

## Fotodegradação de poliuretanos obtidos a partir de PET e PC reciclados quimicamente

Emilly Pertel (IC)<sup>1</sup>, Ana Luiza R. Santos (ICJr)<sup>2</sup>, Isabella M. B. da Silva (ICJr)<sup>2</sup>, Lucas Emanuel N. Loures (ICJr)<sup>2</sup>, Nicollas M. dos Santos (ICJr)<sup>2</sup>, Rafael D. Simões (ICJr)<sup>2</sup>, Breno N. de Melo\* (PQ)<sup>1</sup>

1- Universidade Federal do Espírito Santo - Campus São Mateus.

2- EEEFM Wallace Castello Dutra – ES

**Resumo:** Espumas de poliuretanos (PU) de PET (politereftalato de etileno) e de PC (policarbonato) reciclados quimicamente foram sintetizadas com 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) na razão NCO/OH igual a 2. As espumas foram aditivadas com 1% m/m de Butil-hidroxitolueno (BHT) e testadas por 3 horas de exposição em uma câmara de ultravioleta (254nm). Os PUs foram analisados por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e por análise termogravimétrica (TG) antes e após a exposição à radiação. Os espectros de FTIR não apresentaram as absorções referentes ao grupo isocianato em  $2270\text{ cm}^{-1}$  indicativo de ruptura das unidades uretânicas. Entretanto as absorções em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1730\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  apresentam modificações sutis de alargamento e aparecimento de uma nova absorção referente a inserção de oxigênio na estrutura. As análises por TG mostram a redução da estabilidade térmica para os PUs sem BHT à base de PET após 3 horas de exposição à radiação e quando aditivado se mostra resistente ao UV. Os PUs de PC reciclados são mais resistentes à radiação UV visto pelas curvas TG.

**Palavras-chave:** Poliuretanos, PET reciclado, PC reciclado, Fotodegradação, TGA

### Introdução

A reciclagem química ou terciária dos plásticos descartados, basicamente, trata-se de reação química dos plásticos com ou sem solventes, convertendo-os em seus respectivos monômeros e/ou misturas de hidrocarbonetos oriundos da cisão das cadeias poliméricas formadoras do próprio plástico (Geyer, R et all, 2017). Esta rota de reciclagem muda o ciclo da descartabilidade e gera um novo caminho de utilização estratégica. O PET (politereftalato de etileno) e o PC (policarbonato) são plásticos de engenharia que vêm sendo estudados pelo grupo de polímeros do CEUNES/UFES na geração de polióis e também de combustíveis. Estes dois plásticos despolimerizam-se e reagem com o glicerol formando uma classe de polióis precursores de poliuretanos (PU"s) (Rosa, D.P e colaboradores, 2019). Os poliuretanos (PU"s) são polímeros expandidos obtidos pela reação entre o diisocianato, fonte de grupos NCO, e um polioliol (fonte de grupos OH), que neste caso foram obtidos a partir de PET (politereftalato de etileno) e de PC (policarbonato) reciclados quimicamente. Os grupos constituintes do poliuretano são: uretano; ureia; alofanato e biureto (OERTEL, G, 1994), todos são grupos nitrogenados e oxigenados, contendo duplas ligações, regiões químicas (cromóforos) que absorvem energia na região do ultravioleta e do visível (Grassie, N., Scott, G 1988), grupos passíveis de ruptura. A absorção de luz ultravioleta (UV) produz radicais via

quebra de hidroperóxidos e compostos carbonílicos. A maior parte da degradação de polímeros causada por absorção de luz UV resulta em radicais iniciadores de auto-oxidação. A reação direta com oxigênio para a produção de radicais livres é muito lenta em temperaturas moderadas. Oxidantes doadores de hidrogênio (AH) particularmente os de baixo potencial de oxirredução, podem reagir com oxigênio em elevadas temperaturas (Allen, N. S.; Edge, M., 1992). O objetivo deste trabalho é estudar a fotodegradação de espumas de poliuretano obtidas de PET e PC reciclados quimicamente via infravermelho e análise termogravimétrica.

## Metodologia

### *Despolimerização dos plásticos*

O PET utilizado foi de garrafas de bebidas carbonatadas pós-consumo e o PC foi obtido dos discos compactos (CD-ROM e DVD). A despolimerização foi conduzida conforme descrito por Melo e colaboradores (2019)<sup>2</sup> em reator de vidro Kettle de 500 mL acoplado a uma manta de aquecimento e a um agitador mecânico (Fisatom, modelo 713D). O reator foi carregado com 30% em massa do polímero, 70% de glicerol (Exodo PA) e com 1% de catalisador (metal/básico) em relação à massa do polímero. A reação com PET seguiu a 240°C e com o PC a 170°C, ambas mantidas por 60 min. Deste modo, foram obtidos os polióis denominados de PET-OL gerado a partir do PET e o PC-OL gerado a partir do PC. Determinou-se o teor de hidroxilas dos polióis seguindo a norma ASTM D4274-99.

### *Síntese das espumas de poliuretanos*

As espumas de poliuretanos (PU) foram formuladas em uma única etapa, misturando-se os polióis obtidos com o óleo de mamona (20%) e 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) na proporção NCO/OH igual a 2, utilizando como agente de expansão a água no teor de 2%. Foi sintetizado um PU sem o aditivo BHT (Butil-hidroxitolueno) e outro contendo 1% em massa deste antioxidante (Tabela 1). A massa polimérica foi colocada em embalagens de leite longa vida e misturada com agitador mecânico até o aumento da viscosidade e início da expansão, obtendo-se assim 4 espumas rígidas de PU.

Tabela 1 - Siglas das espumas de poliuretanos relacionando ao tipo de poliol com e sem aditivo BHT.

Espuma de PET-OL	BHT	Espuma de PC-OL	BHT
PUPETS	sem	PUPCS	sem
PUPETC	com	PUPCC	com

Fonte: Autoral (2023).

### *Foto-oxidação das espumas de poliuretano*

Foi construída uma câmara de envelhecimento por ultravioleta em madeira de MDF branco, utilizando duas lâmpadas de vapor de mercúrio de 55W que emite a faixa C do espectro ultravioleta (254 nm). As espumas foram cortadas em fatias e colocadas expostas à radiação UV por 180 min. A Figura 1 apresenta a câmara de irradiação por ultravioleta com as amostras de poliuretano em teste.

Figura 1 - Câmara de envelhecimento de UV com as amostras de poliuretanos



Fonte: Autoral (2025).

### *Caracterização dos materiais*

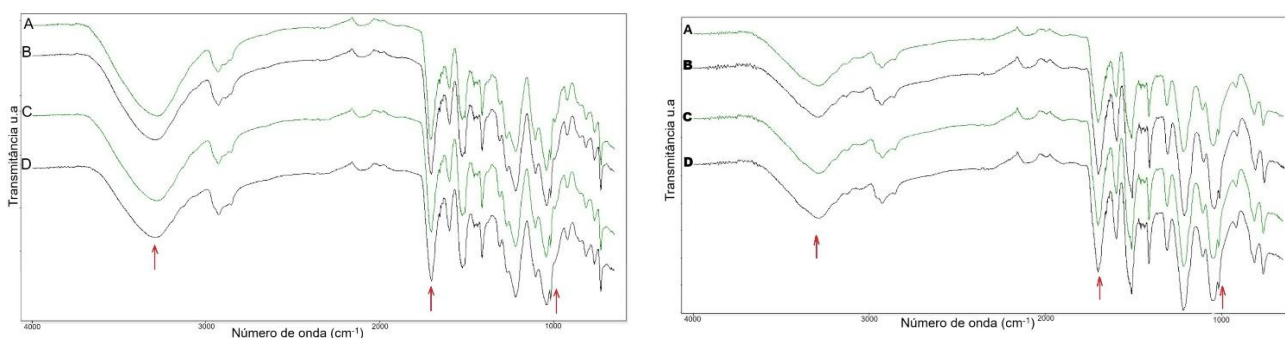
Os PUs foram caracterizados por FTIR (Carry 630, Agilent) antes e após a exposição à radiação UV. Os espectros foram gerados com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e realizando 100 varreduras. As análises termogravimétricas (TGA) foram conduzidas com o uso de uma termobalança DTG-60 (Shimadzu, Termogravimetric Analyzer) em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de  $50\text{ mL/min}$ , utilizando-se massas de amostra aproximadamente  $10\text{ mg}$  em cadinho de platina, com taxa de aquecimento de  $10,0\text{ °C/min}$ , na faixa de temperatura de  $30\text{ °C}$  até  $600\text{ °C}$ .

### **Resultados e Discussão**

Os polióis obtidos pelo processo de glicerólise dos plásticos são precursores de poliuretanos com teor de hidroxilas de  $(287 \pm 10)\text{ mgKOH/g}$  para o PET-OL e  $(520,99 \pm 11,62)\text{ mgKOH/g}$  para o PC-OL. Estes polióis reagindo com o MDI formulou espumas rígidas não friáveis com bom acabamento. Os espectros de infravermelho dos poliuretanos antes e após a irradiação por UV estão apresentados na figura 2. Observa-se que a reação entre os polióis e o MDI foi completa, pois não é observada a banda de absorção em  $2270\text{ cm}^{-1}$  referente a estiramento do grupo isocianato (NCO) remanescentes. A banda de carbonila (C=O) de poliuretano em  $1730\text{ cm}^{-1}$ , a banda de estiramento da hidroxila (OH) e do grupo nitrogenado

(NH) de uretano está presente em todos os materiais. Observa-se também, que a adição do antioxidante BHT não alterou o padrão de absorção dos materiais. Para evidenciar as alterações espectrais dos PUs após a irradiação por UV foram destacadas três regiões de modificação, atribuídas à inserção de oxigênio na estrutura. Entretanto as alterações observadas são sutis como aumento e/ou alargamento da banda além do aparecimento de uma nova banda.

Figura 2 - Espectro de FTIR dos poliuretanos a partir do PET-OL (esquerda) e do PC-OL (direita) sem e com aditivo BHT antes e pós a irradiação por UV.



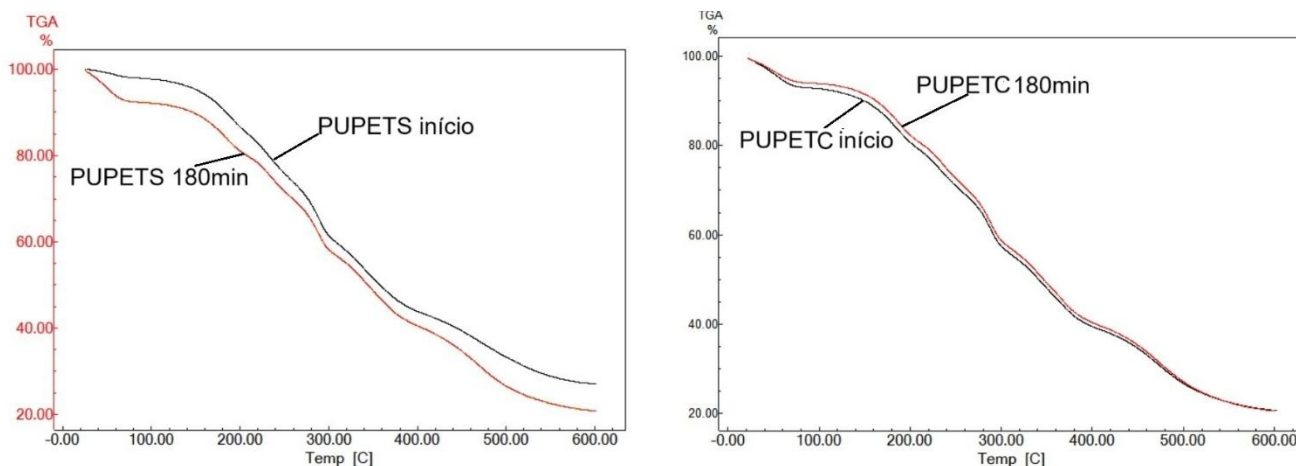
**A** – PUPETS início; **B** – PUPETS 180 min  
**C** – PUPETC início; **D** – PUPETC 180 min

**A** – PUPCS início; **B** – PUPCS 180 min  
**C** – PUPCC início; **D** – PUPCC 180 min

Fonte: Autoral (2025).

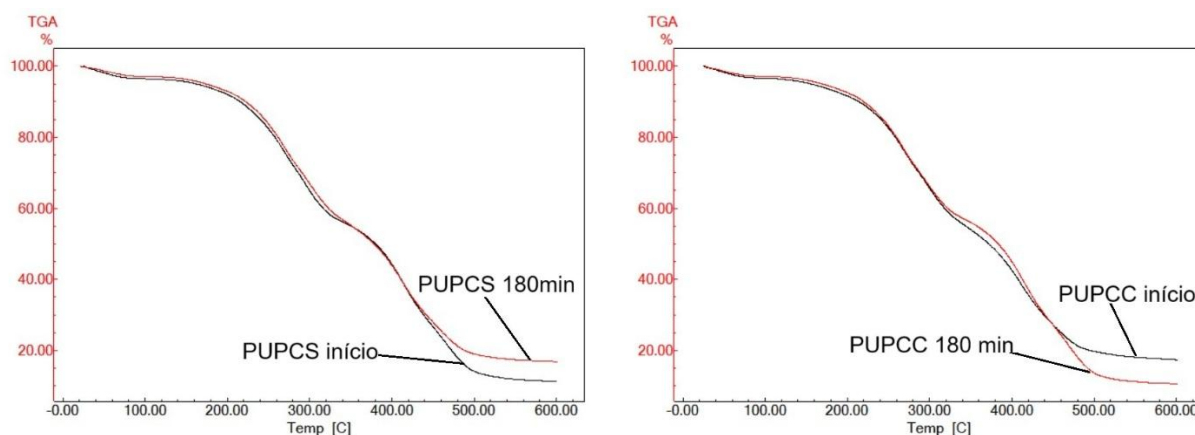
As curvas TG para os poliuretanos de PET-OL antes e após a irradiação por UV estão apresentadas na figura 3 e para os PUs obtidos com PC-OL estão na figura 4. Observa-se a redução da estabilidade térmica para os PUs de PET-OL não aditivado com BHT após a irradiação por UV. O aditivo BHT mostrou-se eficiente nos poliuretanos obtidos tanto por PET-OL quanto por PC-OL. Nota-se também que os PUs elaborados com PC-OL apresentaram melhor estabilidade térmica que os elaborados com PET-OL.

Figura 3 - Curvas TG em atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> dos poliuretanos a partir do PET-OL sem e com aditivo BHT antes e após a irradiação por UV.



Fonte: Autoral (2025).

Figura 4 - Curvas TG e DTG poliuretanos a partir do PC-OL sem e com aditivo BHT antes e após a irradiação por UV em atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub>.



Fonte: Autoral (2025).

## Considerações Finais

Os poliuretanos obtidos dos plásticos PET e PC mostraram-se fotodegradáveis sob radiação UV, embora os elaborados com PC-OL tenham apresentado maior resistência à foto-oxidação. O aditivo antioxidante BHT mostrou-se eficiente na proteção dos poliuretanos obtidos tanto a partir do PET-OL quanto do PC-OL.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESs pelo apoio financeiro; ao LabMInst (LabPetro-UFES, Brasil) pela realização das análises de FTIR; ao Laboratório de Eficiência Energética II da PPGEN/CEUNES pelas análises TG.

## Referências

- ALLEN, N. S.; EDGE, M., Fundamentals of Polymer degradation and Stabilisation, Elsevier Science Publishers LTDA, London, p. 128, 1992.
- GEYER, R.; JAMBECK, J.R.; LAW, K.L., Production, use, and fate of all plastics made, Science Advances, v.3, p. 1-5, 2017
- GRASSIE, N., SCOTT, G., Polymer degradation e stabilisation, Cambridge University Press, New York, 1988.
- OERTEL, G. Polyurethane Handbook - Chemistry – Raw Material – Processing – Applications – Properties. 2a ed. New York: Hanser Publishers, 1994.
- ROSA, Davi .P; ARAÚJO, Luana.V; ARAÚJO, Renata C.S.; PATERNO, Leonardo. G.; MOL, A.R.; PASA, Vanya M. D.;MELO, Breno N, PET-OL uma nova classe de polióis na síntese de poliuretanos, 15º CBPOL, Bento Gonçalves, Brasil (2019).