

## AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE RESINA MDI EM TERMOFORMAGEM DE POLIURETANO LINEAR

Andreone Foizer Marcilio<sup>1,2</sup> Humberto Gracher Riella<sup>2</sup>, Maria Ana Pignatel Marcon Martins<sup>1</sup>, Marcos Marcelino Mazzucco<sup>1</sup>

1. Universidade do Sul de Santa Catarina–Caixa Postal 370, 88.704–900, Tubarão, SC, Brasil  
Correo electrónico: unisul@unisul.br

2. Universidade Federal de Santa Catarina, 88040–900, Florianópolis, SC, Brasil

*Recibido: Mayo 2015; Aceptado: Diciembre 2015*

### RESUMO

Os poliuretanos termoplásticos lineares tem encontrado diversas aplicações nas diversas áreas como nas indústrias automotivas de calçados medicinais e na agropecuária. Segundo o IBGE, são abatidos anualmente em torno de 28 milhões de cabeça de gado bovino. Os animais são identificados com um identificador inviolável, chamado “brinco”, constituído, basicamente, de poliuretano. Cada identificador possui em média de 10 gramas de poliuretano, sendo assim, somente com os identificadores de gado bovino são descartados no meio ambiente 280.000kg/ano de poliuretano, além do metal que também pode constituir os identificadores. A CIDASC–Tubarão forneceu as amostras de PU–i que foram limpas e separadas por cor.

Foram realizadas diversas análises preliminares para caracterização dos poliuretanos dos identificadores (PU–i), e a verificação da presença de metais pesados. Nas amostras coletadas não foram detectadas quantidades significantes de Chumbo, Mercúrio, somente detectado Arsênio. Foram encontradas em torno de 11,599 mg/kg de Arsênio nas amostras de cor amarela. Após este procedimento, os identificadores foram triturados em um moinho de facas com abertura da peneira de 10 mm. Foram preparadas várias formulações misturando os resíduos dos identificadores com resinas (MDI–4,4 dimetil isocianato, polietileno e polipropileno), em várias proporções. A tabela 1 apresenta as principais composições viáveis testadas, sendo que a composição com 90% de PU–i.E 10% de MDI apresentou as melhores características.

**Palavras-chaves:** Poliuretano, Reciclagem, Resina MDI, Termoformagem

### ABSTRACT

Linear thermoplastic polyurethanes have found many applications in various fields such as the automotive industries of medical footwear and agriculture. According to IBGE, they are slaughtered annually around 28 million head of cattle. The animals are identified with an unbreakable handle, called "earring", consisting primarily of polyurethane. Each handle has on average 10 grams of polyurethane, thus, only with cattle identifiers are discarded in the environment 280.000 kg / year polyurethane, besides the metal may also be the identifiers. The shark–CIDASC provided samples PU–i that have been cleaned and separated by color.

Several preliminary analyzes were conducted to characterize the polyurethanes identifiers (PU–i), and verifying the presence of heavy metals. The samples were not detected significant amounts of Lead, Mercury, Arsenic only detected. They were found around 11.599 mg /kg Arsenic in samples of yellow color. After this, the identifiers were milled in a knife mill with a sieve opening of 10 mm. Various formulations were prepared by mixing the waste with resins identifiers (4,4–dimethyl MDI isocyanate, polyethylene and polypropylene), in various proportions. Table 1 presents the main viable tested

compositions, whereas the composition with 90% PU-i. a 10% of MDI presented the best characteristics

**Keywords:** Polyurethane, Recycling, MDI resin, Thermoforming

## INTRODUÇÃO

Com a globalização dos mercados a partir de 1990, os países desenvolvidos, em especial a *União Europeia*, desenvolveram estratégias para assegurar os mercados de seus produtos agrícolas. Entre as estratégias a segurança alimentar é parte integrante (Bellaver, 2001). Problemas de segurança alimentar, em especial a crise da BSE (*Bovine Spongiphorm Encephalitis*), levaram à busca de estratégias de rastreabilidade e criação de regulamentos para garantir a qualidade dos produtos no mercado europeu. O *Serviço Brasileiro de Rastreabilidade da Cadeia Produtiva de Bovinos e Bubalinos* (Sisbov) do *Brasil* é mantido pelo *Ministério da Agricultura*, onde registra-se e controla-se todo o processo produtivo da principal fonte de proteína do *Brasil*. A produção de carne deverá aumentar em 12,6 milhões de toneladas até 2018/2019, segundo previsões da *Coordenação Geral de Planejamento Estratégico, da Assessoria de Gestão Estratégica* (AGE), do *Ministério da Agricultura*. Isso representa um acréscimo de 51% em relação à produção de carnes de 2008 (<http://www.agricultura.gov.br/animal/mercado-interno/producao>). Os identificadores de animais para o controle da cadeia produtiva são constituídos de polímeros identificados como poliuretânicos (PU). Segundo Vilar [5], o mercado para poliuretanos, iniciado nos anos 1930, já atingia em 2002 um consumo mundial da ordem de 10 milhões de toneladas, com previsão de 11,6 milhões de toneladas em 2006. Atualmente, os poliuretanos ocupam a sexta posição entre os polímeros mais consumidos no mundo, com cerca de 5% do mercado, comprovando ser um dos produtos mais versáteis empregados pela indústria. Os maiores centros consumidores são América do Norte, Europa e o Continente Asiático. Os poliuretanos representam uma variedade de produtos caracterizados pela presença de grupos carbamatos na cadeia principal, formados através da reação de poliadição dos compostos isocianatos com outros contendo hidrogênio ativo, assim como os alcoóis. Os poliuretanos são utilizados em diversas áreas e constituem um dos mais importantes grupos de polímeros devido à versatilidade em diferentes aplicações. O crescente uso deste material trouxe como consequência a preocupação com o destino final dos rejeitos. Devido às propriedades físico-químicas do PU, muitas propostas acabam se tornando onerosas ou inviáveis. O processo de disposição final do material é demasiadamente caro, o que se justifica devido à sua baixa densidade, bem como o seu longo tempo de decomposição, cerca de 150 anos (Maia Siqueira). O polietileno é um material polimérico com boas propriedades mecânicas, sendo uma boa opção para compor um

novo produto, também pela grande quantidade em que é descartado. Este polímero possibilita, assim melhoria nas propriedades do novo material a ser obtido. De acordo com os preceitos da Ecologia Industrial, o que é considerado resíduo em um processo produtivo é aproveitado como insumo em outro processo, formando, assim, um circuito fechado de aproveitamento de insumos, tal como acontece no meio natural. Isso resulta em redução tanto da demanda de recursos naturais quanto na redução de resíduos, minimizando a pressão sobre a natureza (Teixeira 2005). A produção de resíduos em quantidades cada vez maiores tem exigido soluções mais eficazes e investimentos por parte de seus geradores e da sociedade de uma forma geral, no esforço de transformar uma grande quantidade de lixo em um novo material, possibilitando a melhoria da qualidade de vida em nosso ambiente. Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento do processo de reciclagem mecânica de poliuretano, oriundo dos resíduos de identificadores de animais na pecuária, sendo que no *Brasil* no ano de 2010 foram abatidos segundo o IBGE em torno de 28 milhões de cabeças de gado bovino. Cada Identificador possui entorno de 10 gramas de poliuretano, sendo assim somente com os identificadores de gado bovino é descartado no meio ambiente 280.000 kg de poliuretano além do metal, que é parte do identificador, que também poderá ser reaproveitado.

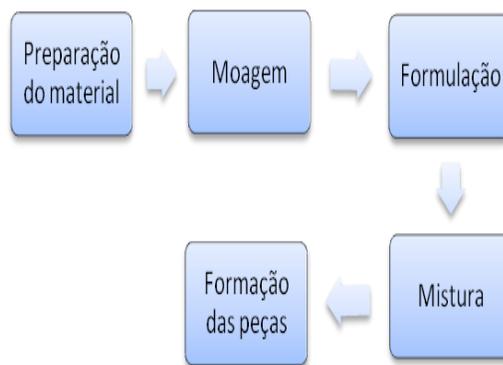
## MATERIAIS E METODOS

**Materiais.** Foi utilizado resíduos de brincos retirados do abatimento de bovinos realizados em matadouros sob inspeção da CIDASC. Utilizou-se de diversos vasilhames para purificação do material e processabilidade do mesmo. O material foi moído em um moinho de facas com motor de 3 cv de alta rotação e peneira de 10 mm. Para a formação das peças se utilizou uma prensa hidráulica com capacidade de força de 10 ton com molde de alumínio com aquecimento de até 350°C.

A resina utilizada na formação das peças foi 4,4-dimetil diisocianato (MDI), fornecido pela Flexivel Soluções em poliuretanos. Utilizou-se desmoldante Polidesmo 20 fornecido pela empresa *Avipol*.

**Preparação das amostras e obtenção da peças.** O material polimérico foi coletado nas dependências da CIDASC e trazidos para o *Laboratório da UNISUL*, em *Tubarão-SC*. Primeiramente se retirou todos os contaminantes possíveis de forma manual (pelos, metais, demais plásticos) e logo após colocou-se em um vasilhame com água deixando de molho por 24 horas,

com objetivo de retirar a sujeira. Após esse tempo, esfregou-se as peças com uma escova e substituiu-se a água do vasilhame, aquecendo o meio a uma temperatura de 100°C por 5 minutos. O material foi retirado e secado em um forno na temperatura de 40°C.



Após essa etapa de purificação do material, foi colocado em um moinho de 3cv de potência, equipado com uma peneira com malha de 10 mm de diâmetro. Este material foi retirado no moinho e armazenado em vasilhames plásticos.

Para a formação das peças, pesou-se 180 gramas da amostragem e colocado em uma prensa com capacidade de 10 ton de força aquecida a uma temperatura de 195°C sob uma pressão de 5 bar. O melhor tempo de prensagem para formação das peças encontrado foi de 5 minutos. Após esse tempo foi realizado a desmoldagem da peça deixando resfriar. Este procedimento foi realizado em triplicata.

Após prensar a amostra pura, repetiu-se o procedimento de prensagem adicionando-se 20 g de resina 4,4 dimetil diisocianato (MDI) ao material. Utilizou-se a mesma temperatura, pressão e tempo de pesagem a fim de comparar as peças obtidas com as puras. Este procedimento também foi realizado em triplicata.

As peças foram identificadas em: A = Amostra Pura, e B = Amostra com Resina.

Estas amostras foram submetidas as análises de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com transformada de *Fourier*) e Caracterização DSC e TGA e Dureza Shore.

A análise de densidade foram realizadas, pelo método do Picnômetro. Realizamos também no testes de Tração e resistência das amostras A e B.

**Formulação.** Foram realizadas as seguintes formulações:

Tabela 1. Formulações.

<i>Formulação</i>	<i>Poliuretano linear</i>	<i>Resina MDI</i>
1	100%	0%
2	95%	5%
3	90%	10%
4	85%	15%

A formulação de melhor desempenho, no quesito processabilidade e formação de peça, foi a n° 3, contida 10% de resina Poliuretana MDI. Com base nessa questão, levou-se por base a comparação entre a formulação n° 1 e 3, para fins de avaliação da intervenção da resina nas características do material.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Na preparação da matéria prima, houve-se a necessidade se obter o material com um grau de pureza a fim de não se obter interferência desses contaminantes orgânicos nas características finais da peça. Inicialmente tinha metais, pêlos, e demais contaminantes que se fez necessário uma minuciosa limpeza desse material.

Foi realizado testes de moagem com peneiras de granulometria de 10, 12, e 15 mm, sendo que, na formação da peça (termoformagem) a que se obteve melhor desempenho foi a de 10 mm. A armazenagem do material limpo e moído foi feita em vasilhames de polipropileno vedados com tampas do mesmo material e protegidos da Luz.

O molde do laboratório possui dimensões de 80x200 mm, portanto para se obter uma peça com bom preenchimento do molde se fez necessário trabalhar com 200 gramas de material polimérico. Com base nisso, estabeleceu-se o padrão de 200 gramas de Poliuretano linear para cada amostra feita. A melhor proporção encontrada para a adição de resina foi em 10% de massa. Os testes com menor proporção se mostraram peças com homogeneidade comprometida, sendo que a resina não conseguiu preencher todo o espaço do molde. Valores maiores que 10% nos mostraram desperdício de resina. Para se obter uma boa homogeneidade na formulação “3”, se colocou a amostra em um recipiente de vidro adicionando-se a resina e se mexeu com uma colher de madeira continuamente por cerca de 10 minutos até que todos os grânulos da amostra se mostrassem em contato com o óleo da resina.

O molde foi aquecido em uma temperatura de 205°C, sendo que maior que isto o material aumentava muito sua viscosidade, impossibilitando a termoformagem. Valores de temperatura

inferiores a este não se tinha uma boa uniformidade na peça. O tempo de prensagem foi de 3 minutos, pois tempo menores que este também afetava a uniformidade da peça. Valores acima que 3 minutos não mostraram diferença com relação a característica física do material formado. A pressão estabelecida foi de 20 bar, achada como pressão ótima pois nela se conseguiu preencher toda a cavidade do molde, inibindo espaços vazios e assegurando todo material dentro da cavidade. Pressões maiores que estas começavam a expelir material para fora da forma. O tempo de aplicação do material no molde se fez com a máxima rapidez possível, para que cada grama de material colocada no molde recebesse a mesma energia térmica. Para se ter uma boa desmoldagem da peça, se fez necessário baixar a temperatura do molde (ainda fechado) para a peça tornar-se rígida e com bom acabamento. Utilizou-se desmoldante Polidesmo 20 na matriz para aumentar a qualidade da desmoldagem. Peças feitas sem o desmoldante se teve dificuldade maiores para serem retiradas do molde, grudando com maior facilidade. Para cada tipo de análise foram feitos ensaios em triplicata. A densidade média, determinada pelo método do picnômetro, foi de  $0,748 \text{ g/cm}^3$  e a absorção de água de 0,2%. O ponto de fusão do material, obtido através de análise térmica de DSC, foi em média de  $195,5^\circ\text{C}$ . Os ensaios de TGA nos mostraram que, quando atingida a temperatura de  $353,33^\circ\text{C}$ , o material tem o maior pico com relação a perda de massa. Quanto maior incorporação de resina MDI nos identificadores, maior a resistência à tração e maiores as durezas *Shore D*. As amostras resinadas apresentaram dureza média 92 e as amostras com PU-i, sem resina MDI, apresentou dureza média de 80. Em todos os ensaios o tempo de identificação foi de 1 s e a força de carregamento de 1.000 g. As Análises de infravermelho apresentaram valores médios de  $3.330 \text{ cm}^{-1}$  estiramento NH; de  $1.724 \text{ cm}^{-1}$  estiramento amida I de grupos C = O e de  $1.538 \text{ cm}^{-1}$  deformação da amida II e grupos NH, confirmando a presença de poliuretano termoplástico linear na amostra.

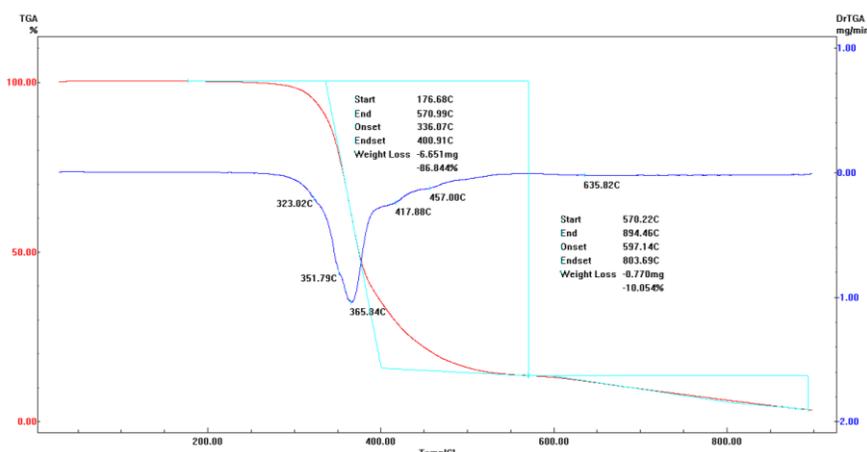


Figura 1. Amostra 1. Análise DSC

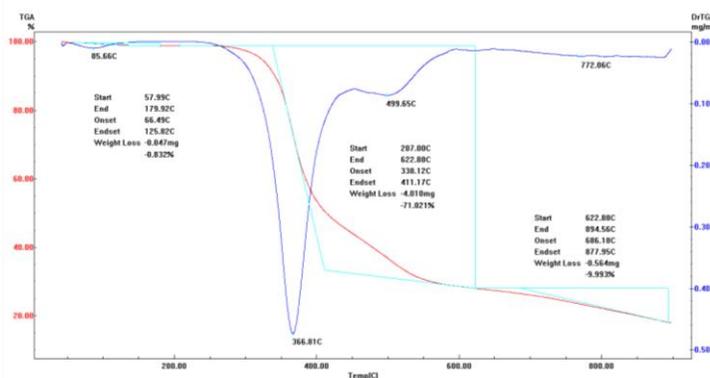


Figura 2. Amostra 3. Análise DSC

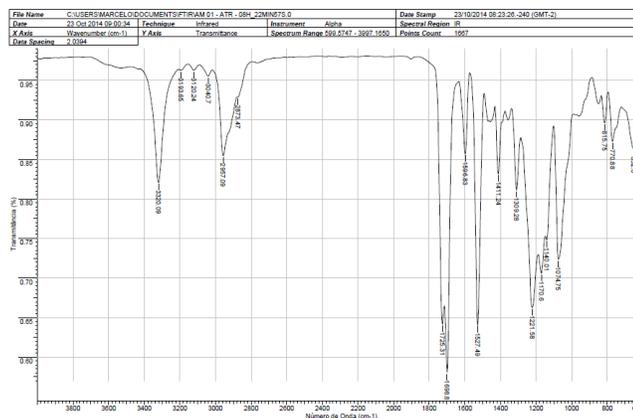


Figura 3. Amostra 1. Análise FTIR

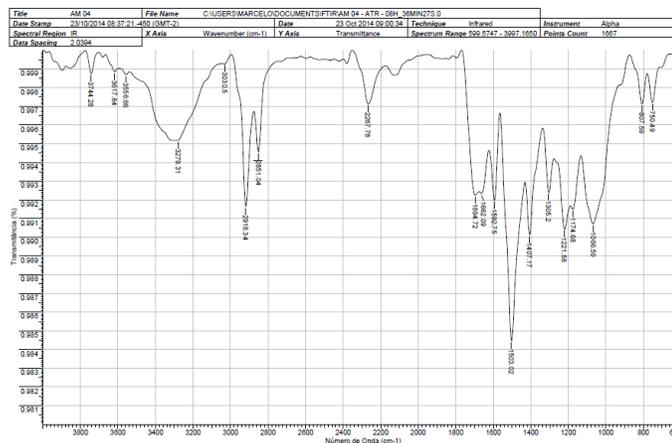


Figura 4. Amostra 3. Análise FTIR.

## CONCLUSÃO

O material formado se mostrou de fácil moldagem, podendo receber diversas formas. A

característica rígida, de pouca maleabilidade, pode ser interessante para aplicações específicas, como solados de calçados. Os ensaios nos mostraram a possibilidade da variação de opções geométricas para moldagem das peças, sendo primordial a definição de um objeto específico para se testar a viabilidade de produção em escala, bem como dimensionar ajustes de processabilidade.

**Agradecimentos.** Os autores agradecem a FAPESC (*Fundação de Amparo a Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina*) pelo apoio financeiro na realização deste trabalho.

#### REFERÊNCIAS

1. Adhikari B, Maiti S, *Progress in Polymer Science*, **25**, 909 (2000)
2. Teixeira, Marcelo Geraldo “*Aplicação de conceitos da ecologia industrial para a produção de materiais ecológicos: o exemplo do resíduo de madeira*”. UFBA –Dissertação de mestrado. Salvador, 2005
3. Maia Siqueira LV, Stramari MR, Folgueras MV “Adição de Poliuretano Expandido para a Confecção de Blocos de Concreto Leve”, *Revista Matéria*, **9(4)**, 399 (2004)
4. Derval S. Rosa et al., “Desenvolvimento de Processo de Reciclagem de Resíduos Industriais de Poliuretano e Caracterização dos Produtos Obtidos”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **13(1)**, 64 (2003)
5. Ribeiro, Elem Cristina Carlos “*Reciclagem Química de Espumas de Poliuretano*”.2010. Disponível em <http://www.biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/ficha86837.htm>. Acessos em 01 ago. 2011.
6. Amaral TP et al. “*Estudo das Propriedades de Compósitos de Polianilina e Resina Epoxídica*. *Polímeros*”, São Carlos, v. 11, n. 3, set.2001 . Disponível em <<http://www.scielo.br/scielo>>. Acessos em 01 ago.2011
7. Rezende MC, Botelho EC “O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial”, *Polímeros* **10(2)** São Carlos Apr./June 2000. Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S01041428200000200003&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S01041428200000200003&script=sci_arttext)>. Acessos em 2 ago. 2011
8. Ministério da agricultura disponível em <http://www.agricultura.gov.br/animal/rastreabilidade>. Acessos em 01 ago. 2011
9. Gil AC “*Como elaborar projetos de pesquisa*”. 4ª edicion. São Paulo. Atlas, 2002
10. Rauen FJ “*Roteiros de Pesquisa*”. Rio do Sul. Editora Nova Era, 2006
11. Nikje MMA, Haghshenas M, Garmarudi AB, *Polymer–Plastics Technology and Engineering*, **45**, 569 (2006)
12. Vilar WD “*Química e Tecnologia de Poliuretanos*”, Vilar Consultoria Técnica Ltda. Rio de Janeiro, 1999
13. Nikje MMA, M Haghshenas, A B Garmarudi, *Polymer–Plastics Technology and Engineering*, **45**, 569 (2006)
14. Ribeiro CC, Paoli MA “*Reciclagem química de espumas flexíveis de poliuretano*”. Instituto de Química da UNICAMP: São Paulo, 2007
15. Eder MS et al. “*Determinação do Parâmetro de Solubilidade de Poliuretanos de PBLH*”. Departamento de Química, Centro Politécnico, UFPR, Paraná, 2000
16. Amico SC et al. “*Efeito da incorporação de talco nas características térmicas, mecânicas e dinâmico–mecânicas de poliuretanos termoplásticos*”. UFRGS: Porto Alegre RS, 2011
17. Viviane AE et al. “*Caracterização Térmica e Dinâmico–Mecânica de Compósitos TPU/Mica Preparados em Reômetro de Torque*”. Centro de Tecnologia, IMA/UF RJ, Rio de Janeiro, 2010
18. Gabriela G. et al. “*Incorporação de resíduos de espuma flexível de poliuretano em poliamida–12*”. Departamento de Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul (UCS): Rio Grande do Sul
19. Vilar WD, *Química e Tecnológicos Poliuretanos*.Vilar Consultoria.SãoPaulo, 2004.
20. Revista Poliuretanos–Tecnologia e Aplicações “*Consumo de Poliuretano*”. Disponível em: <http://www.pubrasil.com.br>. Acesso em 25 de set. de 2004