propriedades de compressão e na densidade.

Em KRAITAPE; THONGPIN, (2016) foi utilizado polioliol reciclado de espumas de poliuretano para a fabricação de novas espumas flexíveis substituindo o polioliol comercial em até 10%, ao contrario do estudo anterior, neste estudo foi observado uma melhoria das propriedades de resistência da compressão do material, mas também foi observado uma redução da densidade.

2.3.3 Reciclagem energética

Neste processo, busca-se a combustão completa do polímero, seguindo um funcionamento semelhante ao das termoelétricas. Com o excesso de oxigênio, desloca-se o equilíbrio da reação para obter dióxido de carbono, vapor d'água e

energia. Essa energia gerada, além de alimentar o próprio processo, pode ser armazenada e utilizada para outros fins. Essa abordagem destaca a eficiência energética e a capacidade de aproveitar a energia resultante da combustão para aplicações adicionais (ZANIN; MANCINI, 2009).

A combustão de polímeros, semelhante à dos combustíveis fósseis, libera gases tóxicos e poluentes. Portanto, as instalações que optam por esse processo devem adotar medidas antipoluição. No entanto, uma das vantagens desse método é que, em comparação com a reciclagem química e mecânica, a separação entre diferentes polímeros não precisa ser tão rigorosa e é menos afetada pela presença de contaminantes (GADHAVE *et al.*, 2019; KHALID *et al.*, 2022; NIKJE; GARMARUDI; IDRIS, 2011; ZANIN; MANCINI, 2009).

Atualmente, a reciclagem energética não é amplamente adotada devido aos altos custos de instalação e manutenção da infraestrutura. Outro desafio significativo está relacionado à logística, pois é necessário garantir um suprimento contínuo de matéria-prima para evitar desligamentos dos incineradores. O custo associado à reinicialização desses sistemas é considerável, o que muitas vezes torna a geração de energia menos rentável, desestimulando investimentos nesse tipo de processo (NIKJE; GARMARUDI; IDRIS, 2011; ZANIN; MANCINI, 2009; ZIA; BHATTI; AHMAD BHATTI, 2007).

2.3.4 Reciclagem mecânica

A reciclagem mecânica é uma das principais abordagens para tentar reaproveitar resíduos poliméricos, envolvendo a trituração e moagem do material para reduzir o tamanho de suas partículas. Nessa fase, o objetivo é diminuir a matéria-prima a um tamanho adequado para as próximas etapas, seja o reprocessamento do material ou sua utilização como carga em outros materiais (ZANIN; MANCINI, 2009; ZIA; BHATTI; AHMAD BHATTI, 2007).

Um diferencial do poliuretano, é que ele pode ser encontrado tanto como termorrígido como termoplástico, no termoplástico a reciclagem dele pode ser feito através de processos de extrusão para a obtenção do mesmo produto ou similares a que foi aplicado anteriormente (WÖLFEL *et al.*, 2020)

No caso do PUR, ele por muitas vezes é utilizado como carga e substituinte para polímeros termoplásticos e outros materiais como por exemplo no concreto, asfalto e argamassa onde é utilizado como substituinte dos agregados (BARNAT-HUNEK *et al.*, 2018; BEN FRAJ; KISMI; MOUNANGA, 2010; GÓMEZ-ROJO *et al.*, 2019; KAZEMI; FAISAL KABIR; FINI, 2021; VICARIO *et al.*, 2020).

Embora seja uma maneira eficaz de reciclagem e, em alguns casos, possa resultar em melhorias nas propriedades, seu uso é limitado a aproximadamente 5% da massa total para evitar a formação de agregados que podem causar a separação de fases e prejudicar as propriedades mecânicas do material (MADBOULY, 2023).

Em BEN FRAJ; KISMI; MOUNANGA, (2010) e VICARIO *et al.*, (2020) poliuretano é utilizado como substituinte de agregado miúdo para o cimento, em ambos casos é avaliado como a propriedade deste novo produto muda quando comparado ao cimento original. Ambos trabalhos observaram diminuição das propriedades mecânicas do material, uma redução da densidade e melhoria do isolamento térmico.

Já em DAS GRAÇAS *et al.*, (2002) e SÔNEGO; COSTA; AMBRÓSIO, (2015), vemos a utilização do resíduo de poliuretano em conjunto com outros polímeros para a obtenção de compósitos ou blendas. Em DAS GRAÇAS *et al.*, (2002) o resíduo foi utilizado em uma resina de poliuretano enquanto no estudo de SÔNEGO; COSTA; AMBRÓSIO, (2015) o resíduo foi utilizado com PVC. Em ambos casos foi notado uma melhora das propriedades mecânicas com aumento na proporção de resíduo utilizado.

2.3.5 Limitações dos processos de reciclagem

A reciclagem do poliuretano para obtenção de um novo produto é bastante complexa como vimos nos processos mencionados anteriormente, além disso por ser um material que além da alta complexidade química também apresenta uma grande diversidade de composições, portanto é necessário buscar novas metodologias que sejam mais eficientes e mais simples para serem mais atrativas do ponto de vista logístico e econômico.

Com base nesse fundamento teórico, o objetivo principal deste trabalho é obter uma espuma rígida de PU através da reação entre di-isocianato, água e pó de PU, resíduo da reciclagem mecânica de refrigeradores. Especificamente, este estudo

busca caracterizar o resíduo em pó de PU para uma melhor compreensão de sua estrutura química, otimizar a densidade aparente e o módulo de compressão da espuma rígida de PU por meio de um design de experimento de mistura, e avaliar as propriedades físicas e térmicas das diferentes espumas obtidas para identificar possíveis aplicações futuras. Esses objetivos visam a obtenção de um novo produto e possivelmente uma nova metodologia. para se lidar com o resíduo de PU

3. Materiais e métodos

Neste estudo foi utilizado resíduo polimérico de poliuretano rígido (PUR) na forma de pó decorrente da reciclagem mecânica de refrigeradores por moinho de facas. O resíduo foi doado pela empresa Fox Reciclagem e pode ser visto na Figura 4, onde é possível observar que é um pó fino e homogêneo quando observado a olho nú.

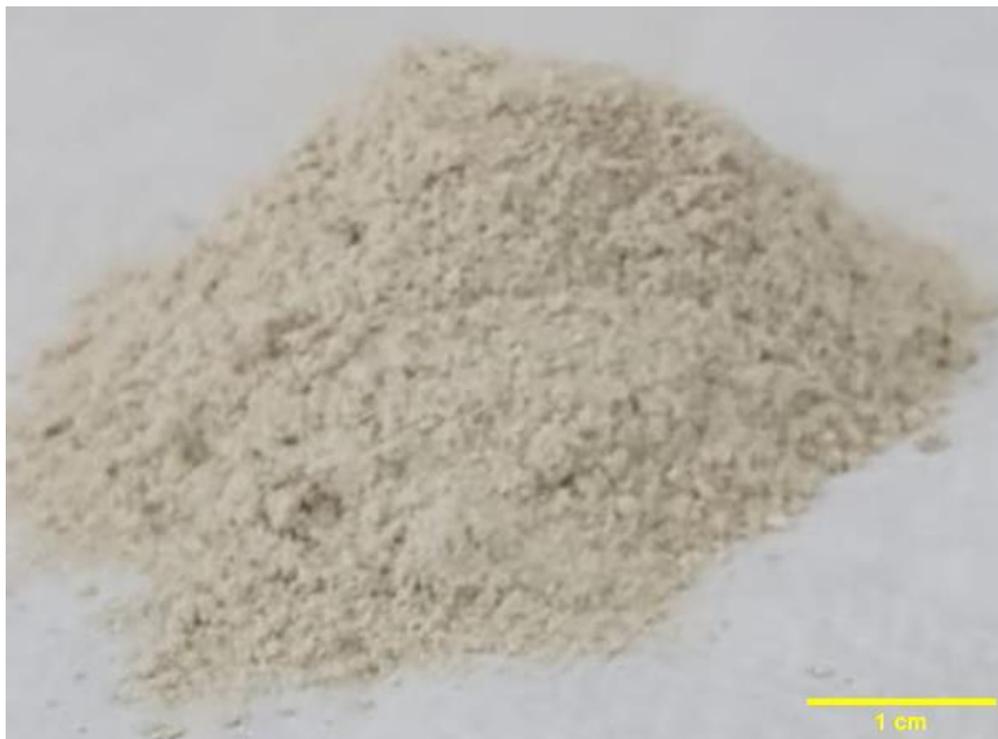


Figura 4: Resíduo de poliuretano (PUR) Fonte:próprio autor

Adicionalmente, adotou-se o pré-polímero Voramer 1531 da empresa DOW, a base de Metileno Diisocianato (MDI).

Primeiramente, o resíduo em pó (PUR) foi caracterizado por calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Testes iniciais de mistura de resíduo (PUR), água (H₂O) e pré-polímero de diisocianato (MDI) mostraram as quantidades mínimas e máximas de cada componente para gerar uma espuma rígida. Adicionalmente, avaliou-se o efeito da água como agente espumante da reação.

Partindo destas composições limites observadas, adotou-se um planejamento de experimentos de mistura com vértices extremos para otimização da espuma rígida. As espumas rígidas com diferentes composições, obtidas com base no planejamento de experimento, foram avaliadas por ensaios de absorção de água, de compressão mecânica e de densidade. Assim, foi possível avaliar o efeito de cada componente nas propriedades da espuma e otimizar sua densidade e módulo de compressão. Adicionalmente, estas espumas rígidas assim como o resíduo em pó de PUR foram avaliadas por DSC, TGA, FTIR e MEV. Estas análises visam obter indícios sobre a

estrutura química desconhecida do resíduo PUR e se as diferentes formulações adotadas afetam a polimerização e reticulação das novas espumas.

A Figura 5 mostra um fluxograma ilustrando a metodologia adotada. Análises iniciais do resíduo em pó de PUR por TGA, DSC, FTIR e MEV investigaram o seu comportamento térmico, composição e possível identificação da presença de contaminantes. Em paralelo, foram realizados os testes iniciais para determinar limites de cada reagente nas formulações do DOE. Após a definição de tais limites, o DOE de mistura de vértices extremos foi adotado para determinar todas as formulações a serem estudadas.

Após síntese seguindo as formulações do DOE, as novas espumas de PUR também foram caracterizadas por TGA, DSC, FTIR e MEV. Adicionalmente, estas espumas foram usinadas para realização de ensaios de densidade aparente, absorção de água e compressão. Estas propriedades foram adotadas como resposta do DOE na otimização das novas espumas de PUR.

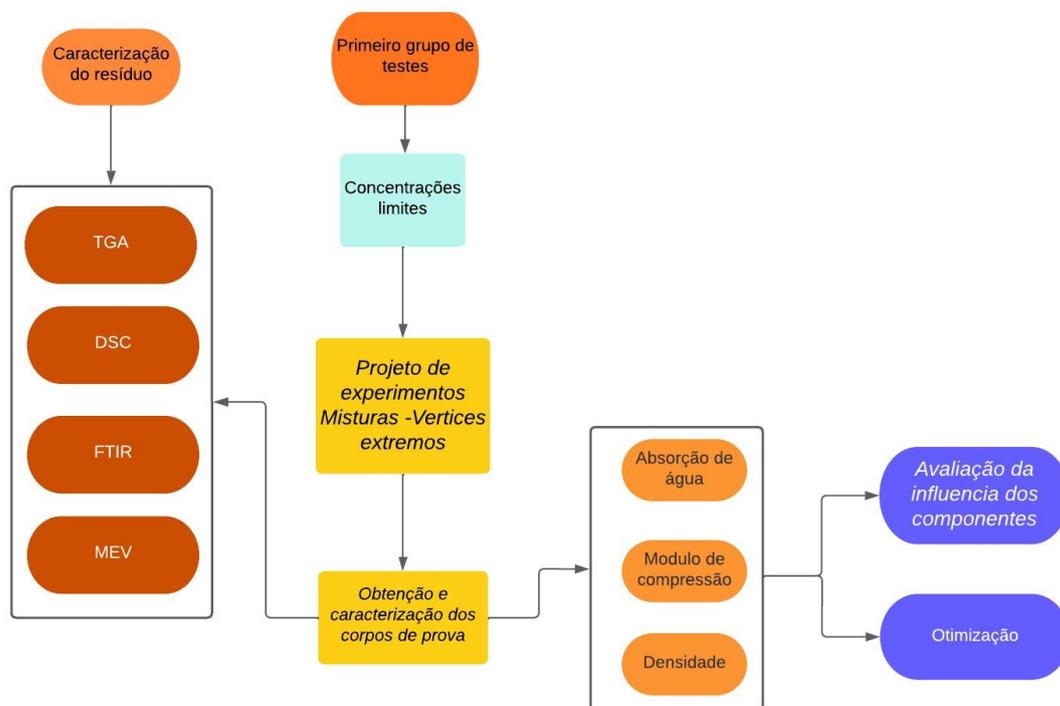


Figura 5: Fluxograma do processo e das análises para a obtenção das espumas

3.1 Testes iniciais de mistura

Diferentes concentrações de pré-polímero a base de diisocianato (MDI), água (H₂O) e resíduo em pó (PUR), foram misturados em recipientes plásticos para observação da espumação e da integridade final da espuma formada. As concentrações avaliadas nesta etapa estão descritas na Tabela 1. Os limites mínimos e máximos de cada componente a ser estudado no DOE foram definidos com base a integridade da espuma formada e na velocidade de espumação.

Tabela 1: Teores mínimos e máximos para cada um dos componentes

Componente	Teor mínimo (%)	Teor máximo (%)
MDI	30	50
H ₂ O	20	40
PUR	10	30

3.2 Planejamento de experimentos - Mistura com Vértices extremos

Como mencionado anteriormente, a densidade e as propriedades mecânicas de uma espuma de PUR dependem principalmente da porosidade e do grau de reticulação das cadeias poliméricas. Estes fatores, por sua vez, são determinados na síntese do PUR, pela taxa de formação de CO₂, aumento da viscosidade polimérica e taxa de reticulação. As reações ocorrendo na síntese do PUR dependem, entre outros fatores, da quantidade de diisocianato, polioliol e água. Assim, para se sintetizar uma espuma com densidade e propriedades mecânicas otimizadas é necessário definir as proporções ideais dos reagentes da síntese através de um planejamento de experimentos (em inglês, *Design of experiments* – DOE).

A polimerização e a espumação do resíduo de PUR, pré-polímero de MDI e água foram conduzidas de acordo com um planejamento de experimento de mistura com vértice extremo (mais informações no anexo 7.1), usando o software Minitab19™. Este é um DOE comum para analisar variáveis interdependentes, como a concentração dos reagentes, especialmente quando a presença de todos os componentes é obrigatória.

As concentrações limites que permitem a polimerização e a espumação de PUR/MDI/H₂O resultando em espumas rígidas foram estabelecidas nos experimentos iniciais já mencionados. A Tabela 1 mostra estes limites juntamente com seus pseudo componentes correspondentes.

Tabela 2:Concentrações limites dos componentes adotados no planejamento de experimento de mistura com vértice extremo

	Componentes		Pseudo componentes	
	Inferior	Superior	Inferior	Superior
PUR	0,1	0,3	0,0	0,5
MDI	0,3	0,5	0,0	0,5
H ₂ O	0,2	0,4	0,0	0,5

O simplex dos pseudocomponentes que representa o planejamento de experimento de mistura com vértice extremo está representado na Figura 6, nele foi destacado a posição de cada composição, para uma melhor visualização.

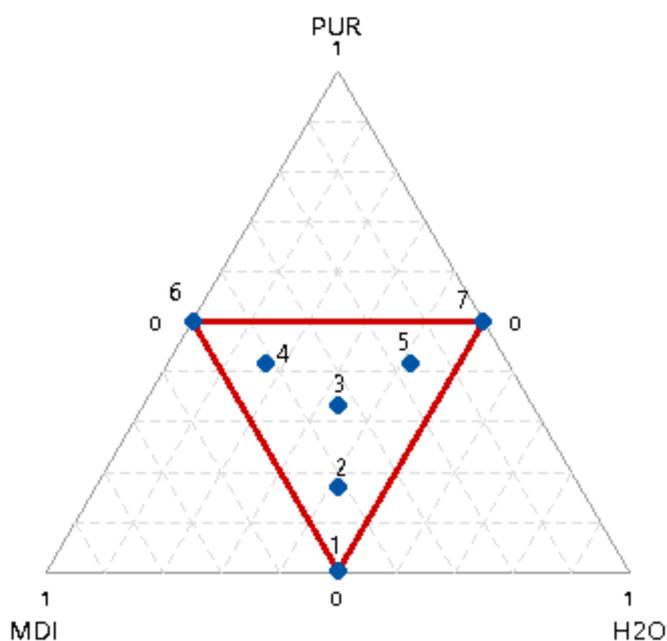


Figura 6: Simplex dos pseudocomponentes

As formulações estabelecidas definidas no DOE de mistura estão descritas na Tabela 3. No total, sete formulações foram elaboradas e cinco réplicas de cada formulação foram avaliadas em ensaios de densidade aparente, de compressão e de absorção de água.

Tabela 3: Formulações planejamento de experimento de mistura com vértice extremo

	%PUR	%MDI	%H ₂ O
C1	10	50	40
C2	17	47	36
C3	24	43	33
C4	27	47	26
C5	27	37	36
C6	30	50	20
C7	30	30	40

Uma análise de variância (ANOVA) com o método de eliminação *backward* foi realizada utilizando o software Minitab19™ para identificar o efeito de cada componente da formulação nas propriedades da espuma. Assim, é possível estimar a significância de cada componente, isto é (PUR/MDI/H₂O), e suas interações nas

propriedades da espuma (densidade e módulo de compressão) através do valor-P. Valor-P maiores do que o nível de significância (α) indicam componentes ou interações de componentes são insignificantes e portanto, são retirados do modelo. A ANOVA adotou um nível de significância de $\alpha = 0,05$. No apêndice A temos a tabela completa para todas as amostras elaboradas.

3.3 Polimerização e espumação

Para a preparação das amostras, foi utilizado um molde de silicone apresentando dimensões de 10cmx8cmx5cm (Figura 7a). Inicialmente, realizou-se a mistura entre PUR e MDI ambos já dentro do molde, seguindo as proporções definidas pelo DOE de misturas. Logo em seguida, a água foi adicionada para induzir a espumação do material. O processo de espumação e cura/polimerização em temperatura ambiente ocorre em poucos minutos. A Figura 7b mostra a espuma rígida ainda dentro do molde. Transcorrido 1 hora após a mistura, as espumas rígidas resultantes são desmoldadas. Etapas subsequentes de usinagem foram adotadas para corrigir irregularidades superficiais e garantir que as dimensões dos corpos de prova estejam em conformidade com as normas dos ensaios realizados.



Figura 7: Síntese e espumação do PUR em molde de silicone: a) molde vazio e (b) molde com uma amostra pronta para ser desmoldada. Fonte : Próprio autor

Buscou-se que todas as amostras tivessem dimensões similares, sendo estas 6cmx6cmx4cm. Contudo, algumas amostras tiveram variações na altura devido a significativa diferença entre espumação entre as diferentes composições.

3.4 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

O resíduo em pó de PUR e a superfície de fratura das espumas rígidas de PUR após ensaio de compressão foram observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As imagens foram feitas em no equipamento EVO MA15, da Zeiss, com feixe de elétrons de 20 kV. Adicionalmente, o resíduo em pó de PUR foi analisado por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para avaliar a presença de impurezas metálicas. A observação das superfícies do resíduo em pó de PUR e da superfície de fratura das espumas foi possível sem qualquer recobrimento de camada condutiva.

3.5 Termogravimetria - TGA

A estabilidade térmica dos resíduos em pó (PUR) e das espumas rígidas do DOE foram avaliadas por termogravimetria (TGA). As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu TGA – 50. Aproximadamente 10g de cada amostra é aquecida de 25°C até 600°C em uma atmosfera inerte de nitrogênio, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de gás de 25mL/min. Com os dados de perda de massa da amostra com aquecimento, foi possível calcular a derivada termogravimétrica (DTGA).

3.6 Calorimetria diferencial de varredura - DSC

As possíveis transições térmicas presentes no resíduo em pó (PUR) e nas espumas rígidas C1, C4 e C7 (Tabela 3) foram avaliadas utilizando o DSC-60 Plus da fabricante Shimadzu. Os experimentos foram conduzidos sob uma atmosfera inerte de N₂ gasoso com uma taxa de fluxo de 25 mL/min, utilizando aproximadamente 5 mg de cada material. Primeiramente, cada amostra foi aquecida até 200 °C com uma taxa de 10°C/min para apagar sua história térmica, resultado do processamento anterior. Após o resfriamento uniforme de 5°C/min até 40°C, o segundo aquecimento com taxas

de 10°C/min até 200° C permitiu a avaliação da temperatura de transição vítrea (Tg) de cada material.

Na Figura 8 temos a demonstração da metodologia para cálculo da TG, utilizando do método de meia largura, realizado seguindo a norma ASTM D3418-21 o manual de instruções da TA instruments (ASTM INTERNATIONAL, 2012; TA INSTRUMENTS, 2023)

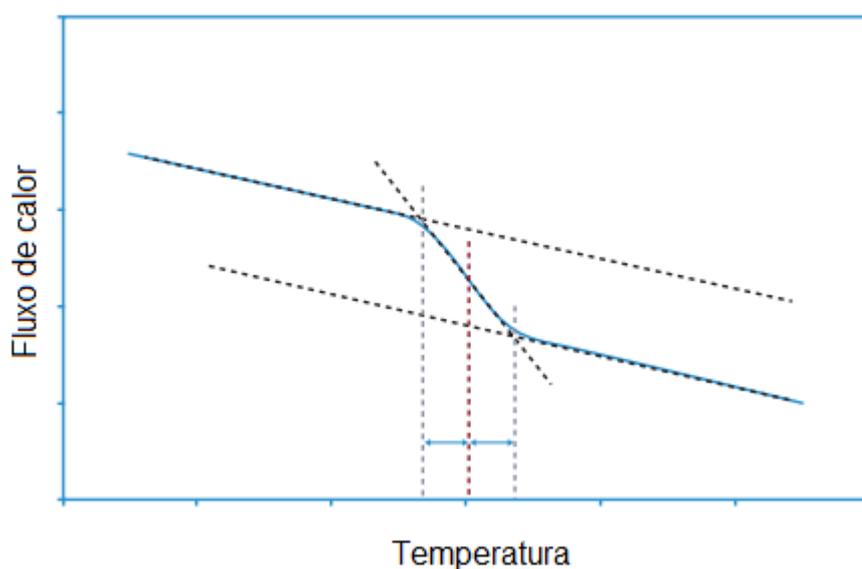


Figura 8: Metodologia da transição vítrea pelo método de meia largura Fonte: Adaptado de TA instruments

Na análise feita por meia largura é utilizado o ponto do meio no eixo x entre os pontos estabelecidos onde inicia e onde se termina região de transição vítrea, os pontos de interseção são determinados pela construção de retas tangentes nas regiões anterior e posterior da transição vítrea.

3.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

Amostras de resíduo de PUR e as espumas rígidas de do design de mistura foram analisados por um espectrômetro Shimadzu, modelo IRTracer-100, operando na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram adquiridos por meio de um acessório de refletância total atenuada (ATR), utilizando um cristal misto diamante/ZnSe. As medições ocorreram em temperatura ambiente.

3.8 Densidade aparente

A densidade aparente (D) das espumas rígidas do design de mistura foi avaliada de acordo com a norma ASTM D 1622, seguindo a Equação 2. As dimensões de largura (L), comprimento (C) e altura (A) foram medidas três vezes para cada amostra, obtendo os valores médios. Em seguida, o peso da amostra (W_s) foi determinado por uma balança analítica, Marte AY220, com uma resolução de 0.0001 mg. Os testes foram realizados à temperatura ambiente, e cada composição delineada na Tabela 3 foi replicada cinco vezes, resultando em um total de 35 espécimes. (D1622, 2020)

$$D = \frac{W_s}{L.C.A} \quad (\text{Eq.2})$$

3.9 Ensaio de compressão de espumas

O modulo de elasticidade em compressão das espumas rígidas de cada formulação do DOE foi avaliada de acordo com a norma ASTM D1621-16. Cinco réplicas de cada composição listada na Tabela 3 foram comprimidas à temperatura ambiente em uma máquina de ensaio universal EMIC DL2000A. A taxa de deformação foi determinada de acordo com a norma, utilizando 10% da altura de cada amostra por minuto. Cada ensaio foi interrompido no limite de compressão de cada amostra, ou seja, no ponto em que não era possível ocorrer mais deformação no material. Na Figura 9 temos a foto da amostra durante o a realização do ensaio.

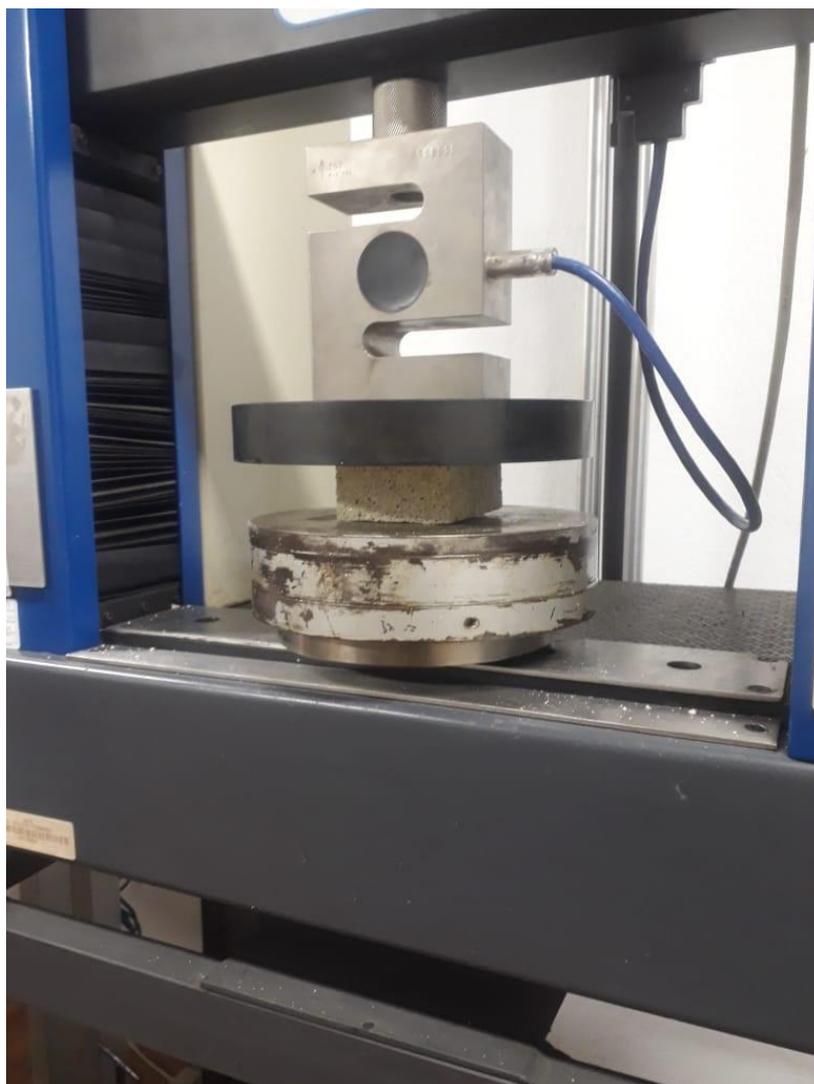


Figura 9: Ensaio de compressão de espumas rígidas de poliuretano (PUR) em máquina universal de ensaios. Fonte : Próprio autor

O módulo elástico em compressão das espumas foi calculado de acordo com a norma ASTM D 1621. A Figura 10 representa os pontos de interesses da curva tensão versus deformação utilizados no cálculo do módulo de compressão. Primeiramente, traça-se uma reta auxiliar paralela à região mais inclinada da curva até o eixo x, o que determina o ponto O, adotado como origem. No ponto P da Figura 10, mede-se a carga (W) obtida na deformação de $X_1=10\%$ (Ponto M) a partir da origem O. Com os valores de carga (W) e deformação (D) do ponto P, altura (H) e área da seção transversal horizontal inicial da amostra (A), calcula-se o módulo elástico em compressão (E_c) com a Equação 3. (ASTM D1621, 2023)

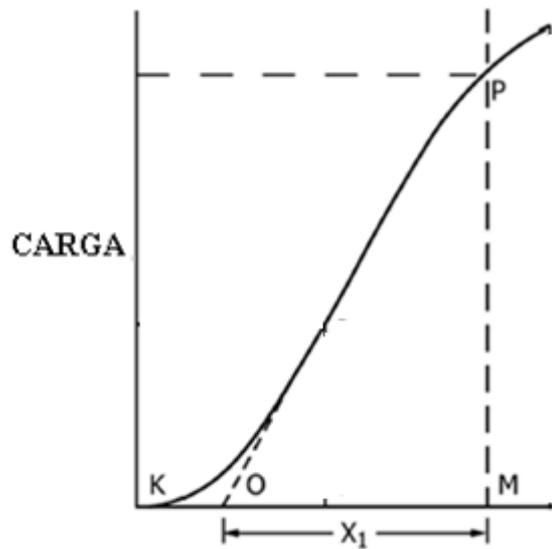


Figura 10: Tratamento gráfico para cálculo de módulo de compressão (Adaptado de ASTM D1621)

$$E_c = WH/AD \quad (\text{Eq.3})$$

3.10 Absorção de água

A absorção de água observadas pelas espumas rígidas de PUR foi avaliada de acordo com a norma ASTM D570-22. Este ensaio foi realizado visando possíveis aplicações da espuma produzida no setor de construção civil.

Inicialmente as amostras foram condicionadas em estufa a 100°C por 24 horas para evaporação qualquer água ou umidade inicial. Em seguida, as amostras foram pesadas na balança Marte AY220 com precisão de 0,0001g para se obter o peso condicionado. Então as amostras foram submergidas em água em temperatura ambiente por 24 horas, após retiradas da água são enxugadas apenas o suficiente para que a água pare de escorrer da amostra para então serem pesadas novamente para se obter o peso molhado. A absorção de água apresentada pela amostra é mensurada pela Equação 4 (ASTM D570, 2014).

$$\text{Aumento no peso}(\%) = \frac{\text{peso molhado} - \text{peso condicionado}}{\text{peso condicionado}} \times 100 \quad (\text{Eq.4})$$

4. Resultados

4.1 Limites dos componentes de mistura

Inicialmente foram realizados uma série de experimentos focados na interação entre o pré-polímero e o resíduo, com a intenção inicial de explorar o potencial do resíduo como um agente de carga na composição do pré-polímero. Vários testes com variação de composição foram feitos para buscar a entender como as proporções afetariam o material. No entanto, à medida que os experimentos progrediam, ficou claro que não seria possível utilizar o resíduo como um agente de carga.

Testes iniciais de mistura foram realizados para definição dos limites máximos e mínimos de cada componente que seriam adotados nas formulações do DOE. A Figura 11 mostra diferentes produtos da reação entre o pré-polímero de MDI e do resíduo de PUR onde percebe-se o efeito benéfico da incorporação da água na mistura. Teores de 30% de PUR dificilmente geram um produto espumado, como mostra a Figura 11b, e maiores teores de PUR levam a um produto quebradiço e fragmentado (Figura 11c).

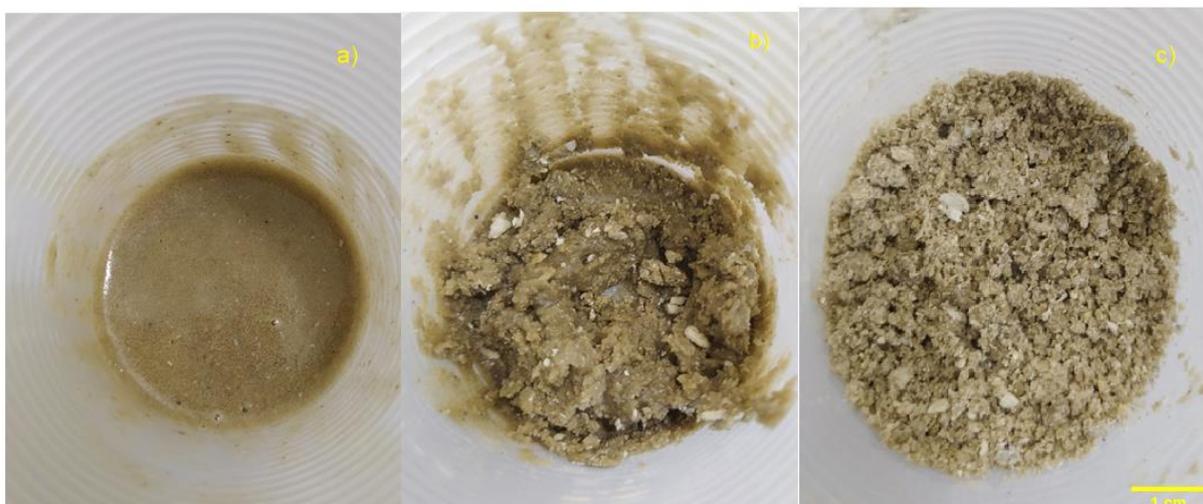


Figura 11: Testes iniciais de reação entre PUR e MDI sem a utilização de água como agente espumante: a) 10% PUR/90% MDI, b) 30% PUR/70% MDI e c) 50% PUR/50% MDI. Fonte: Próprio autor

Com base nos testes apresentados na Figura 11, optou-se por adicionar água à reação, com a função de agente espumante. A Figura 12 e a Figura 13 mostram o efeito da adição de 2 ml de água nas mesmas formulações apresentadas na Figura 11.

Antes do fim da reação de polimerização e espumação (Figura 12), percebe-se que a água, além de promover a espumação, auxilia na redução da viscosidade do meio reacional, facilitando a reação entre os componentes. Em baixos teores de PUR, o meio reacional é pouco viscoso e a liberação de CO₂ ocorre com maior facilidade, como pode ser visto pelas bolhas superficiais da Figura 12a. Com o aumento do teor de PUR, e espumação e liberação de CO₂ já não é tão evidente (Figura 12b). A adoção de teores de PUR de 50% (Figura 12c) dificulta consideravelmente a mistura dos componentes e consequente reação de polimerização ou espumação.



Figura 12: Testes iniciais de reação entre PUR e MDI com adição de 2 ml de água (H₂O) antes do fim da reação: a)10%PUR/90%MDI + 2 ml de H₂O, b)30%PUR/70%MDI + 2 ml de H₂O e c)50%PUR/50%MDI + 2 ml de H₂O Fonte: Próprio autor

A Figura 13 apresenta as mesmas composições após o fim da reação que com a adição de água ocorreu em poucos minutos. A espuma 10%PUR/90%MDI + 2 ml de H₂O (Figura 13 a) é íntegra e rígida, enquanto a espuma 30%PUR/70%MDI + 2 ml de H₂O (Figura 13 b) apesar de rígida é mais heterogênea apresentando algumas regiões fragmentadas. A formulação com 50%PUR/50%MDI + 2 ml de H₂O (Figura 13 b) não foi capaz de produzir uma espuma rígida e íntegra devido ao excesso de resíduo de PUR. Com base nestes resultados, definiu-se um limite máximo de PUR de 30% considerando que maiores teores de água poderiam facilitar a

homogeneização. Definiu-se um limite mínimo de 10% considerando, além da qualidade da espuma, uma maior utilização de resíduo.



Figura 13: Testes iniciais de reação entre PUR e MDI com adição de 2 ml de água (H₂O) após fim da reação: a)10%PUR/90%MDI + 2 ml de H₂O, b)30%PUR/70%MDI + 2 ml de H₂O e c)50%PUR/50%MDI + 2 ml de H₂O Fonte: Próprio autor

Adicionalmente, optou-se por acrescentar água à todas as formulações. Novos testes avaliaram os limites possíveis de água e observou-se que teores menores que 20% não promoviam uma espumação eficiente enquanto teores maiores que 40% resultavam em água residual no molde. Assim, chegou-se aos limites que seriam estudados no DOE e que estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Limites superiores e inferiores dos componentes

Components	Proporções (%)	
	Inferior	Superior
PUR	10	30
MDI	30	50
H ₂ O	20	40

4.2 Macro e microestrutura

A Figura 14 mostra uma micrografia do resíduo em pó de PUR onde é possível observar partículas irregulares de diferentes formas e tamanhos, sem um padrão aparente padrão, com dimensões variando entre 20 µm e 75 µm.

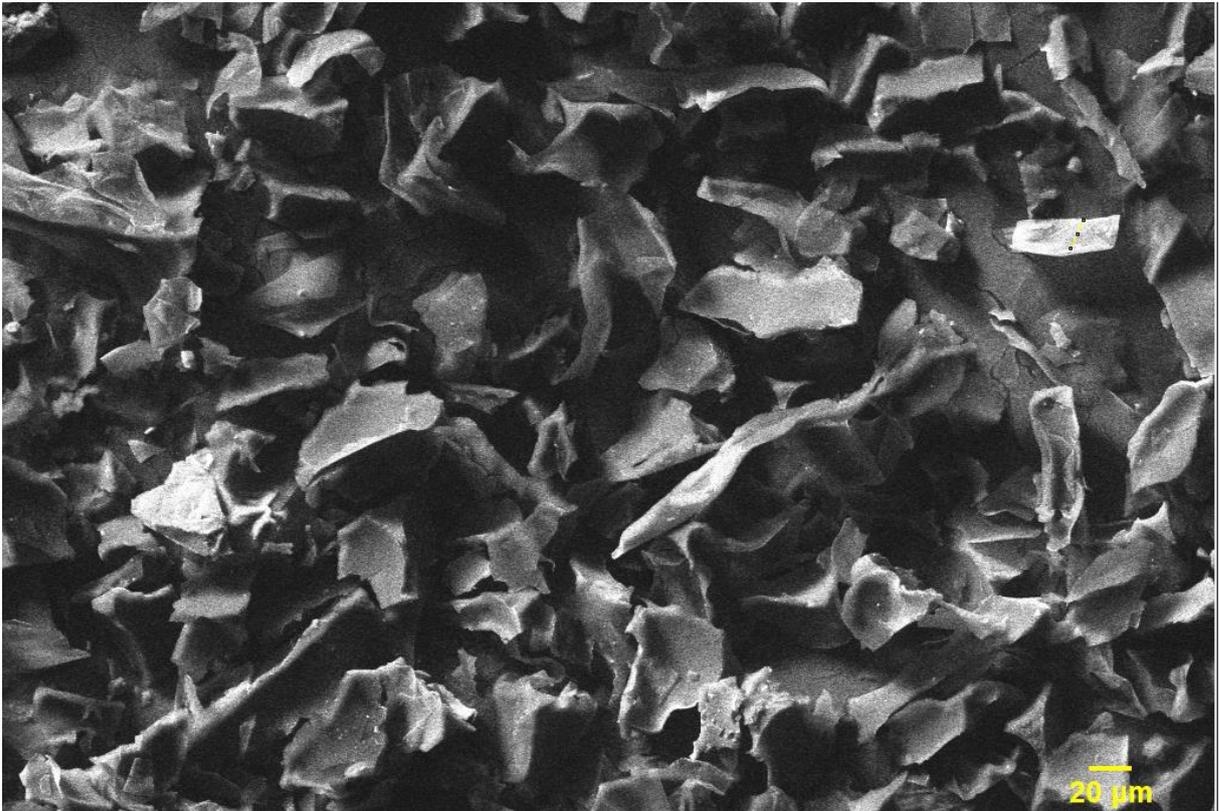


Figura 14: Micrografia do resíduo em pó de poliuretano rígido obtido por MEV Fonte: Próprio autor

A análise de EDS apresentado na Figura 15 indicou a presença de partículas isoladas ricas em alumínio (Al) e silício (Si). Como as geladeiras e refrigeradores são moídas por inteiro em moinhos de facas, tais partículas presentes no pó de PUR podem ter origem de peças metálicas e do vidro dos refrigeradores. Apesar de esperado, esta contaminação pode dificultar a reciclagem do pó em algumas aplicações. O uso de peneiras vibratórias com separadores magnéticos pode reduzir os níveis de contaminação, ao menos de partículas metálicas.

Adicionalmente, o EDS da Figura 15 indicou que a maior parte das partículas do resíduo é rica em carbono (C) e oxigênio (O), que são átomos presentes na estrutura molecular de poliuretano. Contudo, a presença de nióbio (Nb) bem distribuído nas partículas poliméricas foi inesperada. A faixa espectral do Nióbio é próxima da de elementos como fósforo (P) e enxofre (S). Muitos aditivos poliméricos como antioxidantes e retardantes de chama, comumente adotados em eletrodomésticos e espumas, contém em sua estrutura química P e S, o que poderia explicar este resultado (RABELLO, 2021).

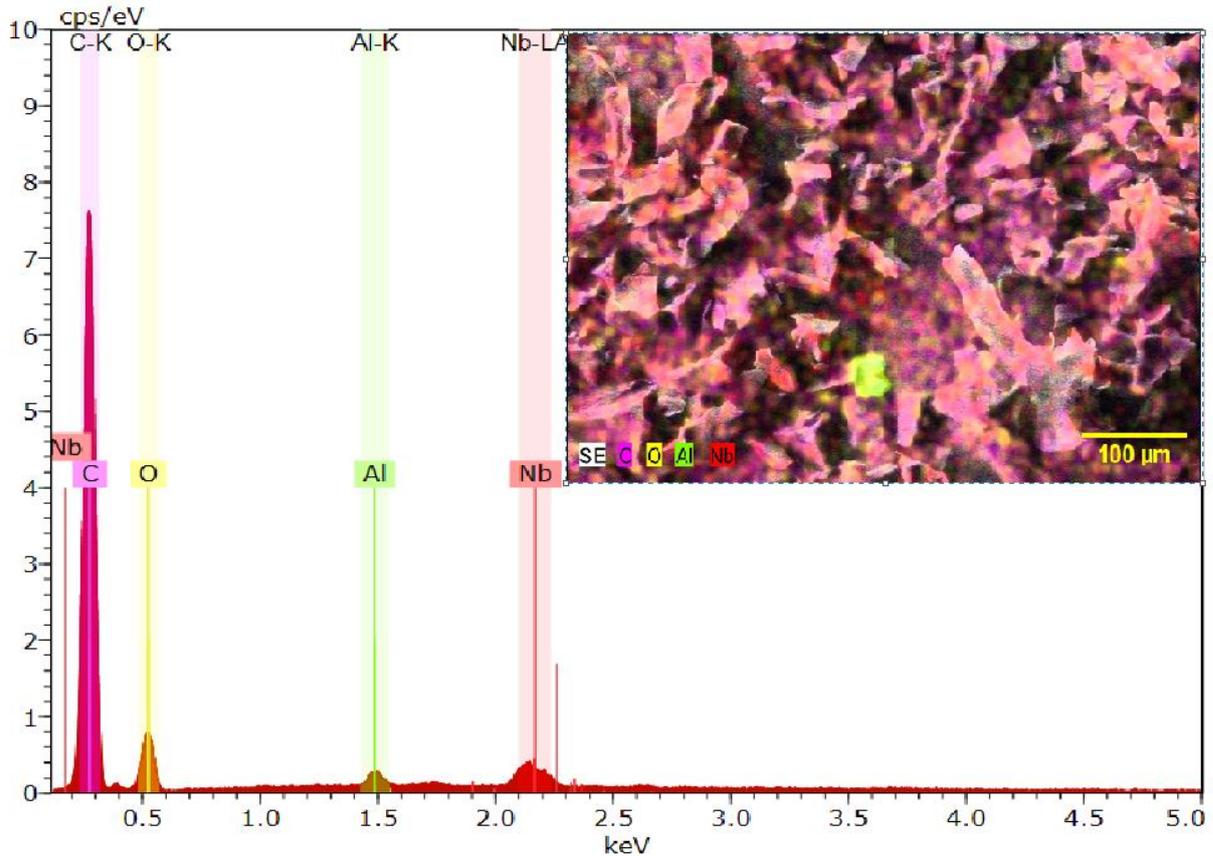


Figura 15:EDS realizado no resíduo em duas regiões diferentes

A Figura 16 mostra as macro e micrografias de algumas das espumas formadas pelas formulações do DOE (Tabela 3). Percebe-se nas macrografias que as espumas C1 e C3 apresentam poros grandes e bem distribuídos enquanto a amostra C6 parece uma massa sólida com poucos poros dispersos. Nas micrografias por MEV, não se observa nenhum poro nas amostras, o que indica que a espumação gerou apenas os poros grandes, visíveis a olho nú. Curiosamente, não é possível distinguir as partículas do resíduo de PUR nas espumas. É possível que as partículas tenham reagido com o pré-polímero de MDI e tenham sido completamente incorporadas ao novo material ou criando uma interface de difícil identificação. A reação do resíduo com o pré-polímero é possível se neste pó de PUR houver monômero residual ou excesso de polioliol. No apêndice B temos as imagens obtidas por MEV para todas as amostras.

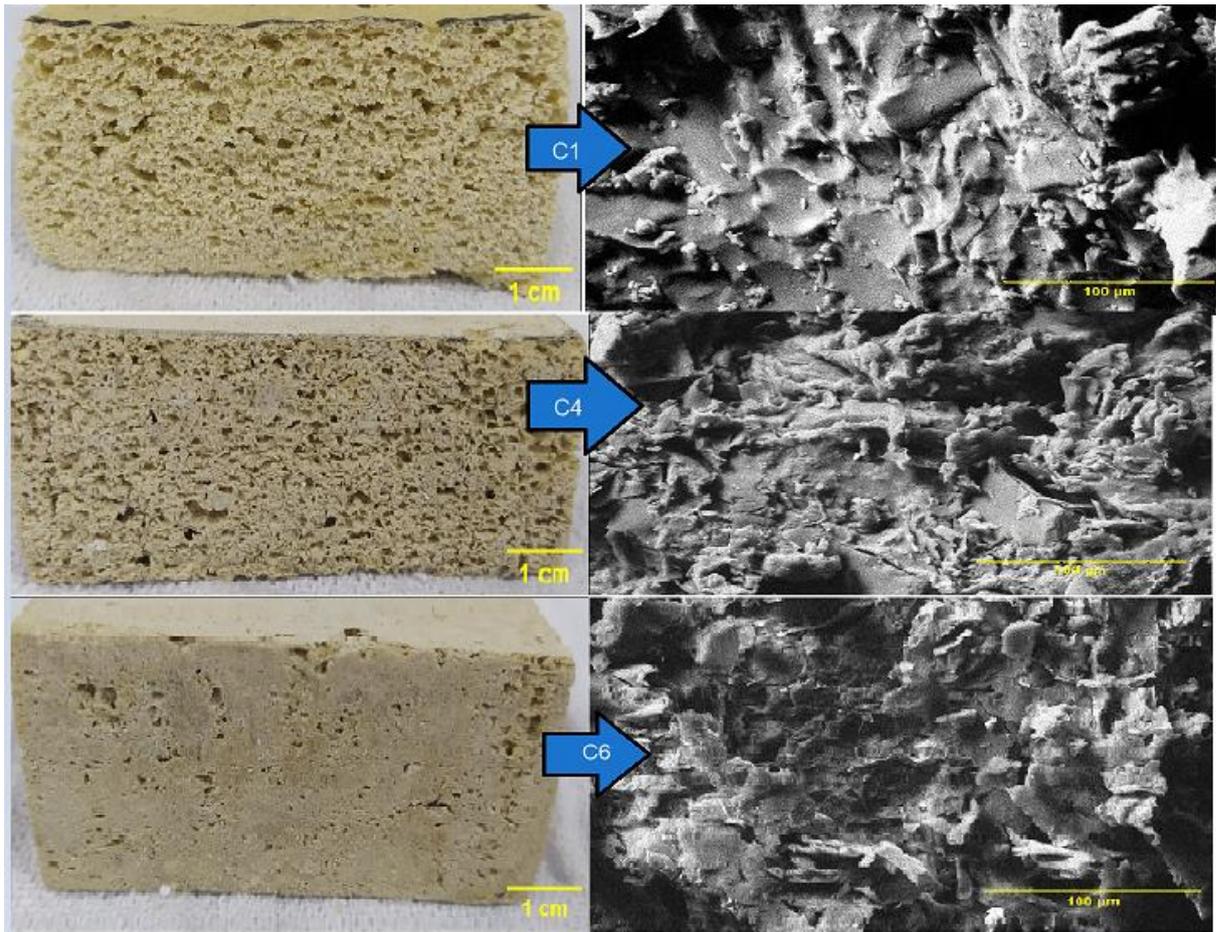


Figura 16: Macro e micrografias das espumas rígidas do DOE obtidas pelas formulações C1, C4 e C6 Fonte: Próprio autor

4.3 Comportamento térmico

A estabilidade térmica do resíduo de PUR e das espumas rígidas do planejamento de experimento (Tabela 3) foram avaliadas por termogravimetria, como pode ser visto na Figura 17. A Tabela 5 contém os valores de perda de massa, teor de cinzas, temperatura da máxima perda massa (T_{max}) e temperatura de início de decomposição (T_d). Observou-se um comportamento de decomposição térmica semelhante entre todas as amostras analisadas.

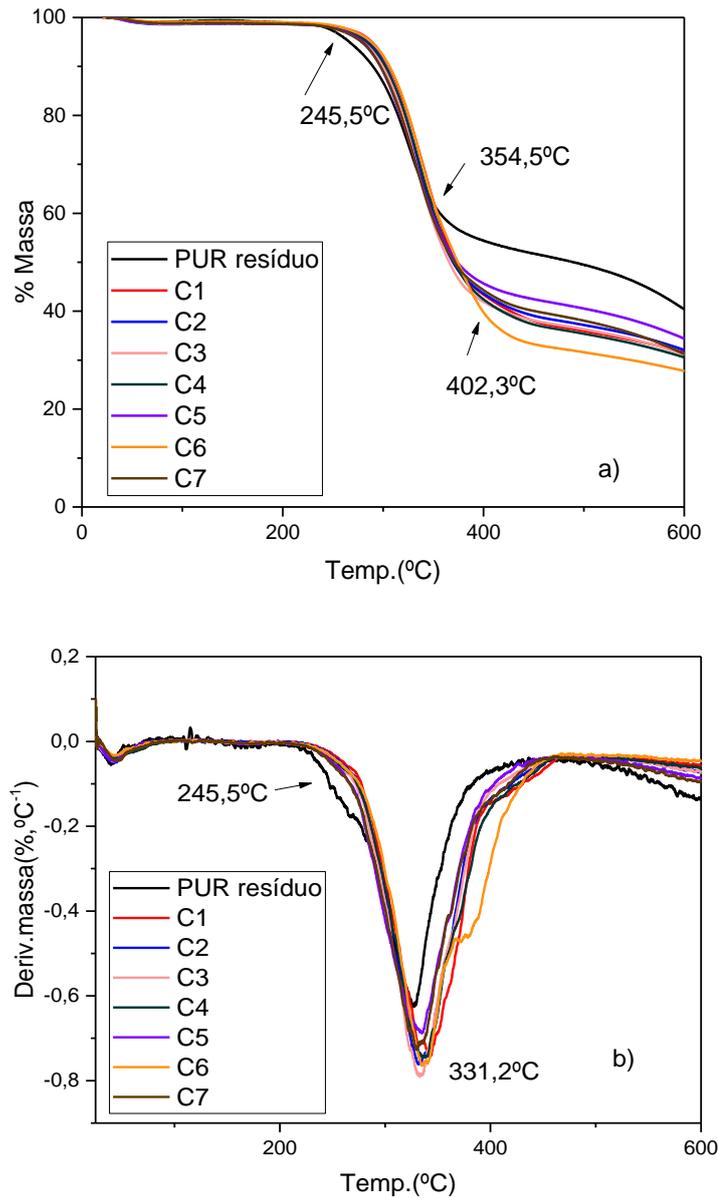


Figura 17: Termogravimetria do resíduo PUR e das espuma rígidas do DOE: a) TGA e b) DTGA

O início da decomposição térmica de todas as amostras ocorre aproximadamente em 245° C. Contudo, a perda de massa do resíduo PUR nesta faixa de temperatura é mais intensa do que a apresentada pelas espumas rígidas (C1-C7), como pode ser visto na Figura 17. Com aquecimento a perda de massa se torna mais intensa e a DTG (Figura 17b) das amostras apresentam um único pico com temperatura de perda de massa máxima variando entre 327°C e 342°C. Por fim, as amostras (C1-C7) atingem um patamar de teor de cinza muito próximo variando entre 28% a 34%. Já o resíduo PUR, parece ser mais estável a 600°C, com teor de cinzas de 40%.

O comportamento observado é típico para diferentes tipos de poliuretano, incluindo os termorrígidos, onde há decomposição simultânea de seus múltiplos componentes. Já o uretano, por exemplo, tem uma faixa de temperatura de decomposição entre 200°C a 430°C (BRESOLIN *et al.*, 2018; CHEN, XILEI *et al.*, 2013; HE *et al.*, 2016) enquanto a degradação das ligações C=O e N-H ocorrem aproximadamente em 350°C. (BRESOLIN *et al.*, 2018; CHAVARRO GOMEZ *et al.*, 2020; CHEN, XILEI *et al.*, 2013; JIAO *et al.*, 2013; ZELLER *et al.*, 2023)

A perda de massa mais acentuada em 245°C observada no PUR resíduo pode indicar a presença de monômeros residuais, isto é, isocianatos e polióis. A presença de polióis no resíduo PUR pode explicar como essas partículas reagiram com o pré-polímero de MDI utilizada neste trabalho, possibilitando a obtenção das espumas rígidas. Adicionalmente, estes resultados de termogravimetria sugerem que apesar de diferentes formulações (C1-C7), as espumas rígidas geradas possuem estabilidade térmica parecidas.

Tabela 5: Comparação da estabilidade térmica do resíduo em pó de PUR e das espumas rígidas do DOE

	Perda de massa (%)			Teor de cinza (%)	Td(°C)	Tmax(°C)
	25~200°C	200~400°C	400~600°C	600°C		
PU	1,0	45,6	14,0	40,4	245	327
C 1	1,3	55,3	11,9	31,5	246	342
C 2	1,3	55,1	11,6	32,0	248	331
C 3	1,4	56,7	10,8	31,1	245	332
C 4	1,4	56,2	11,9	30,6	246	334
C 5	1,3	53,0	11,3	34,4	248	334
C 6	1,0	59,4	11,9	27,8	244	334
C7	1,3	55,4	13,0	31,2	247	335

Td = Temperatura de início da decomposição

Tmax = Temperatura da máxima perda massa

O DSC foi adotado para investigar possíveis transições térmicas presentes no resíduo em pó de PUR, e das espumas rígidas C1 (baixo teor de PUR), C4 (ponto

central do experimento) e C7 (alto teor de PUR). A Figura 18 mostra as curvas referentes ao segundo aquecimento das amostras, após o histórico térmico já ter sido apagado. As curvas de DSC do primeiro aquecimento podem ser vistas no Apêndice A.

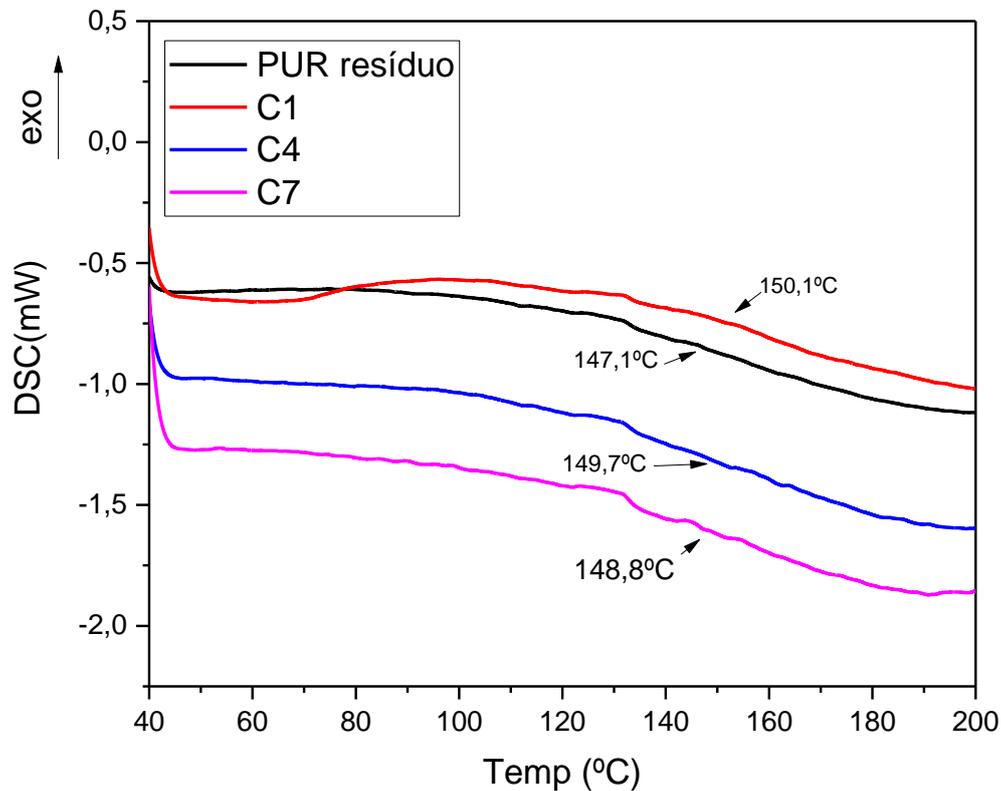


Figura 18: Curva de DSC do resíduo em pó de PUR e das espumas do DOE C1.C2 e C7

A única transição térmica observada no segundo aquecimento das amostras (Figura 18) foi a transição vítrea. A Tabela 6 mostra valores de temperatura de transição vítrea (T_g) de aproximadamente diferentes para cada composição, mas ainda são muito próximos dos outros ao ponto de ser difícil identificar se a variação da proporção de algum dos componentes é responsável por essa alteração. Tais valores são muito próximos aos limites superiores para um poliuretano termorrígido, que apresentam tipicamente T_g variando de 90°C a 150°C (BARCZEWSKI *et al.*, 2020; HATAKEYAMA; MATSUMURA; HATAKEYAMA, 2013; M. THIRUMAL, DIPAK KHASTGIR, NIKHIL K. SINGHA, B. S. MANJUNATH, 2010)

Tabela 6: Temperatura de transição vítrea (Tg) do resíduo PUR e das espumas rígidas do DOE C1, C4 e C7

	Tg(°C)
PUR	147,1
C1	150,1
C4	149,7
C7	148,8

Tanto os resultados de DSC quando as curvas de TGA/DTGA mostram comportamentos semelhantes para o resíduo PUR e para as espumas rígidas do planejamento de experimento. Isto sugere que diferentes formulações (C1-C7) não afetam intensamente as reações de polimerização e reticulação, gerando polímeros muito semelhantes, apenas afetando a espumação e densidade das espumas. Adicionalmente, a semelhança nos comportamentos térmicos sugere que o resíduo de PUR, de estrutura química desconhecida, pode utilizar MDI como monômero assim como as espumas rígidas obtidas pelas formulações C1-C7. No apêndice C temos a curva completa de DSC para as composições C1, C4, C7 e também para o resíduo PUR.

4.4 Estrutura química

A Figura 19 mostra os espectros infravermelho das espumas rígidas C1, C4 e C7 além do resíduo PUR, onde algumas bandas de interesse para o PU estão indicadas e são identificadas na Tabela 7.

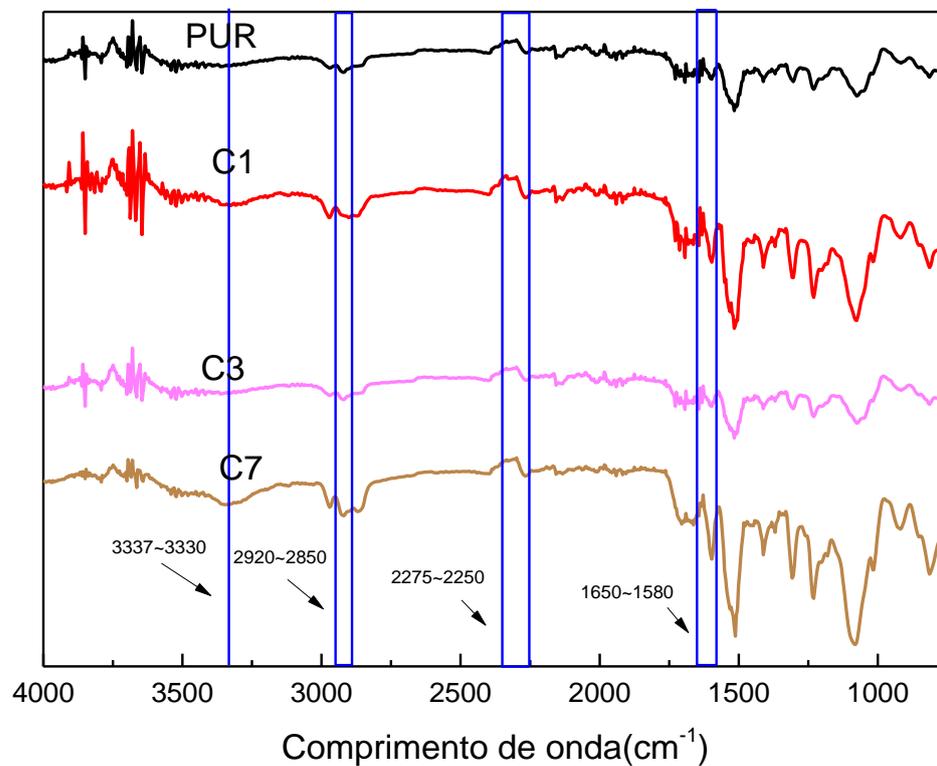


Figura 19: Espectro de FTIR do resíduo PUR e das espumas rígidas do DOE com formulação C1-C7

Tabela 7: Bandas de interesse característicos do poliuretano

Grupo	Absorção(cm^{-1})
NH estiramento	3337–3330
CH estiramento	2920- 2850
N=C=O estiramento	2275-2250
N-H dobramento	1650-1580

De forma geral, os espectros de espumas rígidas C1-C7 e do resíduo de PUR são semelhantes entre si, indicando estruturas químicas semelhantes. As bandas entre $3337-3330\text{ cm}^{-1}$, referentes ao estiramento da ligação N-H de uretanos, são pouco visíveis nos espectros. Já as bandas entre $1650-1580\text{ cm}^{-1}$, visíveis em todos os espectros da Figura 19, são atribuídas aos dobramentos NH dos uretanos (HE AT AL, CHEN).

Já as bandas entre $2920 - 2850\text{ cm}^{-1}$, presentes em todos os espectros, são características de estiramentos de ligações CH_2 e indicam a presença de segmentos flexíveis no PU (CHEN, XILEI *et al.*, 2013; HE *et al.*, 2016).

Na região de $2275-2250\text{ cm}^{-1}$ temos a banda característica da ligação $\text{N} = \text{C} = \text{O}$, referente ao isocianato, um dos monômeros residuais que pode estar presente após a síntese do poliuretano (CHEN, XILEI *et al.*, 2013; JIAO *et al.*, 2013). Novamente, todas as amostras apresentaram comportamentos muito semelhantes nesta região do espectro, com praticamente nenhuma banda nesta região, o que indica a ausência de cianato como monômero residual ou terminação de cadeia. A ausência de cianato é plausível ao se considerar que este grupo reage com o álcool e a água (Figura 2). No resíduo PUR, a ausência de cianato pode ser explicada devido ao excesso de polioliol ou de água. Já nas espumas do DOE, foi adicionada grandes quantidades de água e nenhum polioliol além do que pode existir no resíduo de PUR.

4.5 Densidade Aparente

A Figura 20 mostra a densidade aparente das espumas do DOE. Pode-se observar uma tendência de aumento de densidade aparente com aumento do teor de

resíduo de PUR, isto é, da amostra C1 até amostra C6, com pequena redução de densidade na amostra C7.

Com exceção dos valores inferiores obtidos na C1, a densidade encontrada nas espumas elaboradas neste trabalho se encontra na faixa encontrada em espumas de alta densidade ou espumas estruturais, que variam entre $0,25\text{g/cm}^3$ até $0,8\text{g/cm}^3$ (VILAR, 2004).

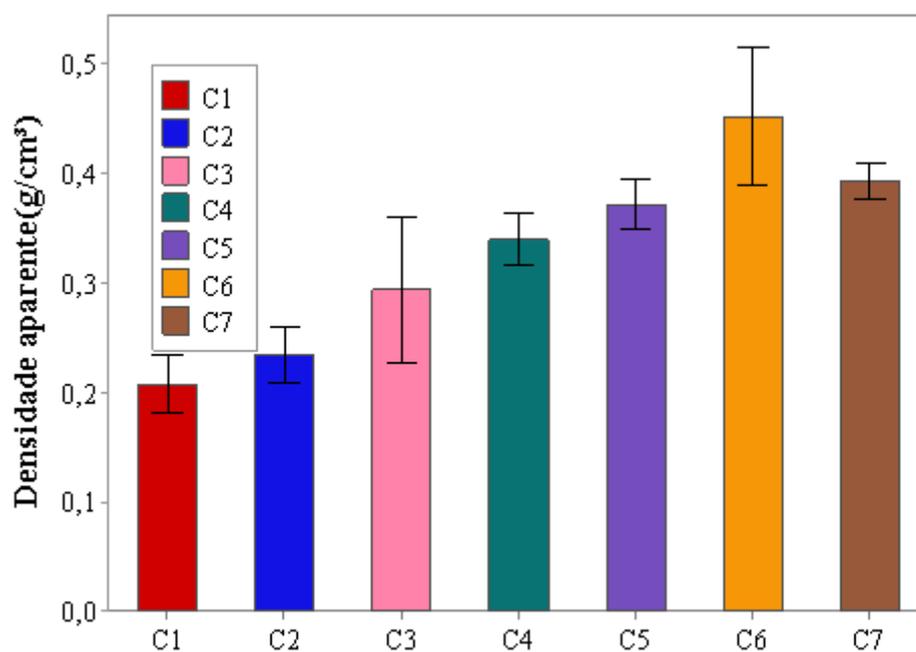


Figura 20: Média da densidade aparente das espumas rígidas do DOE com formulação C1-C7

O aumento de densidade com teor de resíduo PUR é facilmente perceptível ao comparar a seção transversal das amostras C1 e C6, na Figura 21. Espumas com baixo teor de resíduo PUR (C1-Figura 21a), apresentam poros grandes e visíveis gerados pela liberação de CO_2 durante a reação do grupo cianato (MDI) e água (Figura 2). Na amostra C1 (Figura 21a) há poros por toda a amostra, sendo que os maiores poros se encontram mais próximas à superfície superior da amostra, onde não houve restrição de crescimento pelas paredes do molde (RABELLO, 2000; VILAR, 2004).

Quando se aumenta o teor de resíduo em detrimento da quantidade de água (C6-Figura 21b), a formação de CO_2 é reduzida e a espumação não é eficiente. A amostra C6 da Figura 21b representa bem este cenário. Observa-se que sua seção

transversal tem poucos poros, mais concentrados na região superior da amostra. Esta amostra se assemelha mais a um material sólido do que a uma espuma.

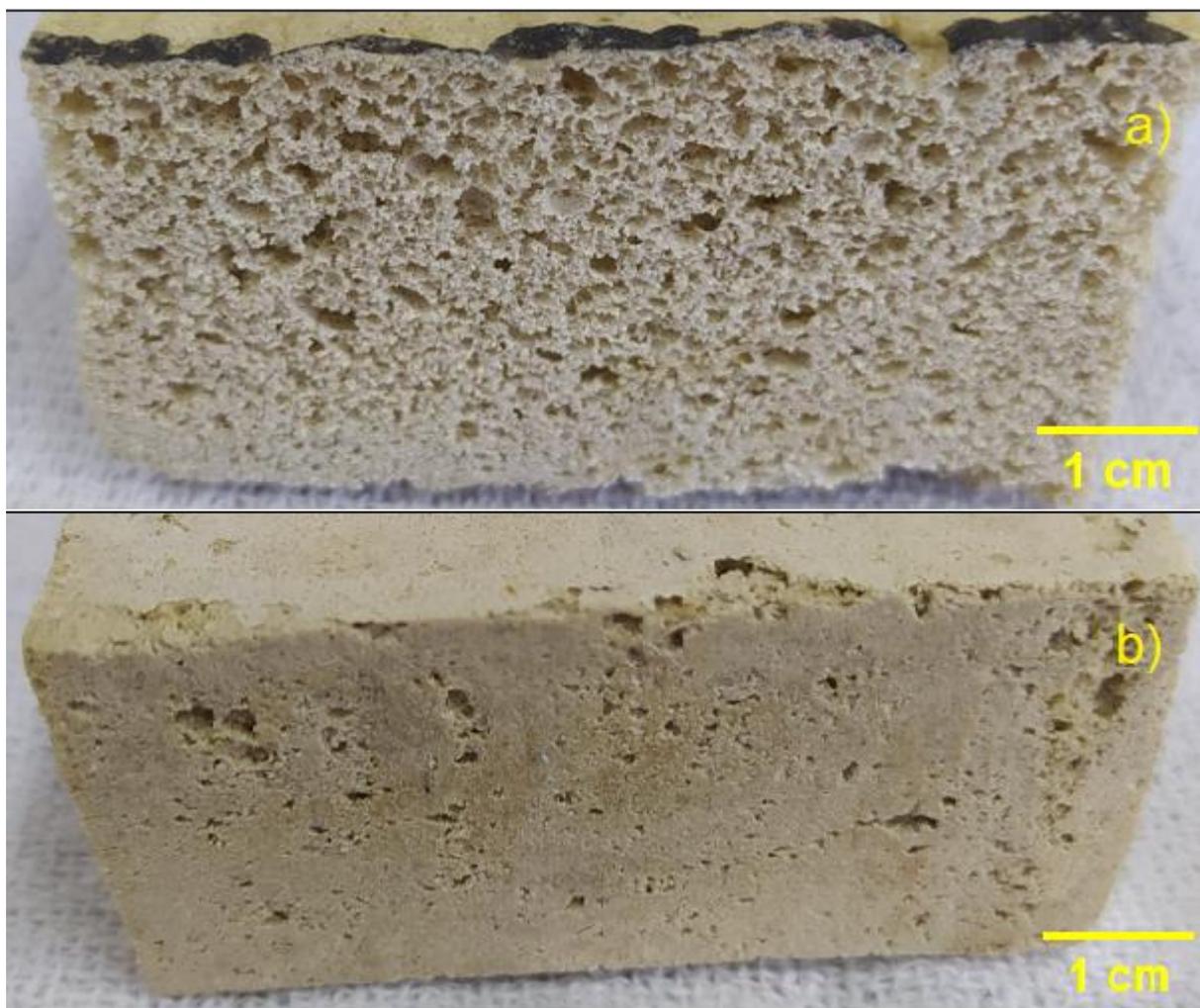


Figura 21:Seção transversal das espumas rígidas do DOE com formulação a)C1, com 10%PUR / 50%MDI / 40%H₂O b)C6, com 30%PUR / 30%MDI / 40%H₂O Fonte: Próprio autor

4.6 Comportamento mecânico em compressão

Na Figura 22 tem-se as curvas de tensão versus deformação obtidas no ensaio de compressão de cada uma das composições do planejamento de experimento (C1-C7). As amostras foram submetidas a uma taxa de compressão de 3mm/min.

Espumas em compressão apresentam um comportamento típico com curvas tensão versus deformação com três regiões distintas. Primeiramente, as espumas apresentaram um comportamento elástico linear até deformações de aproximadamente 10%, onde mede-se o módulo de compressão (Figura 9). Este comportamento é causado e pela flexão elástica das paredes dos poros e pelo estiramento das suas faces (LACOSTE *et al.*, 2013). Na sequência, ocorre um platô plástico, onde a espuma apresenta grandes deformações para o mesmo nível de tensão. Este platô é causado pela flambagem ou flexão plástica e consequente colapso da parede do poro (LACOSTE *et al.*, 2013; LORNA J. GIBSON, 1999). Com o aumento do número de poros colapsados, as suas paredes podem interagir entre si, resultando em aumento considerável da tensão necessária para deformar o material. Este estágio é conhecido como região de densificação (LORNA J. GIBSON, 1999).

Com aumento do teor resíduos de PUR na formulação, as amostras exibiram módulo de compressão mais elevado (Figura 22), um platô plástico em um nível de tensão mais alto e uma densificação em menor nível de deformação. Na verdade, enquanto o comportamento típico de espuma é observado nas amostras C1, C2 e C3, o platô plástico mal pode ser notado nas amostras C5, C6 e C7 (Figura 22). De fato, a amostra C6 demonstra um comportamento muito mais próximo ao de um sólido tradicional do que ao de uma espuma típica.

Esta tendência é esperada com o aumento da densidade, isto é, à medida que as paredes celulares se espessam e os espaços dos poros se reduzem (LACOSTE *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2020). De acordo com Gibson e Ashby (LORNA J. GIBSON, 1999), quando a densidade da espuma é cerca de 30% da densidade do material, ocorre uma transição de uma estrutura celular para um sólido contendo poros isolados. A diferença pode ser notada ao comparar os espécimes C1 e C6 na Figura 21.

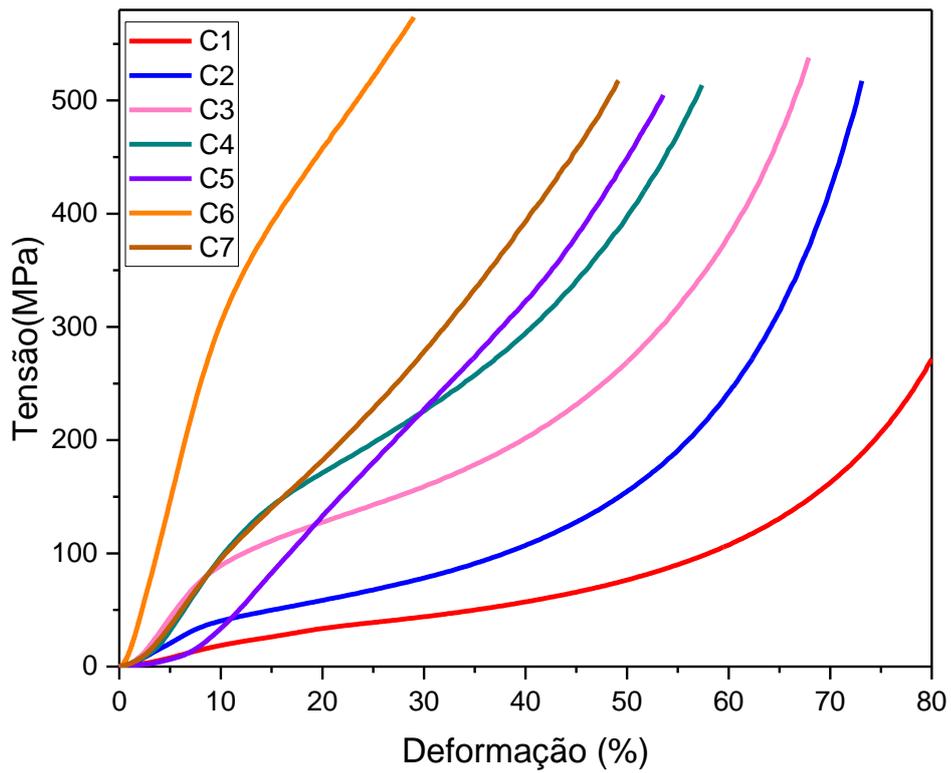


Figura 22: Curvas de tensão versus deformação de ensaio de compressão das espumas do DOE com formulações C1-C7

A Figura 23 mostra o módulo em compressão das espumas rígidas calculado no regime elástico linear. Esta é uma representação muito próxima do verdadeiro comportamento da espuma já que ainda não houve nenhuma densificação (LORNA J. GIBSON, 1999).

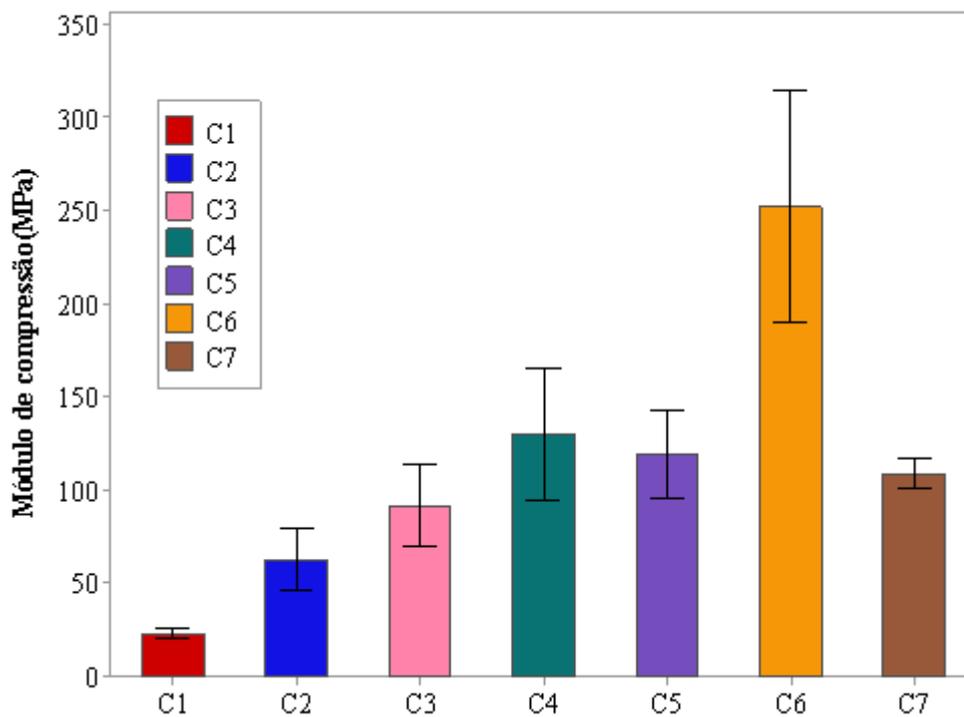


Figura 23: Média do módulo de compressão das espumas do DOE com formulações C1-C7

De forma similar ao que ocorrido nesse trabalho em LINUL *et al.*, (2013) foi analisado o comportamento mecânico em compressão de espumas de poliuretano de diferentes densidade, foram analisadas espumas de $0,1 \text{ g/cm}^3$, $0,16 \text{ g/cm}^3$ e $0,3 \text{ g/cm}^3$, quando comparados os resultados de $0,1 \text{ g/cm}^3$ para $0,16 \text{ g/cm}^3$ os valores obtidos das propriedades de compressão aumentaram em cerca de 80% e quando comparados os valores mínimos e máximos de densidade obtivemos resultados cerca de seis vezes maiores, variando de 30MPa até 190MPa, mostrando que assim como os resultados obtidos nos valores deste trabalho o aumento das propriedades mecânicas não ocorre de forma linear. As espumas estudadas por Linul tem valores de densidade mais próximos dos valores mais baixos estudados no presente trabalho.

No estudo de IQBAL *et al.*, (2022) ele também faz a análise de espumas de poliuretano de diferentes densidades, no caso deles entre as espumas de menor densidade até as de maior densidade tiveram um aumento de cerca de 50% na densidade aparente e um aumento no módulo de compressão apresentou um aumento de aproximadamente 60% indo de 63,18MPa para 103,05MPa, nesse caso apresentando um aumento das propriedades mecânicas de forma mais linear quando comparadas as obtidas neste estudo.

Em LI *et al.*, (2020) além da comparação entre as diferentes densidades também é realizada comparação com relação a geometria das peças, mas com relação a densidade, o módulo de elasticidade em compressão variou de 20 MPa para as espumas com densidade de 0,10 g/cm³ até 400 MPa em espumas de 0,56g/cm³, representando um aumento de cerca de vinte vezes enquanto a densidade aumentou pouco mais de cinco vezes.

Assim como ocorrido com LI *et al.*, (2020), IQBAL *et al.*, (2022), M. THIRUMAL *et al* (2010) e LINUL *et al.*, (2013) que também fizeram a elaboração de espumas rígidas de poliuretano com diferentes densidades, as diferentes composições seguiram um aumento contínuo no módulo à compressão a medida em que também ocorria o aumento de densidade. A exceção é a amostra C7, que apesar de apresentar o mesmo teor máximo de PUR e uma densidade muito próxima da C6, possui módulo de compressão consideravelmente menor. Contudo, C7 possui maior teor de água que C6, em detrimento da quantidade pré-polímero. Como o MDI deve reagir tanto com a água na espumação quanto com o resíduo de PUR, a redução na quantidade de MDI na amostra C7 foi excessiva, comprometendo seu desempenho mecânico. A Figura 24 mostra a seção transversal das amostras C1-C7 antes e depois do ensaio de compressão, onde o menor desempenho da amostra C7 pode ser compreendido.

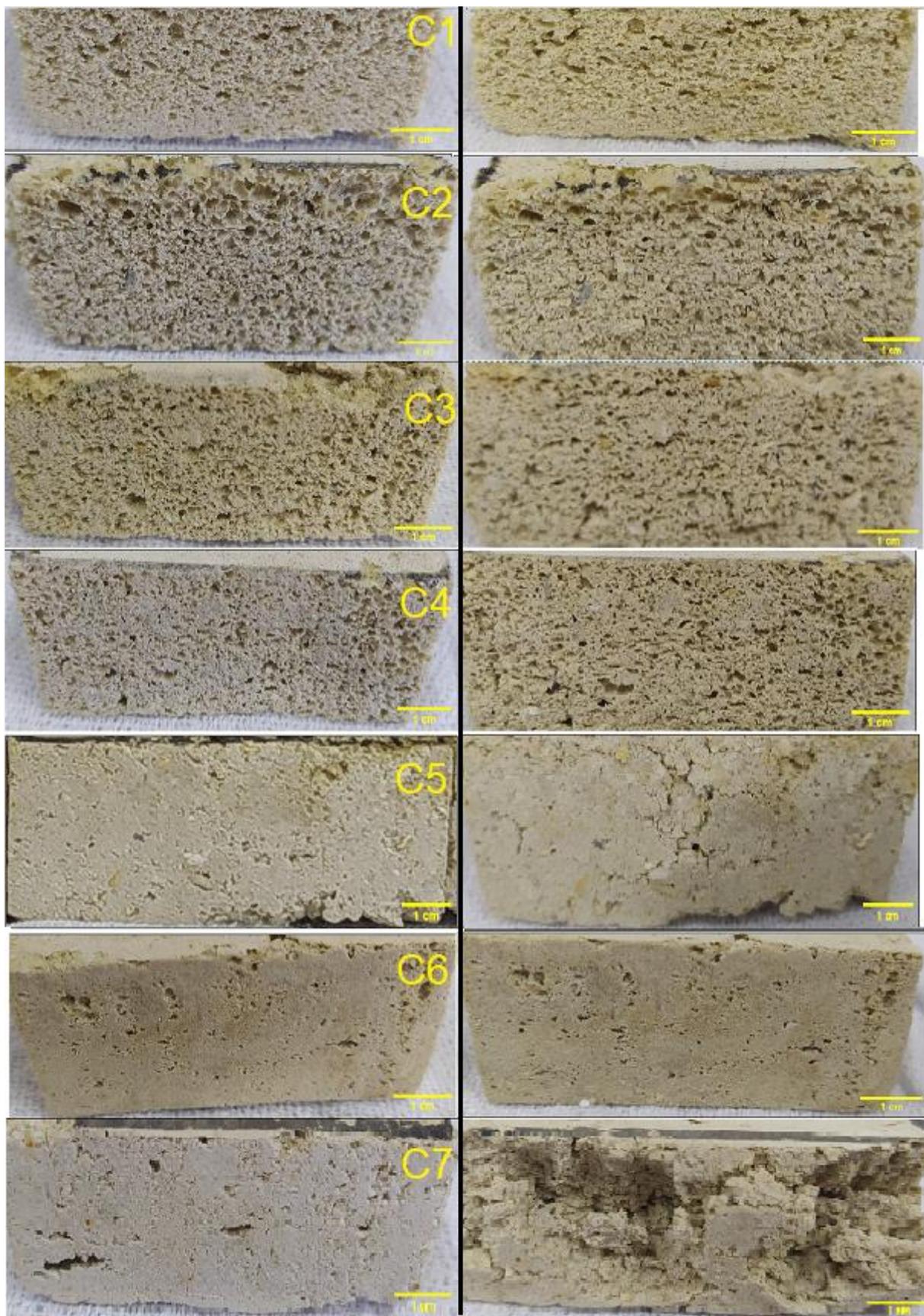


Figura 24: Seção transversal das espumas do DOE com formulações C1-C7 s antes e após o ensaio de compressão

As amostras C1 a C4 antes do ensaio tem uma aparência mais próxima da espuma clássica, enquanto as demais composições estão cada vez mais próximas de sólidos compactos, com poros cada vez menores. Após compressão, os poros são comprimidos e colapsados. Já as amostras C5, C6 e C7 já se parecem mais com materiais sólidos tradicionais. Enquanto C5 possui vários poros muito pequenos, as amostras C6 e C7 possuem poucos poros grandes distribuídos por uma massa sólida. Na verdade, os poros grandes em C7 mais se assemelham a defeitos. Diferentemente das demais amostras, na compressão, a amostra C7 foi despedaçada. Possivelmente, o baixo teor de MDI e excesso de água da amostra C7 dificultou a reação entre os componentes gerando um material menos coeso, quebradiço e de menor propriedade mecânica. No apêndice D temos fotos das amostras para cada uma das composições.

4.7 Absorção de água

Na Figura 25 tem-se os valores de absorção de água obtidos para cada uma das formulações das espumas do DOE.

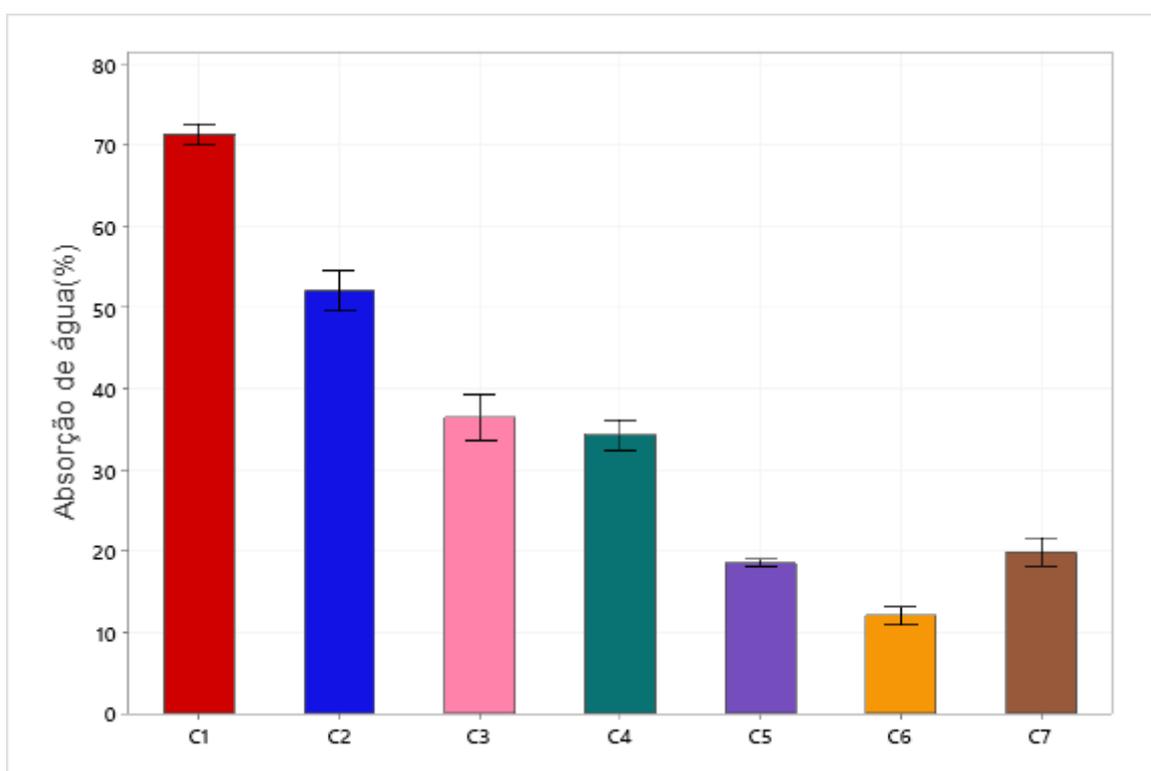


Figura 25: Absorção de água das espumas rígidas C1-C7

Assim como observado na densidade aparente e no módulo de compressão encontramos um limite na composição C6, no caso o valor mínimo de absorção de água e após isso na C7 temos um aumento.

É interessante observar que as composições que apresentaram menor absorção de água, foram as mesmas que apresentaram as maiores densidades, indicando que a maior absorção de água está ligada a uma maior quantidade de poros presente na amostra. (CZŁONKA; BERTINO; STRZELEC, 2018; KAIRYTE; VEJELIS, 2015). Esta relação fica mais clara ao observar a Figura 26.

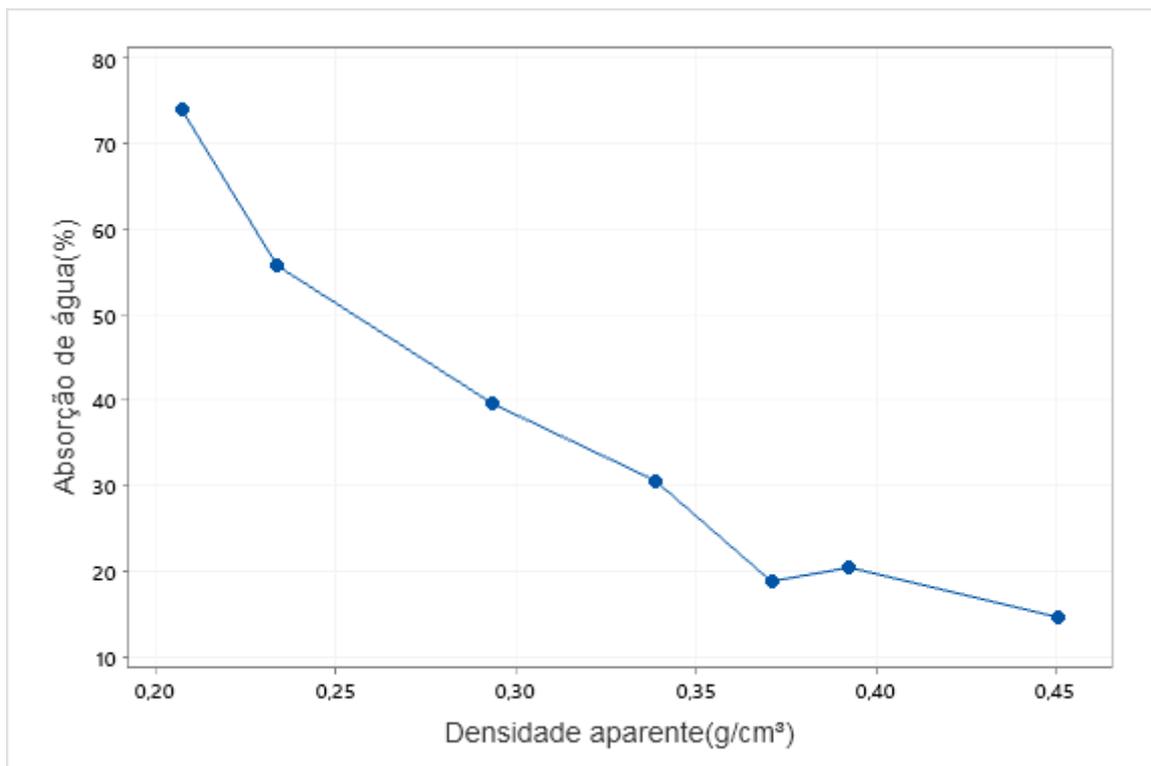


Figura 26: Absorção de água x Densidade Aparente

Apesar de normas como a ABNR NBR 6578 e ASTM D570, serem úteis para determinar a absorção de água para amostras, elas não estabelecem limites mínimos indicados para as espumas de poliuretano. Contudo, deve-se ter em mente que espumas empregadas na construção civil devem apresentar os menores valores possíveis de absorção.

4.8 Otimização da formulação

O planejamento de experimento de mistura adotou densidade aparente, módulo de compressão e absorção de água como resposta. Assim, seu intuito é indicar a formulação ideal para produzir uma espuma rígida com as propriedades desejadas.

A Figura 27 mostra o gráfico de contorno do DOE de mistura para as propriedades citadas. A região delimitada pelas linhas brancas simboliza a região em qual foram realizados os experimentos e cada um dos pontos demarcados corresponde a uma das composições trabalhadas, assim como no simplex da Figura

6. Este gráfico é uma representação visual que busca antecipar o comportamento dessas propriedades para espumas de diferentes composições. É crucial considerar que regiões mais distantes dos pontos experimentais, apresentam previsão de propriedades menos precisa. Dessa forma os resultados representados fora da região delimitada além de serem fora dos limites estabelecidos também devem ser considerados que tenham uma precisão significativamente inferior aos resultados representados dentro da região delimitada (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009).

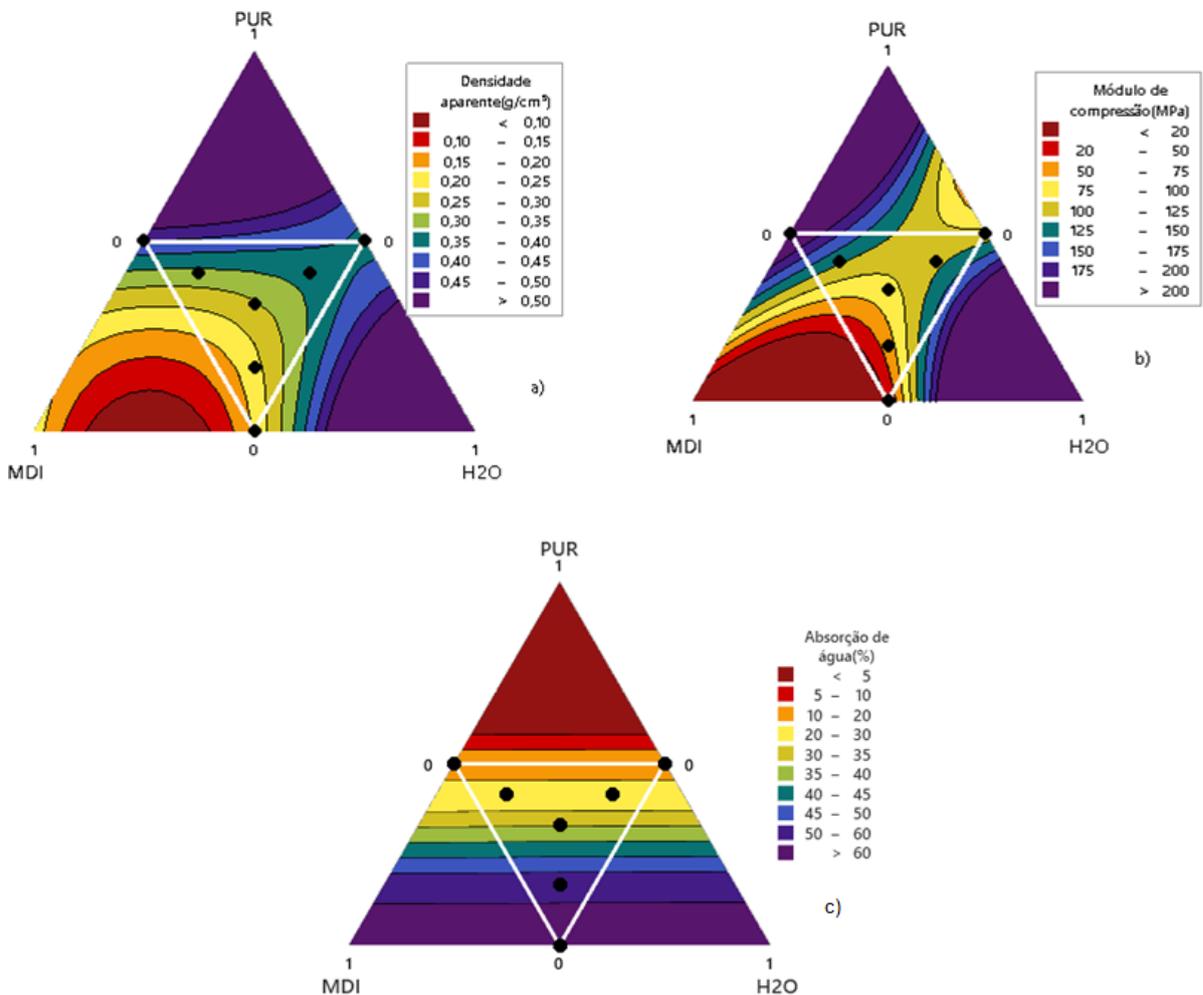


Figura 27: Gráficos de contorno de otimização do DOE para: a) densidade aparente e b) módulo de compressão e c) absorção de água

Percebe-se que a densidade aparente (Figura 27 a) reduz com o aumento do pré-polímero. Já o módulo de compressão (Figura 27b) aumenta com o aumento do teor de PUR e água. Por fim, as menores absorções de água (Figura 27) ocorrem em espumas com menores quantidades do resíduo de PUR.

Nas Tabela 8, Tabela 9 e Tabela 10 temos as análises de variância (ANOVA) obtidas através do modelo de eliminação *backward* para a densidade aparente e para o módulo de compressão, respectivamente. Neste modelo, os componentes e interações insignificantes (Valor-P > 0,05) são removidos, restando apenas aqueles que de fato afetam a propriedade avaliada.

Tabela 8: Análise de variância de densidade aparente com $\alpha=0,05$

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Regressão	3	0.221950	0.073983	71.70	0.000
MDI	1	0.016663	0.016663	16.15	0.000
PUR*H ₂ O	1	0.016170	0.016170	15.67	0.000
MDI*H ₂ O	1	0.075436	0.075436	73.11	0.000
Erro	30	0.030956	0.001032		
Falta de ajuste	3	0.002762	0.000921	0.88	0.463
Erro puro	27	0.028194	0.001044	*	*
Total	33	0.252906			

Coeficiente de determinação **R²adj:86,54%** | **R²pred:84,06%**

O modelo de regressão linear de densidade aparente (Tabela 8) tem um R²(Aj.) de 86,54%, indicando boa confiabilidade. O mesmo vale para o modelo de módulo de compressão com R²(Aj.) de 86,37%, como mostra a Tabela 9. Os componentes e interações que afetam significativamente a densidade e o módulo de compressão são os mesmos: MDI, interação entre PUR e H₂O e a interação entre MDI e H₂O.

Tabela 9: Análise de Variância do módulo de compressão com $\alpha=0,05$

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Regressão	3	148491	49496.9	72.81	0.000
MDI	1	4245	4245.3	6.25	0.018
PUR*H ₂ O	1	6814	6814.5	10.02	0.003
MDI*H ₂ O	1	46688	46687.6	68.68	0.000
Erro	31	21073	679.8		
Falta de ajuste	3	4271	1423.8	2.37	0.092
Erro puro	28	16802	600.1	*	*
Total	34	169564			

Coeficiente de determinação **R²adj:86,37%** | **R²pred:83,31%**

Já o modelo para absorção de água observada pelas espumas possui um baixo R²(Aj.) de 76,06%, como mostra a Tabela 10. A menor confiabilidade deste modelo deve-se será a grande variação em absorção de água apresentada por amostras de mesma composição, provavelmente devido às imprecisões na medida desta propriedade. Os componentes e interações significantes para absorção de água são apenas MDI e a interação entre MDI e H₂O

Tabela 10: Análise de Variância da Absorção de água com $\alpha=0,05$

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Regressão	2	13052,4	6526,2	53,41	0,000
MDI	1	508,9	508,9	4,17	0,050
MDI*H ₂ O	1	10127,0	10127,0	82,88	0,000
Erro	31	3787,9	122,2		
Falta de ajuste	4	506,3	126,6	1,04	0,404
Erro puro	27	3281,6	121,5	*	*
Total	33	16840,3			

Coeficiente de determinação **R²adj:76,06%** | **R²pred:73,64%**

Na Figura 28 há um gráfico de Pareto para ilustrar melhor a significância dos componentes de mistura e interações e quão influentes eles são nas propriedades finais da espuma rígida. Foram representados apenas os componentes e interações que apresentam significância no modelo, e quanto maior a barra do item, maior será o impacto nas propriedades avaliadas.

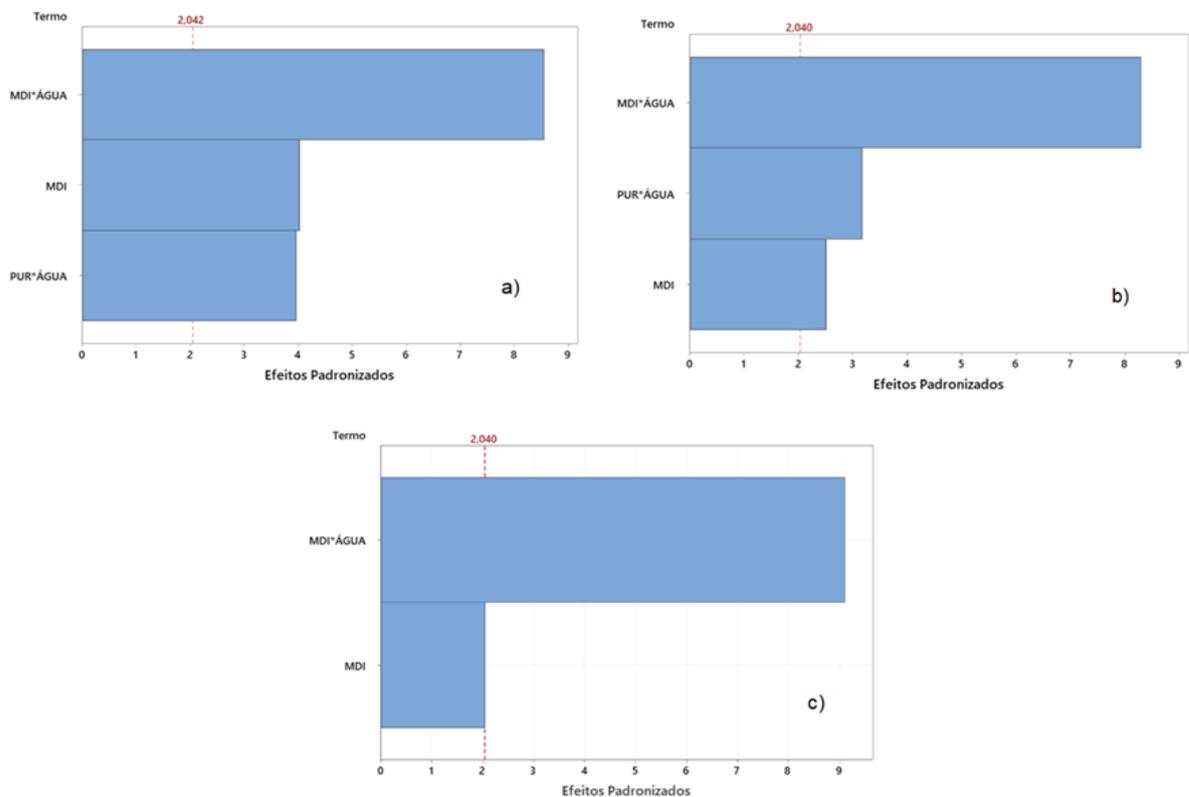


Figura 28: Gráfico de Pareto para a) densidade aparente, b) módulo de compressão e c) absorção de água

Percebe-se pela Figura 28 que a interação entre MDI/H₂O tem a maior influência nas três propriedades avaliadas. Este resultado é interessante pois aponta para a reação entre MDI e água, responsável pela espumação com liberação de gás e consequente redução da densidade do produto final. O mesmo vale para o módulo de compressão onde a interação entre MDI/H₂O também é a mais significativa, como mostra a Figura 28b. Curiosamente, o efeito isolado da adição do resíduo de PUR não tem significância estatística nas propriedades avaliadas, ou seja, a espumação é muito mais relevante do que qualquer possível reforço mecânico do PUR ou possível reação ocorrendo entre PUR e MDI. O efeito intenso da densidade, resultado da espumação, no módulo de compressão da espuma pode ser visto na figura 29

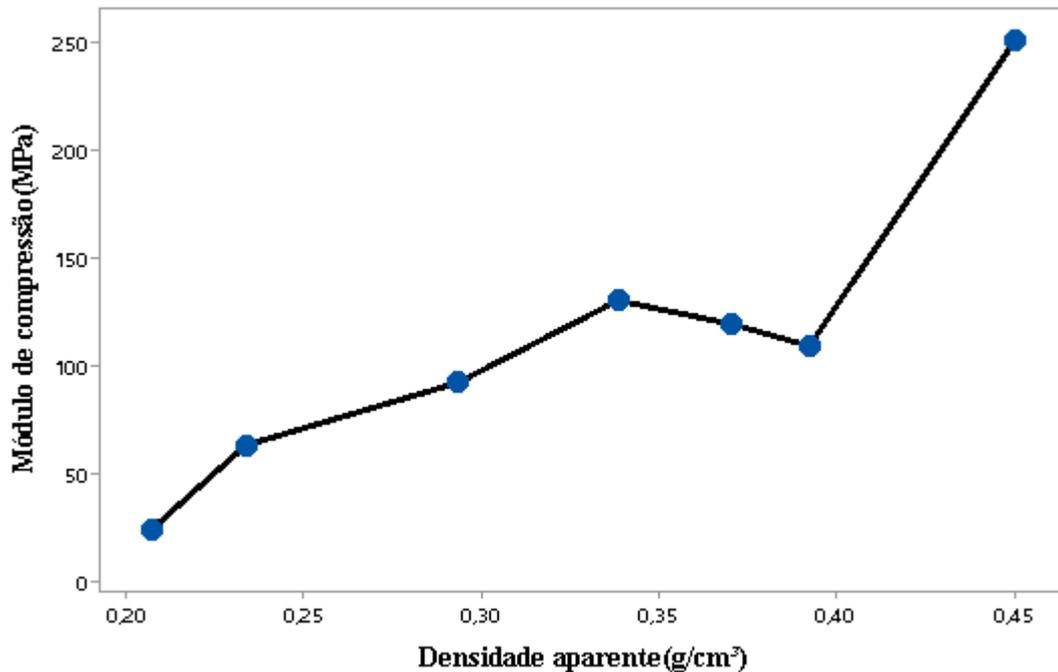


Figura 29: Módulo de compressão x densidade aparente das espumas rígidas fabricadas

A interpolação desses resultados fornece uma equação para descrever o efeito de cada componente da formulação na propriedade de interesse. Com tais equações é possível obter a formulação ideal para, por exemplo, minimizar a densidade e maximizar o módulo de compressão da espuma.

As Equações 5, 6 e 7 descrevem como os teores de PUR, MDI e água afetam a densidade aparente, módulo de compressão e absorção de água, respectivamente. Considere que PUR, MDI e H₂O representam a proporção em massa de cada respectivo componente.

$$\text{Densidade Aparente } \left(\frac{g}{cm^3}\right) = 2,922 - 2,982MDI - 9,24 PUR * H_2O - 4,623MDI * H_2O \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\text{Mód. compressão (MPa)} = 1677 - 1485MDI - 5947PUR * H_2O - 3327MDI * H_2O \quad (\text{Eq.6})$$

$$\text{Absorção de água (\%)} = -76,4 + 58,6 MDI + 600,2 MDI * H_2O \quad (\text{Eq.7})$$

Tabela 11 temos pontos ótimos estabelecidos para três cenários: i) onde todos os componentes tem a mesma importância(1:1:1); ii) onde a densidade terá maior relevância, seguida do módulo de compressão e por ultimo a absorção de água(3:2:1); e por ultimo temos o iii) ponto ótimo onde o módulo de compressão terá mais importância (2:3:1). Nenhum cenário priorizou a absorção de água pois, como mencionado anteriormente, o modelo estabelecido para esta propriedade não trouxe uma precisão adequada.

A otimização foi feita pensando em uma possível aplicação na construção civil, onde baixa densidade, alto módulo de compressão e baixa absorção de água são interessantes. Assim, a otimização multiobjetivo foi focada na minimização da densidade aparente e absorção de água e a maximização do módulo de compressão. A otimização também considerou uma restrição de que a soma da proporção de todos os componentes da mistura deve ser igual a 100%.

As formulações ótimas foram replicadas para validação do modelo. Os valores de densidade, módulo de compressão e absorção de água previstos pelo modelo e os avaliados experimentalmente podem ser comparados na Tabela 11.

Na Tabela 11 temos também a coluna de erros, que seria a diferença entre os resultados obtidos e aqueles previstos, pra melhor entendimento de quão preciso foi o modelo elaborado.

Tabela 11: Formulações ótimas para diferentes objetivos de otimização

Relevância*	Componentes da formulação (%)			Respostas previstas			Respostas experimentais			Erro
	PUR	MDI	H ₂ O	Densidade Aparente (g/cm ³)	Módulo de Compressão (MPa)	Absorção de água (%)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Módulo de compressão (MPa)	Absorção de água (%)	
DA:MC:AA										DA :MC:AA (%)
i) 1:1:1	29,98	50	20,02	0,391	204,07	14,47	0,436+/-0,051	225,18+/-50,01	12,03+/-2,61	11,50:10,03:16,87
ii) 3:2:1	25,2	50	24,8	0,372	130,29	20,75	0,428+/-0,037	207,16+/-22,43	14,49+/-3,45	15,05:58,99:30,17
iii) 2:3:1	30	50	20	0,451	251,63	14,44	0,452+/-0,052	255,18+/-55,26	9,92 +/- 2,69	0,22:1,41:31,30

*Ordem de otimização das propriedades foi colocado como Densidade aparente (DA), Módulo de compressão (MC) e Absorção de água (AA)

As formulações dos três cenários avaliados são próximas e todas indicam que é necessário, ao menos 50% de MDI em uma formulação ideal. A priorização de baixa densidade pode ser obtida por uma formulação com aproximadamente 25% de resíduo e água. Já as espumas com maiores módulos de compressão são produzidas a partir de maiores teores de resíduo PUR (30%) do que de água (20%). Está é a formulação C6 do DOE, que visivelmente possui o melhor desempenho mecânico, mas pouco se parece com uma espuma.

Comparando as repostas previstas com as repostas obtidas experimentalmente, vê-se que o módulo de compressão e a absorção de água apresentaram valores significativamente melhores que aqueles previstos, enquanto a densidade foi consideravelmente maior. Assim, os valores experimentais são relativamente diferentes dos valores previstos indicando a necessidade de testar mais formulações para aumentar a confiabilidade da otimização da mistura.

Na Figura 30 temos o comportamento mecânico das três formulações preparadas nos pontos ótimos determinados, apresentaram um comportamento similar, com o ponto ótimo 3 sendo um pouco melhor na faixa de avaliação, resultado esperado tendo em vista que esta formulação priorizou o módulo de compressão

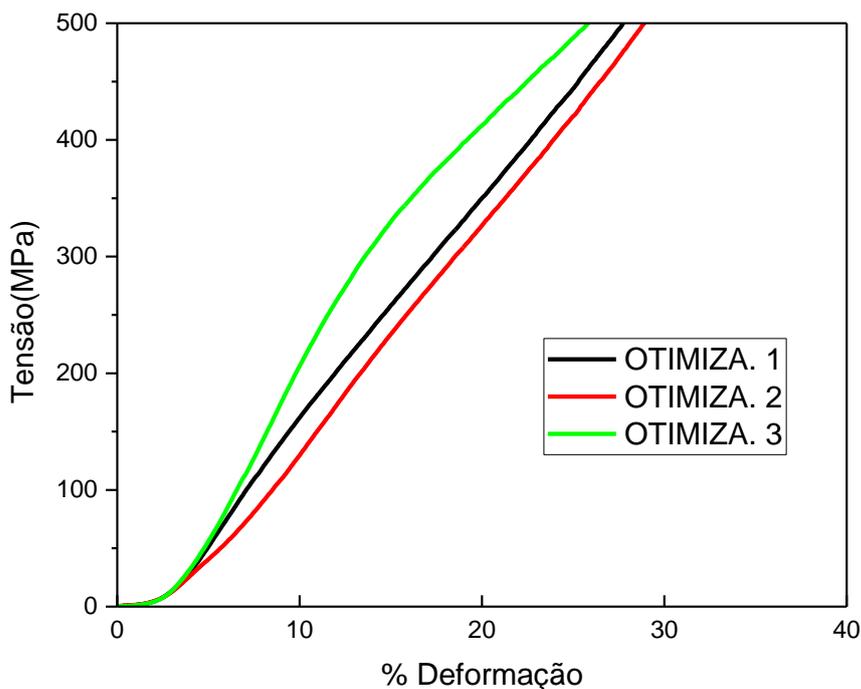


Figura 30: Comparação do comportamento mecânico em compressão dos três pontos ótimos

5. Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi a produção de espumas rígidas utilizando resíduo de PUR, pré-polímero de MDI e água. Além de alcançar esse objetivo, conseguimos desenvolver várias formulações, resultando em uma ampla gama de propriedades. Essa diversidade de características amplia o potencial de aplicação do material em diferentes contextos.

Quando observados por MEV, as partículas de resíduo em pó de PUR não puderam ser distinguidas como uma segunda fase nas espumas produzidas. Isso corroborou a existência de uma reação química entre o resíduo e o pré-polímero. As análises de FTIR entre o resíduo PUR e as espumas do DOE(C1-C7) apresentaram comportamento bastante semelhante, indicativo que os componentes presentes no resíduo utilizado apresentam uma constituição similar ao do pré-polímero utilizado neste trabalho.

As espumas obtidas apresentaram uma variação de densidade de 0,20 a 0,5g/cm³ e o módulo de compressão variou entre 25 e 250 MPa. As espumas também foram avaliadas com relação a sua absorção de água, obtivemos resultados entre 5,8% e 85%, onde espumas de maior densidade tiveram uma menor absorção. Tal comportamento era esperado já que espumas de menor densidade apresentam uma maior densidade de poros, favorecendo a absorção.

Apesar de possíveis deficiências no do modelo gerado, este estudo evidencia a viabilidade de produzir uma nova espuma utilizando um resíduo desafiador. As espumas rígidas de poliuretano obtidas apresentam potencial de aplicação diversificado, abrangendo desde o setor de refrigeradores, gerador do resíduo, quanto o setor de construção civil. Aplicações especializadas e mais nobres, como espumas estruturais em núcleos de painéis sanduíche também são plausíveis.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMUNDARAIN, Izotz *et al.* Synthesis of Rigid Polyurethane Foams Incorporating Polyols from Chemical Recycling of Post-Industrial Waste Polyurethane Foams. *Polymers*, v. 14, n. 6, 2022.

ASTM D1621. Standard test method for compressive properties of rigid cellular plastics. *ASTM Standards*, v. D, n. Reapproved, p. 1621–1673, 2023.

ASTM D570. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. *ASTM Standards*, v. 98, n. Reapproved 2010, p. 25–28, 2014.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning. *ASTM Standard*, v. D4318-08, p. 1–7, 2012. Disponível em: <<http://209.195.157.104/DOWNLOAD/D3418.1075804-1.pdf>>.

BARCZEWSKI, Mateusz *et al.* Rigid polyurethane foams modified with thermoset polyester-glass fiber composite waste. *Polymer Testing*, v. 81, p. 106190, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106190>>.

BARNAT-HUNEK, Danuta *et al.* Hydrophobisation of mortars containing waste polyurethane foam. 15 jun. 2018, [S.l.]: EDP Sciences, 15 jun. 2018. Disponível em: <https://www.engineeringvillage.com/share/document.url?mid=cpx_55efe3a41648044cdf5M521e1017816339&database=cpx>.

BECKER, D *et al.* Blend of thermosetting polyurethane waste with polypropylene: influence of compatibilizing agent on interface domains and mechanical properties. *Polymer Testing*. [S.l.: s.n.], 2003. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/polytestMaterialProperties>.

BEN FRAJ, Amor; KISMI, Mohamed; MOUNANGA, Pierre. Valorization of coarse rigid polyurethane foam waste in lightweight aggregate concrete. *Construction and Building Materials*, v. 24, n. 6, p. 1069–1077, jun. 2010.

BERAN, Rudolf; ZARYBNICKA, Lucie; MACHOVA, Dita. Recycling of rigid polyurethane foam: Micro-milled powder used as active filler in polyurethane

adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 137, n. 37, 5 out. 2020.

BRESOLIN, Daniela *et al.* Polyurethane Foams Based on Biopolyols from Castor Oil and Glycerol. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 26, n. 6, p. 2467–2475, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10924-017-1138-7>>.

CANEVAROLO JR., Sebastião Vicente. *Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. [S.l: s.n.], 2006.

CHAVARRO GOMEZ, Javier *et al.* Characterization of novel rigid-foam polyurethanes from residual palm oil and algae oil. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 6, p. 16303–16316, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.11.095>>.

CHEN, Shaojun *et al.* Studies on the thermal stability of polyurethanes containing pyridine: Thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, v. 543, p. 281–287, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.06.009>>.

CHEN, Xilei *et al.* TG-FTIR characterization of volatile compounds from flame retardant polyurethane foams materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 100, p. 186–191, 2013.

CZŁONKA, Sylwia; BERTINO, Massimo F.; STRZELEC, Krzysztof. Rigid polyurethane foams reinforced with industrial potato protein. *Polymer Testing*, v. 68, p. 135–145, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.04.006>>.

D1622, ASTM. Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics1 This. v. i, p. 3–5, 2020.

DAS GRAÇAS, Cristina *et al.* *Recycling of Industrial Polyurethane Residue and the Characterisation of its Properties*. . [S.l: s.n.], 2002.

DELARAMI, Aref *et al.* Investigation of the main and interactive effects of mix design factors on the properties of cement emulsified asphalt mortars using Mixture Design of experiment. *Construction and Building Materials*, v. 266, p. 120975, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120975>>.

GADHAVE, Ravindra V. *et al.* Recycling and Disposal Methods for Polyurethane

Wastes: A Review. *Open Journal of Polymer Chemistry*, v. 09, n. 02, p. 39–51, 2019.

GÓMEZ-ROJO, Raúl *et al.* Characterization of polyurethane foam waste for reuse in eco-efficient building materials. *Polymers*, v. 11, n. 2, 2019.

HATAKEYAMA, H.; MATSUMURA, H.; HATAKEYAMA, T. Glass transition and thermal degradation of rigid polyurethane foams derived from castor oil-molasses polyols. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 111, n. 2, p. 1545–1552, 2013.

HE, Jia Jia *et al.* Thermal degradation study of pure rigid polyurethane in oxidative and non-oxidative atmospheres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 120, p. 269–283, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.05.015>>.

IQBAL, Naveed *et al.* Investigating relative density effects on quasi-static response of high-density Rigid Polyurethane Foam (RPUF). *Materials Today Communications*, v. 31, n. October 2021, p. 103320, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103320>>.

JIAO, Lingling *et al.* Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, n. 12, p. 2687–2696, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2013.09.032>>.

KAIRYTE, Agne; VEJELIS, Sigitas. Evaluation of forming mixture composition impact on properties of water blown rigid polyurethane (PUR) foam from rapeseed oil polyol. *Industrial Crops and Products*, v. 66, p. 210–215, 2015.

KAZEMI, Mohammadjavad; FAISAL KABIR, Sk; FINI, Elham H. *State of the art in recycling waste thermoplastics and thermosets and their applications in construction. Resources, Conservation and Recycling*. [S.l.]: Elsevier B.V. , 1 nov. 2021

KEMONA, Aleksandra; PIOTROWSKA, Małgorzata. Polyurethane recycling and disposal: Methods and prospects. *Polymers*, v. 12, n. 8, 1 ago. 2020.

KHALID, Muhammad Yasir *et al.* Recent trends in recycling and reusing techniques of different plastic polymers and their composite materials. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 31, n. December 2021, p. e00382, 2022. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00382>>.

KRAITAPE, Nontawat; THONGPIN, Chanchai. Influence of Recycled Polyurethane Polyol on the Properties of Flexible Polyurethane Foams. *Energy Procedia*, v. 89, p. 186–197, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2016.05.025>>.

KURAŃSKA, Maria *et al.* The influence of blowing agents type on foaming process and properties of rigid polyurethane foams. *Polimery/Polymers*, v. 63, n. 10, p. 672–678, 2018.

LACOSTE, C. *et al.* Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties. *Industrial Crops and Products*, v. 43, n. 1, p. 245–250, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.039>>.

LI, Manjun *et al.* Study on the mechanical properties of polyurethane (PU) grouting material of different geometric sizes under uniaxial compression. *Construction and Building Materials*, v. 259, p. 119797, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119797>>.

LINUL, E. *et al.* Study of factors influencing the mechanical properties of polyurethane foams under dynamic compression. 2013, [S.l.]: Institute of Physics Publishing, 2013.

LORNA J. GIBSON, Michael F. Ashby. *Lorna J. Gibson, Michael F. Ashby - Cellular Solids_ Structure and Properties (Cambridge Solid State Science Series) -Cambridge University Press (1999).pdf*. [S.l.: s.n.], 1999

M. THIRUMAL, DIPAK KHASTGIR, NIKHIL K. SINGHA, B. S. MANJUNATH, Y. P. Naik. Effect of Foam Density on the Properties of Water Blown Rigid Polyurethane Foam. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 116, n. 5, p. 2658–2667, 2010.

MADBOULY, Samy A. Novel recycling processes for thermoset polyurethane foams. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 42, 2023.

MURAI, M. *et al.* Glycolysis of rigid polyurethane foam under various reaction conditions. *Journal of Cellular Plastics*, v. 39, n. 1, p. 15–27, 2003.

MYERS, Raymoind H.; MONTGOMERY, Douglas C.; ANDERSON-COOK, Christine M. *Response Surface Methodology- Process and Product Optimization Using*

Designed Experiments. Terceira ed. [S.l.]: Wiley, 2009.

NIKJE, Mir Mohammad Alavi; GARMARUDI, Amir Bagheri; IDRIS, Azni B. Polyurethane waste reduction and recycling: From bench to pilot scales. *Designed Monomers and Polymers*, v. 14, n. 5, p. 395–421, 2011.

PLASCTICSEUROPE. *Plastics-the Facts 2020 An analysis of European plastics production, demand and waste data*. . [S.l: s.n.], 2020.

RABELLO, Marcelo Silveira. *Aditivação de polímeros*. [S.l: s.n.], 2000.

RABELLO, Marcelo Silveira. *Estrutura e propriedades de polímeros*. [S.l: s.n.], 2021.

RAHIMIDEHGOLAN, Foad; ALTENHOF, William. Compressive behavior and deformation mechanisms of rigid polymeric foams: A review. *Composites Part B: Engineering*, v. 253, n. April 2022, p. 110513, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110513>>.

ŠEBENIK, Urška; KRAJNC, Matjaž. Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 27, n. 7, p. 527–535, 2007.

SIMÓN, D. *et al.* Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability. *Waste Management*, v. 76, p. 147–171, 2018.

SOMARATHNA, H. M.C.C. *et al.* *The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review*. *Construction and Building Materials*. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 30 nov. 2018

SÔNEGO, Marília; COSTA, Lidiane Cristina; AMBRÓSIO, José Donato. Flexible thermoplastic composite of Polyvinyl Butyral (PVB) and waste of rigid Polyurethane foam. *Polimeros*, v. 25, n. 2, p. 175–180, 1 mar. 2015.

TA INSTRUMENTS. Overview of Glass Transition Analysis by Differential Scanning Calorimetry. p. 1–5, 2023. Disponível em: <<https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA443.pdf><https://www.tainstruments.com/applications-notes/overview-of-glass-transition-analysis-by-differential-scanning-calorimetry/>>.

VICARIO, Isabel Santamaría *et al.* Design and characterization of gypsum mortars dosed with polyurethane foam waste PFW. *Materials*, v. 13, n. 7, 1 abr. 2020.

VILAR, Walter. Química e Tecnologia dos Poliuretanos. *Vilar Consultoria*, n. Capítulo 3, p. 1–348, 2004. Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br/>>.

WÖLFEL, Bastian *et al.* Recycling and reprocessing of thermoplastic polyurethane materials towards nonwoven processing. *Polymers*, v. 12, n. 9, p. 1–13, 2020.

YILDIZEL, Sadik Alper; TAYEH, Bassam A.; CALIS, Gokhan. Experimental and modelling study of mixture design optimisation of glass fibre-reinforced concrete with combined utilisation of Taguchi and Extreme Vertices Design Techniques. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 2, p. 2093–2106, 2020.

ZANIN, Maria; MANCINI, Sandro Donnini. *Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia*. [S.l.: s.n.], 2009.

ZEFENG, Wang *et al.* Recycling waste tire rubber by water jet pulverization: Powder characteristics and reinforcing performance in natural rubber composites. *Journal of Polymer Engineering*, v. 38, n. 1, p. 51–62, 26 jan. 2018.

ZELLER, Michael *et al.* Thermogravimetric studies, kinetic modeling and product analysis of the pyrolysis of model polymers for technical polyurethane applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 171, n. February, p. 105976, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105976>>.

ZHANG, Ling *et al.* Substituting soybean oil-based polyol into polyurethane flexible foams. *Polymer*, v. 48, n. 22, p. 6656–6667, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.016>>.

ZIA, Khalid Mahmood; BHATTI, Haq Nawaz; AHMAD BHATTI, Ijaz. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. , ago. 2007, p. 675–692.

7. APÊNDICE

7.1 Formulação de espumas de poliuretano rígidas - PUR

O design de experimentos é uma metodologia sistemática para investigar e otimizar múltiplos parâmetros e componentes em um experimento. Ele maximiza a eficiência na coleta e análise de dados, facilitando a identificação de relações causais. Amplamente aplicado em diversas áreas, como pesquisa científica, engenharia e negócios, o DOE ajuda a melhorar processos, produtos e serviços (DELARAMI et al., 2021; MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009; YILDIZEL; TAYEH; CALIS, 2020). Neste trabalho, o planejamento de experimento será útil na determinação da formulação ideal de PUR para se obter uma espuma rígida com porosidade e propriedades mecânicas otimizadas.

Há vários métodos disponíveis para desenvolver um DOE. Ao escolher o mais apropriado, é crucial considerar a interação entre as variáveis. Por exemplo, as variáveis tempo e temperatura são independentes entre si, o que sugere que um design fatorial pode ser eficaz nesse contexto (DELARAMI et al., 2021; YILDIZEL; TAYEH; CALIS, 2020). No entanto, neste trabalho, cada variável, isto é proporção entre reagentes, depende das outras, exigindo uma abordagem diferente. Nesse caso, o DOE de mistura emerge como a opção mais adequada para atender às complexas interdependências entre as variáveis. Essa escolha visa otimizar a compreensão das relações entre os fatores e suas influências no experimento em questão.

O DOE de misturas é comumente empregado na formulação de produtos que requerem a combinação de vários componentes para obter um material desejado. Essa abordagem é amplamente utilizada em aplicações cotidianas, como a formulação de gasolina, shampoos, asfalto e até mesmo nas receitas culinárias que preparamos em nossa cozinha. Essa técnica se destaca por sua versatilidade e aplicabilidade em uma variedade de contextos (DELARAMI et al., 2021; MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009).

No contexto do DOE de misturas, existem diferentes abordagens. O simplex lattice, por exemplo, distribui uniformemente os pontos de mistura, enquanto o design de vértices centroide utiliza proporções iguais para todos os componentes na mistura. No entanto, no presente trabalho, será adotado o design de vértices extremos.

O design de vértices extremos é escolhido não apenas por sua aplicabilidade às condições mencionadas anteriormente, mas também quando há limitações nas proporções dos componentes para obter um determinado produto. Essas limitações podem ser pois alguns produtos só podem ser obtidos com a presença de alguns ou todos os componentes, mesmo que em quantidades mínimas. Essa abordagem permite estabelecer valores máximos e mínimos para cada componente, restringindo a região de experimentação e evitando a realização desnecessária de testes e ensaios (DELARAMI et al., 2021; MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009; YILDIZEL; TAYEH; CALIS, 2020).

No contexto deste estudo, optamos pela abordagem do DOE de mistura de vértices extremos pela necessidade da presença dos três reagentes na criação de espumas de PUR. Através de experimentações prévias, foram definidos valores máximos e mínimos para cada um desses componentes.

Após síntese da espuma de PUR seguindo as formulações definidas no DOE de mistura, são feitas análises e ensaios para se medir as respostas que se deseja otimizar, isto é, densidade e propriedades mecânicas da espuma. Com as respostas em mãos, o DOE fornece uma equação (Equação 1) que demonstra como cada resposta ($E(y)$) será afetada pelos componentes individuais (x_i) ou reagentes e também com a interação entre estes reagentes.

$$E(y) = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (\text{Eq.1})$$

Essa abordagem possibilita a identificação dos componentes e interações que exercem maior impacto em cada uma das propriedades, conferindo uma maior precisão na produção do material. Isso permite ajustar os componentes de acordo com as propriedades desejadas. A equação pode ser elaborada com base tanto na proporção dos componentes quanto em função dos pseudocomponentes.

Os pseudocomponentes são agrupamentos de componentes similares adotados para simplificar a análise e a modelagem matemática. Ou seja, é uma forma de se representar as proporções a fim de facilitar a visualização (DELARAMI et al., 2021; MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009).

Conhecendo a função (Equação 1) que descreve como a propriedade de interesse é afetada pela proporção dos componentes da mistura, a otimização envolve achar o ponto máximo, mínimo ou qualquer outro ponto específico desta função.

No DOE de mistura também conta com uma análise de variância (ANOVA) para avaliar como cada componente de mistura afeta a resposta ou propriedade de interesse. A ANOVA fornece índices como Graus de Liberdade (GL); Soma dos Quadrados Ajustada (SQ(Aj.)); Quadrados médios ajustados (QM(aj.)), o coeficiente de determinação (R^2) e o ajustado e (R^2 Adj).

O GL nos dá a quantidade de informação contida em cada aspecto da análise, portanto se tivermos mais graus de liberdade no modelo, teremos um modelo com maior precisão, enquanto se estiver presente em partes relacionadas ao erro ou falta de ajuste temos mais informação não explicada no modelo, diminuindo sua precisão. A SQ(Aj.) e os QM(Aj.) são medidas que ajudam a avaliar a contribuição de cada fonte de variação no modelo estatístico, levando em consideração a contribuição de cada componente ou proporção de componente.

Os valores de R^2 é uma medida que indica a proporção da variabilidade total dos dados que é explicada pelo modelo estatístico. Em outras palavras, o R^2 indica o quanto o modelo é capaz de explicar a variação observada nos dados. Já o R^2 Adj. é uma versão ajustada do R^2 que leva em consideração o número de variáveis independentes incluídas no modelo. Ele é útil quando se trabalha com modelos que incluem múltiplas variáveis independentes, pois penaliza a inclusão de variáveis desnecessárias no modelo. Valores de R^2 Adj. próximos de 100% indicam modelos de altíssima confiabilidade. Para engenharia, valores acima de 80% são considerados bons e modelos com valores R^2 (Aj.) < 80% não são recomendados (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009),

7.2 TABELA DA ORDEM DOS ENSAIOS E DAS COMPOSIÇÕES

Tabela A: Planejamento de experimentos para elaboração das amostras feito em ordem aleatória

Ordem Padrão	Ordem Ensaio	TipoPt	Blocos	PUR	MDI	H ₂ O
23	1	1	1	0,3	0,5	0,2
2	2	1	1	0,3	0,5	0,2

11	3	0	1	0,23	0,44	0,33
21	4	-1	1	0,27	0,36	0,36
19	5	-1	1	0,17	0,46	0,36
13	6	-1	1	0,27	0,46	0,26
5	7	-1	1	0,17	0,46	0,36
15	8	1	1	0,1	0,5	0,4
29	9	1	1	0,1	0,5	0,4
12	10	-1	1	0,17	0,46	0,36
16	11	1	1	0,3	0,5	0,2
1	12	1	1	0,1	0,5	0,4
34	13	-1	1	0,27	0,46	0,26
20	14	-1	1	0,27	0,46	0,26
32	15	0	1	0,23	0,44	0,33
18	16	0	1	0,23	0,44	0,33
26	17	-1	1	0,17	0,46	0,36
33	18	-1	1	0,17	0,46	0,36
10	19	1	1	0,3	0,3	0,4
27	20	-1	1	0,27	0,46	0,26
17	21	1	1	0,3	0,3	0,4
9	22	1	1	0,3	0,5	0,2
24	23	1	1	0,3	0,3	0,4
3	24	1	1	0,3	0,3	0,4
35	25	-1	1	0,27	0,36	0,36
4	26	0	1	0,23	0,44	0,33
28	27	-1	1	0,27	0,36	0,36
25	28	0	1	0,23	0,44	0,33
8	29	1	1	0,1	0,5	0,4
7	30	-1	1	0,27	0,36	0,36
14	31	-1	1	0,27	0,36	0,36
6	32	-1	1	0,27	0,46	0,26
31	33	1	1	0,3	0,3	0,4
22	34	1	1	0,1	0,5	0,4
30	35	1	1	0,3	0,5	0,2

7.3 IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA

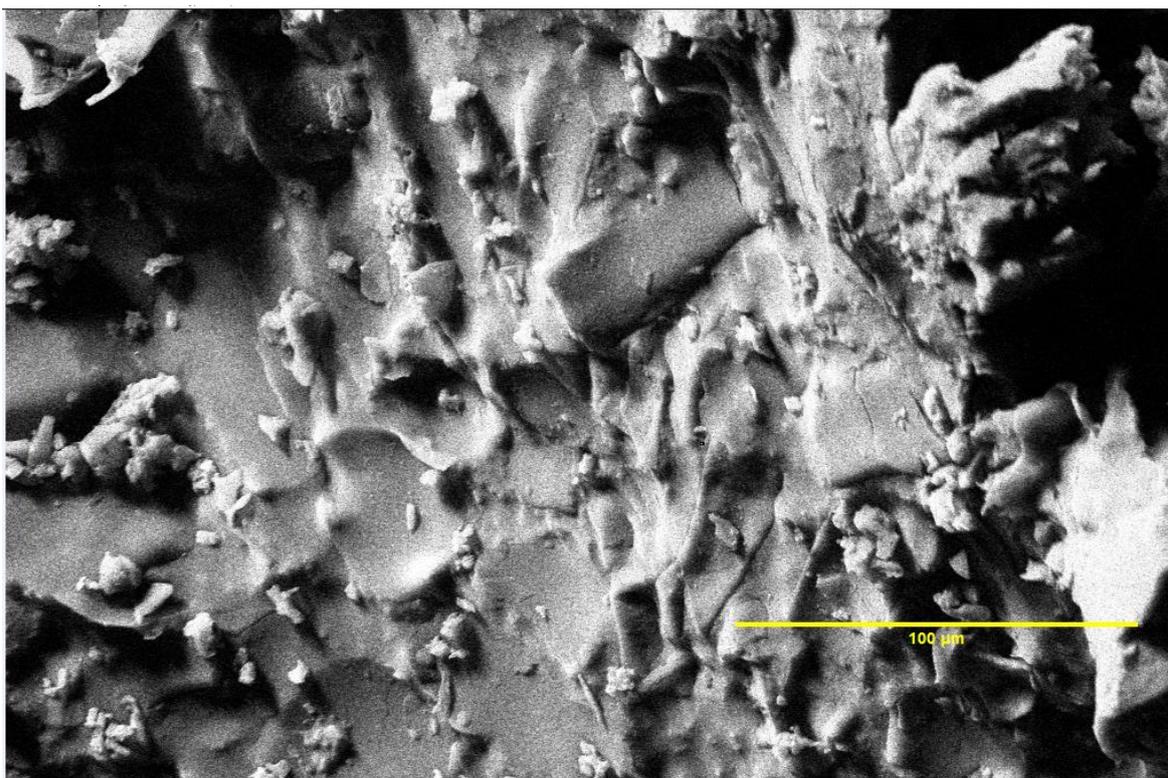


Figura B.1 – Imagem obtida por MEV de C1

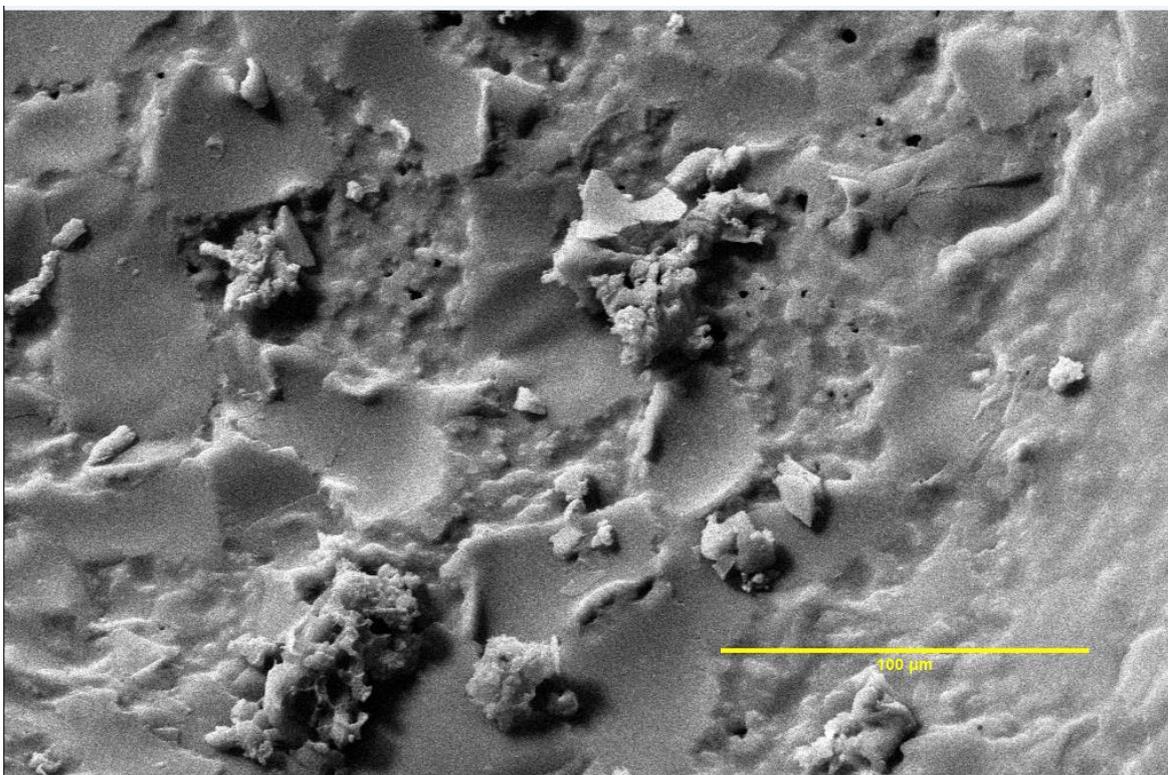


Figura B.2 – Imagem obtida por MEV de C2

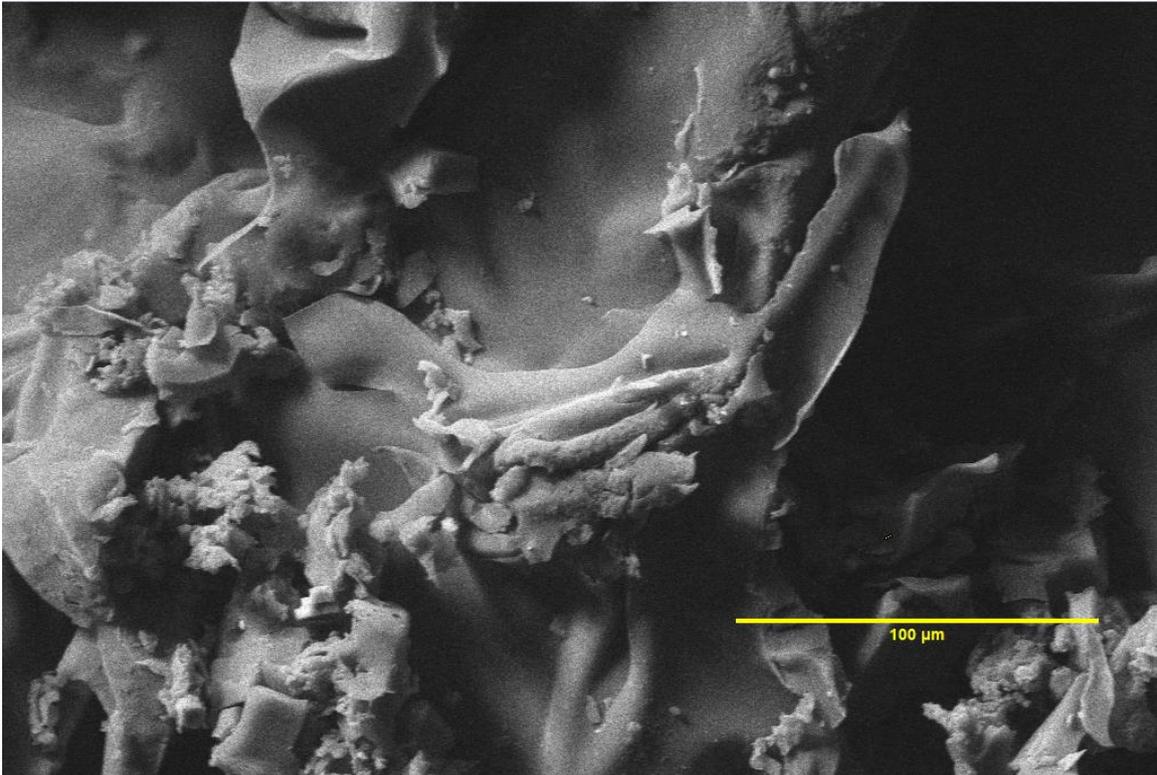


Figura B.3 – Imagem obtida por MEV de C3

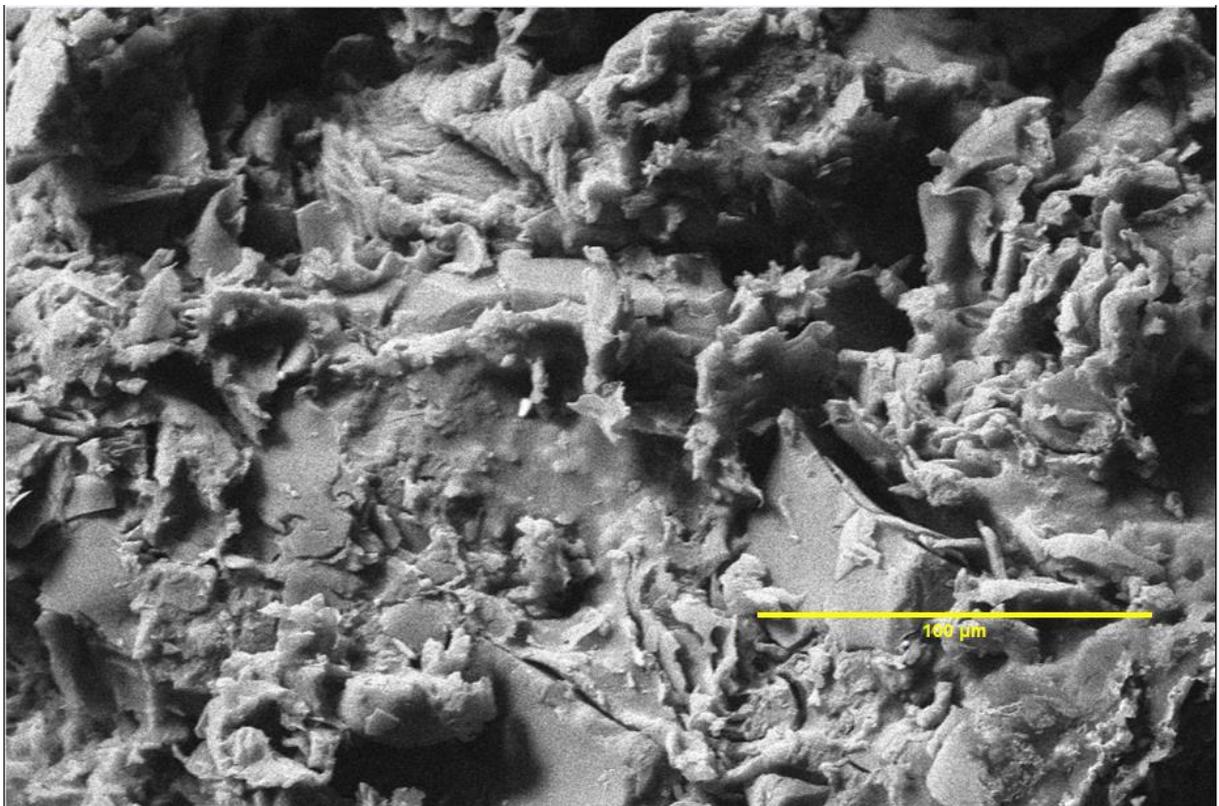


Figura B.4 – Imagem obtida por MEV de C4

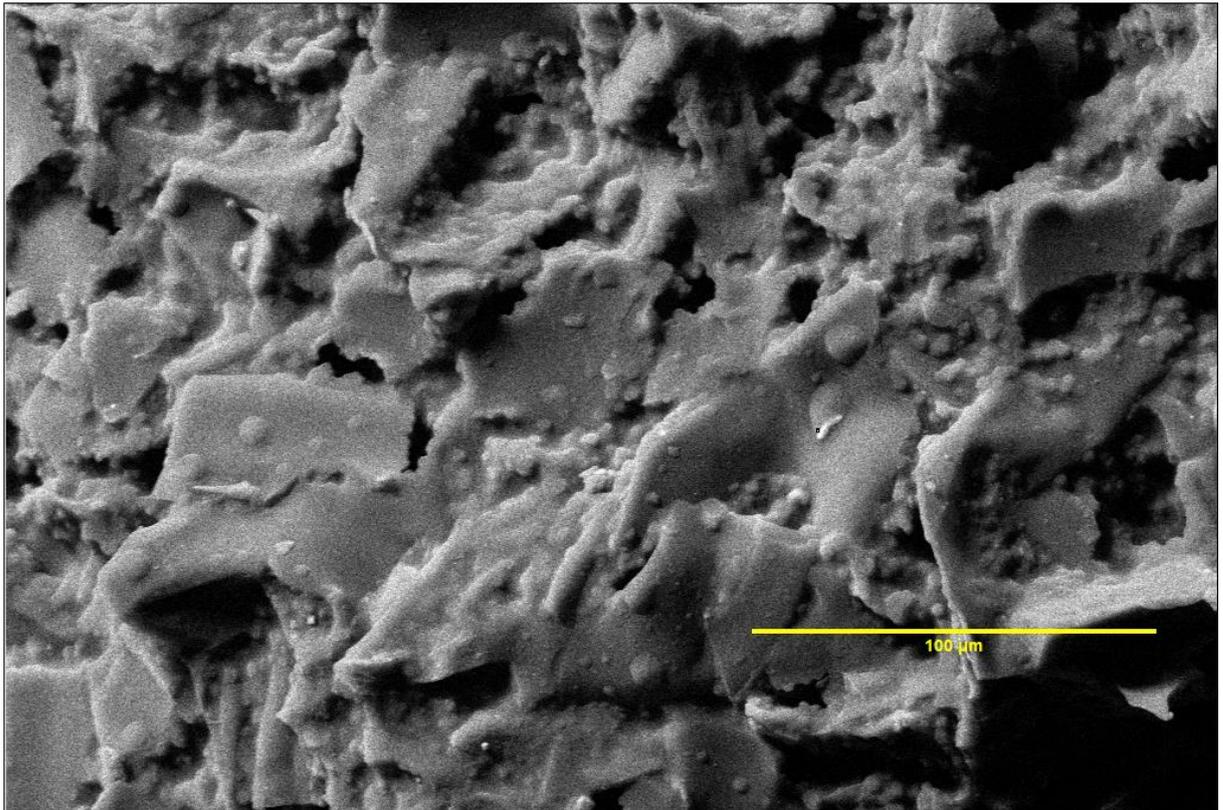


Figura B.5 – Imagem obtida por MEV de C5

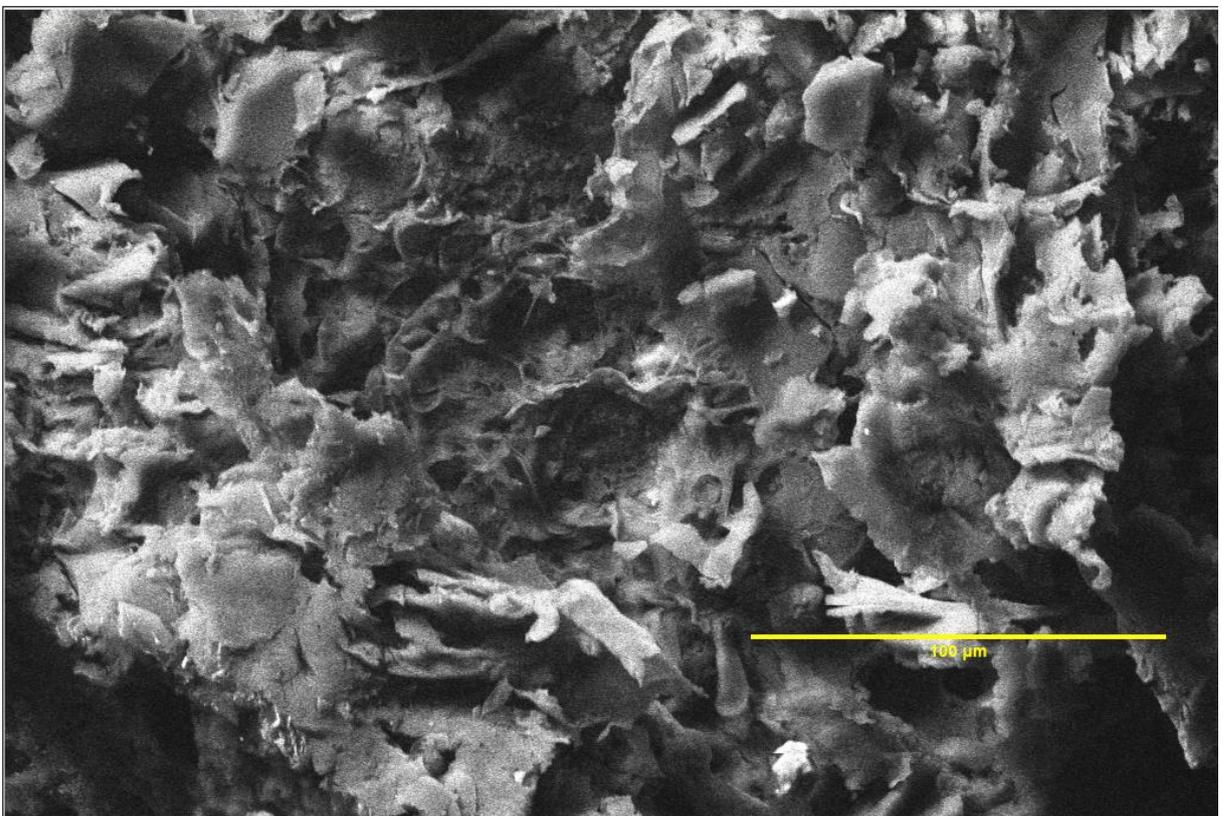


Figura B.6 – Imagem obtida por MEV de C6

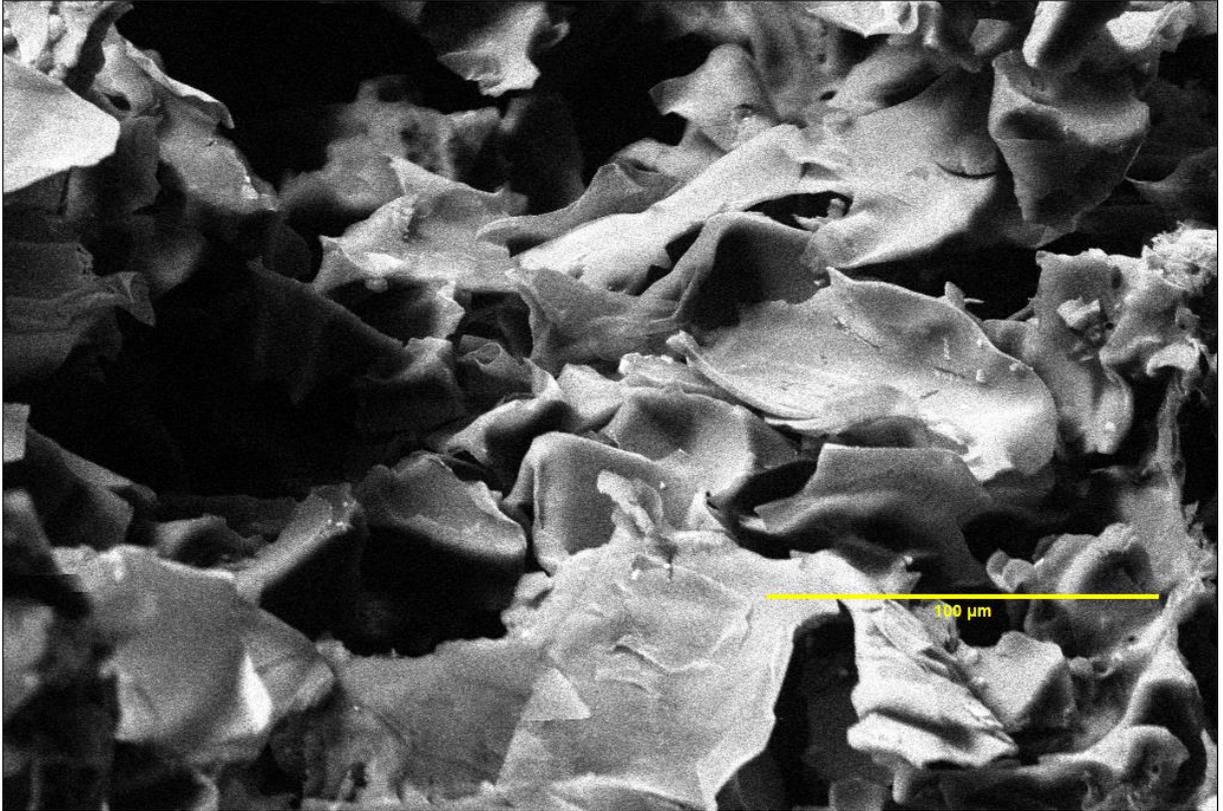


Figura B.7 – Imagem obtida por MEV de C7

7.4 CURVAS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO DO DSC

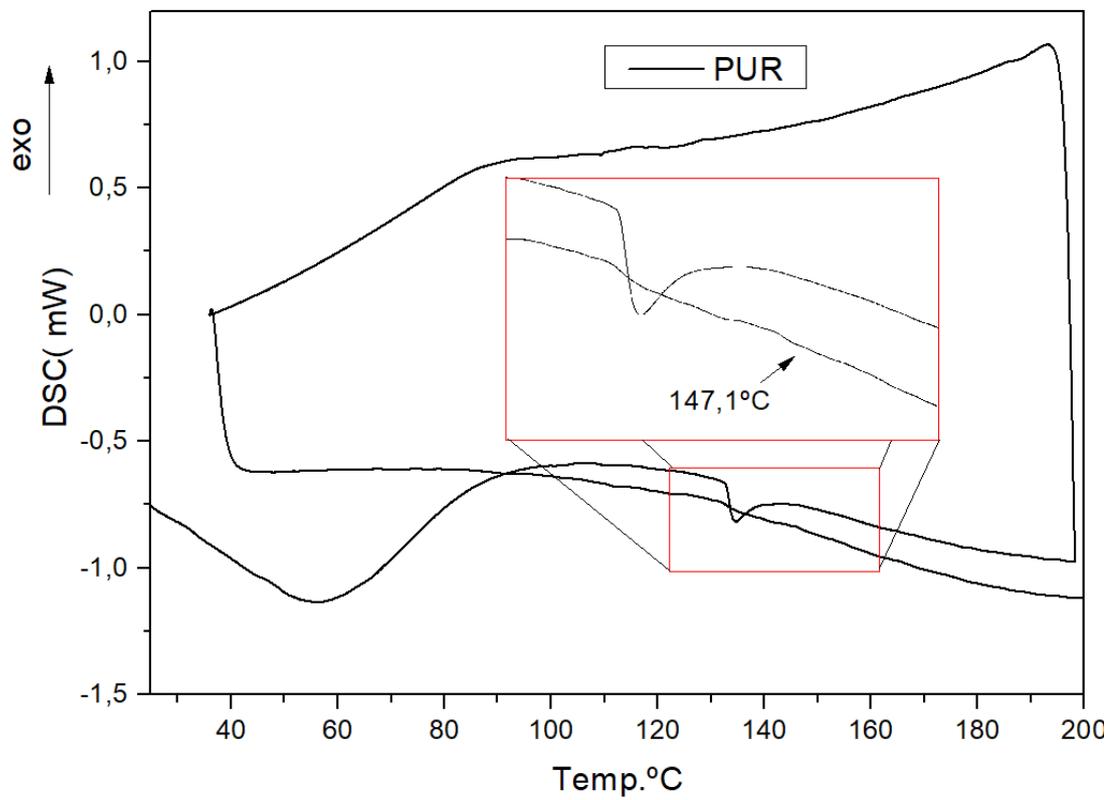


Figura C.1 – DSC do resíduo de poliuretano

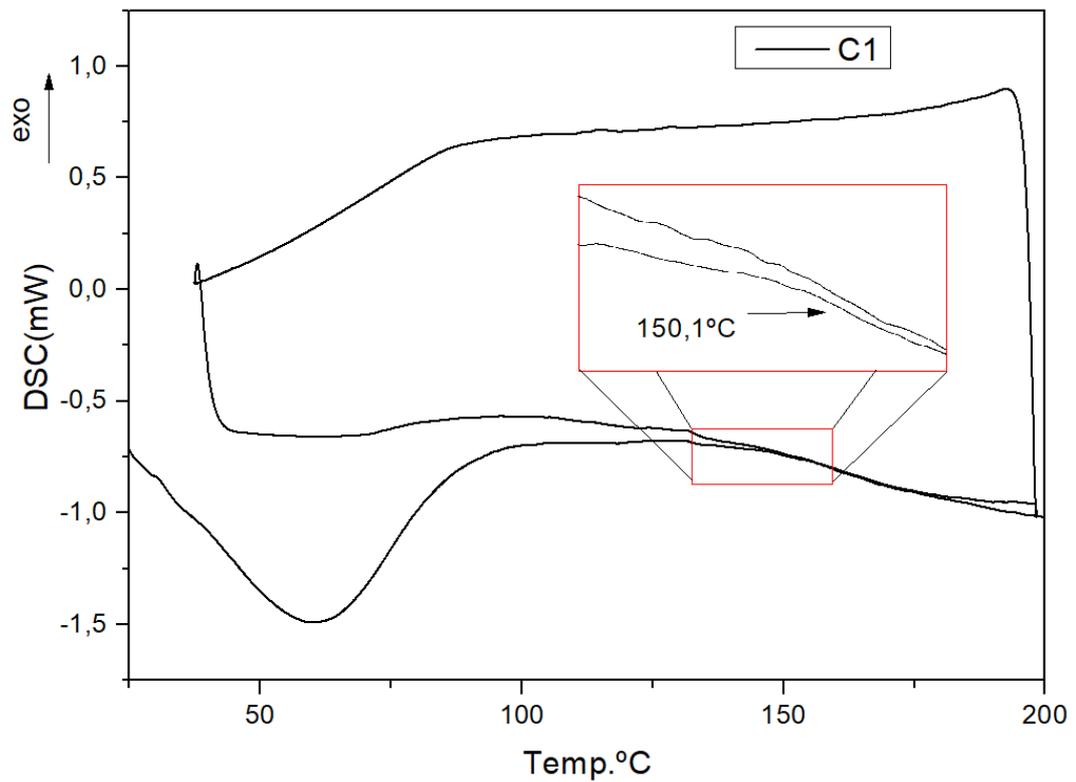


Figura C.2 – DSC da composição C1

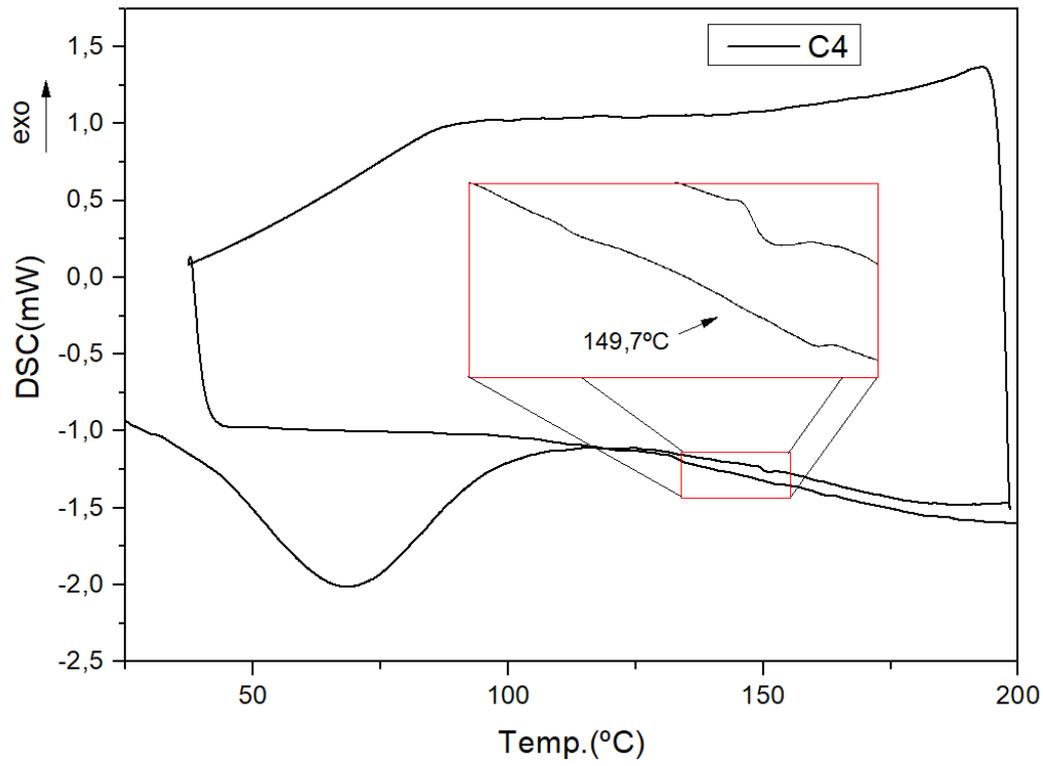


Figura C.3 – DSC da composição C4

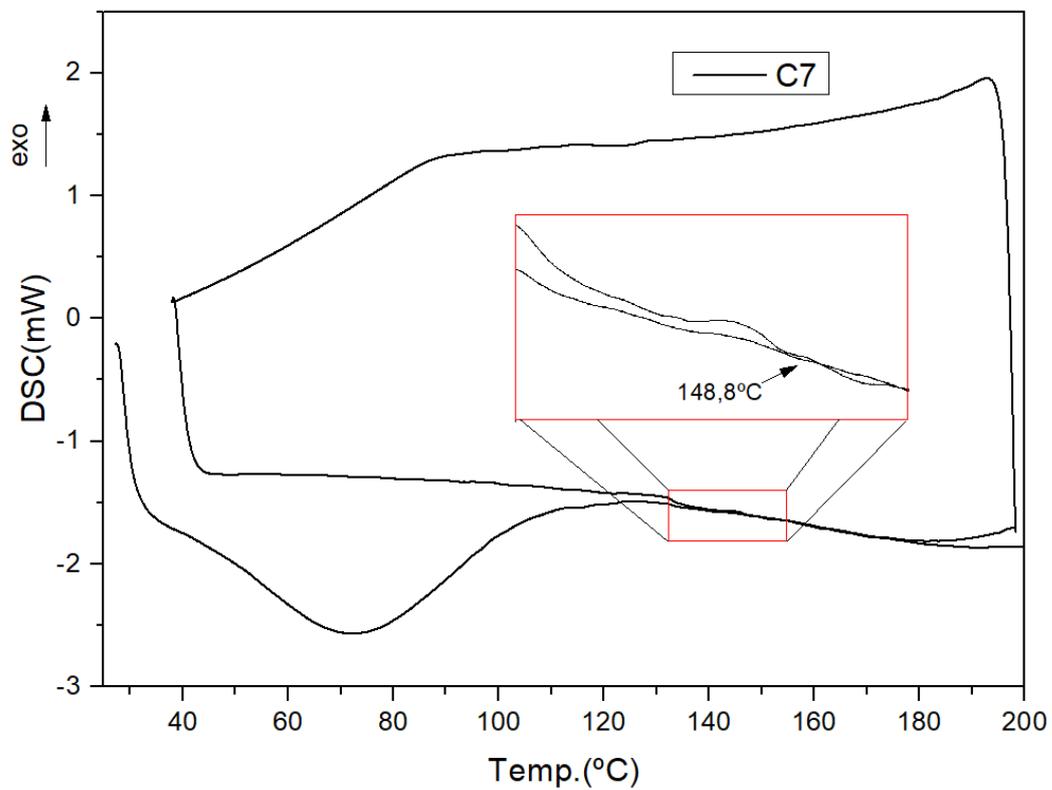


Figura C.4 – DSC da composição C7

7.5 AMOSTRAS ELABORADAS PARA DIFERENTES COMPOSIÇÕES



Figura D.1 – Amostra 22 referente a composição C1



Figura D.2 – Amostra 26 referente a composição C2



Figura D.3 – Amostra 32 referente a composição C3



Figura D.4 – Amostra 34 referente a composição C4



Figura D.5 – Amostra 7 referente a composição C5



Figura D.6 – Amostra 30 referente a composição C6



Figura D.7 – Amostra 31 referente a composição C7