

ANDRÉ MOREIRA GONÇALVES

ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA DA  
RECICLAGEM DE POLIURETANOS E SEU IMPACTO  
AMBIENTAL.

SÃO CAETANO DO SUL  
2013

ANDRÉ MOREIRA GONÇALVES

ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA DA  
RECICLAGEM DE POLIURETANOS E SEU IMPACTO  
AMBIENTAL.

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia para a Obtenção de título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de pesquisa: Desenvolvimento de processos da Indústria Química.

Orientador: Prof. Dr. José Luiz Fejfar

SÃO CAETANO DO SUL  
2013

Gonçalves, André Moreira

Estudo de viabilidade econômica da reciclagem de poliuretanos e seu impacto ambiental - André Moreira Gonçalves – São Caetano do Sul, SP: CEUN-EEM, 2013. 97 p.

Dissertação de Mestrado – Programa de Pós- Graduação. Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Processos da Indústria Química - Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2013.

Orientador: Prof. Dr. José Luiz Fejfar

1.Poliuretanos. 2.Glicólise. 3.Reciclagem. 4.Espumas Flexíveis. 5.Resíduos Sólidos. II. Escola de Engenharia Mauá. III.Título.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por mais um desafio cumprido.

À minha esposa, Ana Paula, pela compreensão, apoio e ajuda nos momentos difíceis.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Luiz Fejfar pelos ensinamentos, disponibilidade e apoio neste trabalho.

Aos professores Dr. Leo Kunigk e Dra. Regina Maria de Almeida Neves pelo voto de confiança e orientação.

“O que eu faço, é uma gota no meio de um oceano.  
Mas sem ela, o oceano será menor.”

Madre Teresa de Calcutá

## RESUMO

O poliuretano (PU) é um polímero que, anualmente, tem tido um crescimento constante em sua demanda global. No período de 2000 a 2010 o seu consumo aumentou em torno de 70%, representando 16,9 milhões de toneladas consumidas mundialmente em 2010. Este volume cada vez maior deve-se à sua grande versatilidade de aplicação em diferentes segmentos. Como consequência deste sucesso comercial, a geração de resíduos de poliuretanos tem acompanhado este crescimento, podendo causar sérios impactos ambientais e econômicos como o descarte de resíduos em aterros sanitários e industriais e o consumo de recursos não renováveis como os derivados da indústria petroquímica. O objetivo deste trabalho foi avaliar economicamente um processo de reciclagem para os resíduos de poliuretano através da quantificação, classificação e apreciação das preços das matérias primas contidas nos resíduos gerados, além do impacto ambiental causado. O processo de glicólise foi o método adotado em função da viabilidade técnica de vários estudos realizados para o tipo de resíduo de maior representatividade, as espumas. O resultado financeiro para a reciclagem de espumas flexíveis, através da glicólise, mostrou-se viável com possibilidade de economia em até 10,9% na produção de um novo produto. A viabilidade econômica é mais representativa para os resíduos de classe I em função do seu alto custo em gerenciamento.

Palavras chave: poliuretanos. Glicólise. Reciclagem. Espumas Flexíveis. Resíduos Sólidos.

## ABSTRACT

The polyurethane is a polymer that, annually, has been showing a constant growth in its worldwide demand. During the period from 2000 to 2010 its consumption has increased 70%, representing a worldwide consumption of 16,9 million tons in 2010. This constant growing volume is due to its great versatility for different applications in several segments. As a consequence of such commercial success, the generation of polyurethane waste has been following this increase, causing serious environmental and economic impacts such as waste discharge at sanitary and industrial landfills and the utilization of nonrenewable resources like oil industry byproducts. This work's objectives were to evaluate, economically, a recycling process for polyurethane waste through quantification, classification and appreciations of raw material prices, contained within the generated waste, besides environmental impact caused. The glycolysis process was the chosen method in face of technical feasibility from several studies performed for the most representative waste type, the foams. The financial outcome from recycling flexible foam through glycolysis process has proven to be feasible with possibility of savings up to 10,9% in the production of a new product. The economic feasibility is the most representative for class I residues due to its management high costs.

Key words: Polyurethane. Glycolysis. Recycling. Flexible Foam. Solid Waste.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Ilustração 1. Crescimento da população mundial .....	11
Ilustração 2. Consumo mundial de poliuretano por segmento.....	19
Ilustração 3. Consumo América Latina de poliuretano por segmento .....	20
Ilustração 4. Produção de PU no Brasil 1998 – 2008 (1.000 t).....	21
Ilustração 5. Destinação Final de Resíduos Sólidos Urbano (t/dia). ....	52
Ilustração 6. Consumo médio anual de poliuretano.....	53
Ilustração 7. Foto de um coprocessador de grande porte .....	55
Ilustração 8. Foto de um incinerador.....	56
Ilustração 9. Central de Tratamento de Resíduos Sólidos .....	58
Ilustração 10. Compostagem de Resíduos.....	58
Ilustração 11. Classificação dos resíduos sólidos industriais tratados.....	62
Ilustração 12. Aterro Classe I.....	64
Ilustração 13. Aterro Classe II.....	64
Ilustração 14. Distribuição das unidades privadas de tratamento de Resíduos Sólidos.....	65
Ilustração 15. mapa dos aterros industriais classe I.....	78
Ilustração 16. mapa dos aterros industriais classe II.....	79
Ilustração 17. Consumo brasileiro de poliuretano por segmento.....	82
Ilustração 18. Resumo dos métodos de reciclagem.....	83
Ilustração 19. Resumo dos métodos de reciclagem química.....	84



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Grupo uretano.....	15
Figura 2. Grupo uretano formado pela reação de isocianato + álcool, desenvolvido por Wurtz e Hoffaman em 1849.....	16
Figura 3. Estrutura química dos isômeros do diisocianato de tolueno.....	25
Figura 4. Estrutura do diisocianato de 4,4' difenilmetano.....	26
Figura 5. Óleo de Mamona.....	33
Figura 6. Constituição química do óleo de soja.....	34
Figura 7. Microestrutura do PBLH.....	35
Figura 8. Reação de Hidrólise de um poliuretano, formando poliol original e diaminas como o difenilmetilaminas.....	43
Figura 9. Reação de Aminólise com ésteres.....	44
Figura 10. Reações de Alcoólise de PU resultando na formação de produtos uretânico.....	45
Figura 11. Reações de glicólise do poliuretano.....	45
Figura 12. Processo de glicólise para reciclagem de espuma PU.....	46
Figura 13. Esquema de um processo conforme a ISO 9000:2000.....	66
Figura 14. Esquema resumo dos custos do processo de manufatura.....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Demanda mundial de PU por região e por produto (1000 t).....	18
Tabela 2. Mercado mundial de PU (%) em 2001 e 2010.....	19
Tabela 3. Produção de PU's na América Latina (1000 t).....	20
Tabela 4. Isocianatos comerciais .....	27
Tabela 5. Propriedades típicas de polióis poliéteres.....	29
Tabela 6. Iniciadores de polióis poliéteres .....	30
Tabela 7. Propriedades típicas de polióis poliésteres.....	32
Tabela 8. Quantidade de Resíduos Sólidos Industriais (RSI) tratados x tecnologias Utilizadas.....	61
Tabela 9. Consumo mundial dos principais poliois e isocianatos.....	70
Tabela 10. Principais estudos sobre reciclagem de espumas de PU por glicólise .....	70
Tabela 11. Preço médio do Poliéter.....	72
Tabela 12. Preço médio do Poliéster.....	73
Tabela 13. Preço médio do MDI.....	74
Tabela 14. Preço médio do TDI.....	74
Tabela 15. Preço estimado do matéria prima utilizada na produção dos PU's [US\$/t].....	76
Tabela 16. Custo estimado dos resíduos por kg. Incluindo tratamento e disposição.....	80
Tabela 17. Principais estudos sobre reciclagem de espumas de PU por Glicólise.....	85
Tabela 18. Composição e custo estimado para recuperar uma tonelada de espuma flexível.....	87
Tabela 19 – Resultados das características do poliol reciclado.....	88
Tabela 20. Custos e economias geradas no processo de glicólise para espuma flexível.....	89

## ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química  
ABRELPE – Associação Brasileira de empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais  
ASSINTECAL - Associação Brasileira De Empresas De Componentes Para Couro, Calçados e Artefatos  
CADRI - Certificado de Movimentação de Resíduos de Interesse Ambiental  
CAN - Consumo Aparente Nacional  
CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo  
CFC clorofluorcarboneto  
CFC's – clorofluorcarbonos  
CO<sub>2</sub> – dióxido de carbono  
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente  
COOH – grupo funcional ácido  
DEA – dietanolamina  
DEG – dietilenoglicol  
FIESP – Federação Das Indústrias Do Estado De São Paulo  
HDI hexametileno diisocianato  
HMDI dicitclohexilmetano diisocianato  
IPCA - Índice De Preços Ao Consumidor Amplo  
IPDI isoforona diisocianato  
MDI – difenilmetano diisocianato  
MEG – monoetilenoglicol  
MMA - Ministério Do Meio Ambiente  
NAFTA - Tratado Norte-Americano de Livre Comércio  
NCM - Nomenclatura Comum do Mercosul  
NCO – grupo funcional isocianato  
°C – grau Celsius  
PM – peso molecular  
PPDI pfenileno diisocianato  
PU – poliuretano  
R\$ - Real  
RIM - Reaction Injection Molding  
SISNAMA - Sistema Nacional Do Meio Ambiente  
SNVS - Sistema Nacional De Vigilância Sanitária  
SUASA - Sistema Único De Atenção À Sanidade Agropecuária  
t – tonelada  
TDI – tolueno diisocianato  
TEC- Tarifa Externa Comum  
TPU – termoplástico de poliuretano.  
US = Dólar americano

## SUMÁRIO

RESUMO.....	5
ABSTRACT.....	6
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	10
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>14</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>15</b>
3.1 OS POLIURETANOS.....	15
3.1.1 DEFINIÇÃO.....	15
3.1.2 HISTÓRICO.....	16
3.1.3 MERCADO MUNDIAL.....	18
3.1.4 MERCADO NA AMÉRICA LATINA.....	20
3.1.5 MERCADO BRASILEIRO.....	21
3.2 OS ISOCIANATOS.....	22
3.2.1 HISTÓRICO.....	22
3.2.2 REAÇÕES QUÍMICAS DOS ISOCIANATOS.....	22
3.2.3 PRINCIPAIS TIPOS DE ISOCIANATOS.....	25
3.3 OS POLIOIS.....	28
3.3.1 DEFINIÇÃO.....	28
3.3.2 POLIÓIS POLIÉTERES.....	28
3.3.3 POLIÓIS POLIÉSTERES.....	31
3.3.4 POLIOL DE ÓLEO DE MAMONA.....	33
3.3.5 POLIOL DE ÓLEO SOJA.....	34
3.3.6 POLIÓIS DERIVADOS DE HIDROCARBONETOS.....	35
3.4 ADITIVOS.....	35
3.4.1 EXTENSORES DE CADEIA E RETICULADORES.....	35
3.4.2 CATALISADORES.....	36
3.4.3 SURFACTANTES.....	37
3.4.4 SILICONES.....	38
3.4.5 RETARDANTES DE CHAMA.....	38
3.4.6 AGENTES DE EXPANSÃO.....	38
3.4.7 OUTROS.....	39
3.5 RECICLAGEM.....	40
3.5.1 DEFINIÇÃO.....	40
3.5.2 TIPOS DE RECICLAGENS.....	40
3.5.2.1 RECICLAGEM PRIMÁRIA.....	41
3.5.2.2 RECICLAGEM SECUNDÁRIA OU MECÂNICA.....	41

3.5.2.3 RECICLAGEM TERCIÁRIA OU QUÍMICA.....	42
3.5.2.3.1 O PROCESSO DE HIDRÓLISE.....	42
3.5.2.3.2 O PROCESSO DE AMINÓLISE.....	43
3.5.2.3.3 O PROCESSO DE ALCOÓLISE.....	44
3.5.2.3.4 O PROCESSO DE GLICÓLISE.....	45
3.5.2.3.5 O PROCESSO DE HIDROGLICÓLISE.....	47
3.5.2.4 RECICLAGEM QUARTENÁRIA OU ENERGÉTICA.....	47
<b>4. GERENCIAMENTO DOS RESÍDUOS.....</b>	<b>48</b>
4.1 IMPACTO AMBIENTAL.....	48
4.2 RESÍDUOS.....	49
4.2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS.....	49
4.2.2 EVOLUÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS.....	50
4.2.3. RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS.....	52
4.2.3.1 RESÍDUOS DE POLIURETANOS.....	53
4.2.3.2 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS.	54
4.2.3.3 TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO FINAL DOS RESÍDUOS	
SÓLIDOS INDUSTRIAIS.....	54
4.3.1 COPROCESSAMENTO.....	55
4.3.2 INCINERAÇÃO.....	56
4.3.3 APROVEITAMENTO ENERGÉTICO.....	57
4.3.4 COMPOSTAGEM.....	58
4.3.5 DIGESTÃO ANAERÓBICA.....	59
4.3.6 LANDFARMING .....	59
4.3.7 ARMAZENAMENTO TEMPORÁRIO DE RESÍDUOS PERIGOSOS...	60
4.3.8 EVOLUÇÃO E REPRESENTATIVIDADE DAS TECNOLOGIAS DOS	
RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS.....	61
4.4 ATERROS INDUSTRIAIS.....	63
<b>5. VIABILIDADE ECONÔMICA DE RECICLAGEM DE POLIURETANOS.</b>	<b>66</b>
5.1 DESENHO DE PROCESSO DA MANUFATURA.....	66
5.2 CUSTOS DO PROCESSO DE MANUFATURA.....	67
5.2.1 CUSTOS DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	69
5.2.2 CUSTOS DO GERENCIAMENTO DOS RESÍDUOS.....	77
5.2.2.1 CUSTOS PARA OBTENÇÃO DO CADRI.....	77
5.2.2.2 CUSTOS DE TRANSPORTE, TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO	
DOS RESÍDUOS.....	77
5.3 – CUSTOS TOTAL DA GERAÇÃO DE RESÍDUOS DE PU NO BRASIL.....	81
5.4 – DEFINIÇÃO DO TIPO DE PU PARA SER RECICLADO.....	82
5.5 – DEFINIÇÃO DO MÉTODO DE RECICLAGEM.....	83
5.4 – CÁLCULO DOS CUSTOS E ECONOMIAS NO PROCESSO DE	
RECICLAGEM.....	86
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>91</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>93</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A população mundial chegou a cinco bilhões em 1987, seis bilhões em 1999 e sete bilhões em 2011, segundo a ONU. A projeção para 2050 é uma população de 9,3 bilhões de pessoas e com mais de 10 bilhões em 2100. Mas a população mundial pode ser de 10,6 bilhões já em 2050 e de mais de 15 bilhões em 2100, conforme ilustração 1. Esta projeção poderá ser revisada em caso de redução nas taxas de natalidade dos países mais populosos.

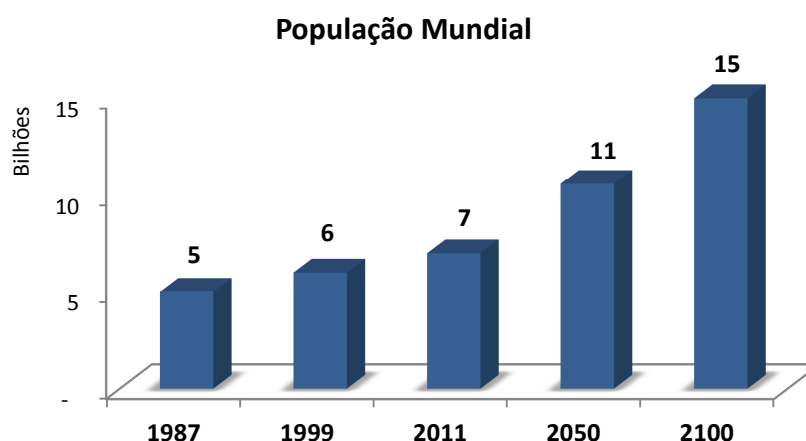


Ilustração 1. Crescimento da população mundial  
Fonte: (ONU, 2011).

O aumento da população trás resultados negativos que afetam o planeta, tanto nas questões ambientais, econômicas e sociais. Um dos fatores que impactam negativamente o meio ambiente é o descarte de resíduos, que vem crescendo acima do crescimento populacional. No Brasil, apenas no período de 2010 a 2011, a geração de resíduos cresceu duas vezes mais que a população (ABRELPE, 2011). Um dos fatores que contribuíram para esta desproporção foi o aumento de renda e de consumo das classes mais pobres.

Segundo a Abrelpe (2011) a quantidade de resíduos sólidos urbano no Brasil em 2011 foi de 61,9 milhões de toneladas e que, infelizmente, ainda 23,3 milhões de toneladas são destinados de maneira inadequada, em termos ambientais, em lixões e aterros controlados. Para minimizar este impacto ambiental fazem-se necessárias medidas severas de controle e gerenciamento desses resíduos.

Segundo a norma NBR 10.004, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), os resíduos sólidos são os resíduos nos estados sólido e semi sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e aqueles gerados pela natureza, como folhas, galhos, terra, areia, que são retirados das ruas e logradouros pela operação de varrição e enviados para os locais de destinação ou tratamento.

A grande preocupação é sobre o que fazer com essa grande geração de resíduos e como tratar todo esse material. Além disso, é extremamente fundamental para a sustentabilidade do planeta o estímulo de reaproveitamento de resíduos e reciclagem de materiais e produtos para reduzir os impactos ambientais.

Estas questões ambientais vêm sendo tratadas pelos órgãos públicos governamentais cada vez com um maior rigor através de medidas regulatórias como: decretos, leis municipais, estaduais e federais. Além, do aumento da cobrança pela própria sociedade por produtos ecologicamente corretos.

Esse gerenciamento dos resíduos sólidos e a reciclagem de materiais e produtos, nos quais estão inclusos os poliuretanos, tornou-se um desafio para a sociedade, empresas e órgãos governamentais.

O poliuretano (PU) é um polímero que tem sido explorado de modo crescente nos últimos 40 anos devido a sua versatilidade com aplicação em diversos segmentos e pode ser apresentado em diferentes formas, como: espumas flexíveis, espumas rígidas, elastômeros, adesivos, selantes, tintas e revestimentos (MILLES, 1975).

No período de 2000 a 2010 a demanda mundial de poliuretano cresceu 70,4% devido as suas características, aplicações e o contínuo investimento em novos produtos (VILAR, 2002). Além disso, seu processo de fabricação e sua estrutura são muito versáteis, já que podem se apresentar tanto na forma de um termoplástico, termo fixo, elastômero ou fibra, na forma expandida ou não, gerando ampla variedade de aplicações comerciais e industriais.

A estimativa do volume de resíduos de poliuretano gerados no Brasil em 2012, segundo a associação brasileira de empresas de componentes para couro, calçados e artefato (ASSINTECAL) foi de 35.275 mil toneladas. Estes resíduos normalmente são queimados indiscriminadamente ou descartados em aterros sanitários e/ou industriais, onde podem levar alguns anos para se decompor.

Tal como outros polímeros, muitos produtos de poliuretano podem ser reciclados, removidos do fluxo de resíduos e recuperar o valor inerente do material.



## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve por finalidade dois objetivos:

- 1) Revisar os principais trabalhos da literatura referentes às metodologias e processos de fabricação de poliuretanos e a sua reciclagem.
- 2) Avaliar a viabilidade econômica de um processo de reciclagem de poliuretanos e o seu impacto ambiental, através da apreciação dos preços das matérias primas contidas nos resíduos de PU, custos e economias referentes ao método de reciclagem incluindo o custo do gerenciamento (transporte, tratamento e disposição final) destes resíduos.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 OS POLIURETANOS

##### 3.1.1 DEFINIÇÃO

Polímeros são macromoléculas formadas a partir de estruturas menores denominadas monômeros e são formados por reações químicas de polimerização. Possuem elevado peso molecular e apresentam grande utilidade devido à variedade de estruturas possíveis. (DE ARAUJO, 2010).

Dentre os polímeros há um grupo denominado poliuretanos (PU), que nos últimos 40 anos vêm sendo cada vez mais explorados (MILLES, 1975). O Poliuretano é produzido pela reação de poliadição de isocianatos (no mínimo bifuncional). Variando-se as proporções e a estrutura dos monômeros utilizados, são observadas características diferentes para os poliuretanos obtidos (BLASS, 1988).

A reação de adição ocorre no grupo (NCO), formando ácidos ésteres carbâmicos, denominados uretanos, conforme figura 1.

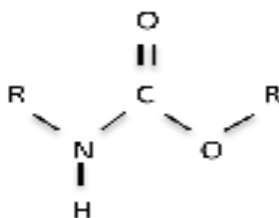


Figura 1. Grupo uretano.  
Fonte: (VILAR, 2002)

### 3.1.2 HISTÓRICO

Apesar da tecnologia do poliuretano ser recente, a química do uretano data de 1849, quando Wurtz e Hoffmann divulgaram reações envolvendo um isocianato e um composto hidroxílico, figura 2.

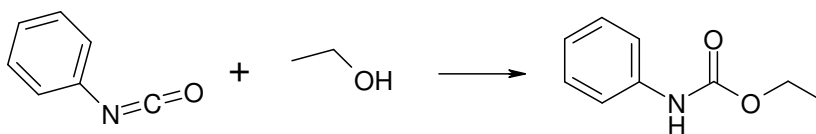


Figura 2. Grupo uretano formado pela reação de isocianato + álcool, desenvolvido por Wurtz e Hoffaman em 1849.

Em 1937, Otto Bayer e seus colaboradores foram os pioneiros em explorar o uso comercial dos isocianatos e no desenvolvimento de polímeros a base de poliésteres na Alemanha (RIBEIRO, 2010).

Como o desenvolvimento limitado em função da segunda guerra mundial, surgiram faltas de alguns materiais de borracha. Como alternativa o poliuretano começou a ganhar espaço através de desenvolvimentos de vários produtos à base de uretano para aplicações como espumas, revestimentos, adesivos e fibras (ABIQUIM).

Em 1951, houve o desenvolvimento comercial dos PU's em espumas flexíveis utilizando polióis poliésteres. Em 1958, as formulações passaram a utilizar poliol poliéter com catalisadores à base de estanho e aminas terciárias, e silicones especiais como estabilizadores para a fabricação das espumas (VILAR 2002).

Em 1959, inicia um novo processo produtivo para a fabricação de espuma flexível, na Alemanha. Esta nova técnica conhecida como "one shot" dispensa o uso de prepolímeros formados pela reação prévia de isocianato e poliol, facilitando a produção em grande volume. Na década de 1960, os poliuretanos começam a ser utilizados na indústria automotiva como termoplásticos semi rígidos na composição de painéis e portas. No ano seguinte, inicia no Brasil a produção espumas flexíveis na região sudeste. Os equipamentos vieram da Europa e dependiam de matérias-primas importadas para o seu funcionamento (ABIQUIM).

Em 1964, surgiram as espumas de alta resiliência, curadas a frio, utilizando uma mistura de TDI e MDI polimérico que reagia com polióis poliéteres de alta reatividade terminados com hidroxilas primárias (VILAR, 2002)

A partir dos anos 70, inicia um novo processo de moldagem através de injeção seguido de uma reação foi chamada de RIM (Reaction Injection Molding). Peças grandes, tais como painéis de automóveis podem ser moldadas desta forma. O processo RIM expandiu no Brasil um grande número de fábricas utilizando o processo descontínuo (caixa com caçamba e misturador) para a fabricação de espumas semi flexíveis e semi rígidas para fornecimento de componentes para a indústria automotiva. O atrativo desse processo era um investimento muito menor, tanto em equipamentos e matérias primas, como a utilização e produção local de poliol e TDI (RIBEIRO, 2010).

Em 1987, foi assinado o protocolo de Montreal o qual finda de modo gradativo o uso de clorofluorcarbono (CFC) e prevê a sua substituição por outros gases que não agridam a camada de ozônio. O Brasil aderiu ao Protocolo de Montreal em 1990 com o compromisso de extinguir o CFC até 2010. Na década de 90, além dos CFC's, os compostos orgânicos voláteis (VOC's) também foram alvo de pesquisas para a sua substituição (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE).

O crescimento da produção e do consumo tem sido tão relevante que só nos Estado Unidos a produção saiu de 0,5 milhões de toneladas em 1970 para mais de 4 milhões em 2010, contribuindo para o volume global ultrapassar 16 milhões de toneladas/ano. Este crescimento deve-se as constantes pesquisas e desenvolvimentos nesse campo, possibilitando a criação de novos produtos e processos para diversas aplicações (VILAR 2002).

### 3.1.3 MERCADO MUNDIAL

Os PU's ocupam a sexta posição, com cerca de 5% do mercado dos plásticos mais vendidos no mundo, sendo um dos produtos mais versáteis empregados pela indústria. Os maiores centros consumidores são América do Norte, Europa e o Continente Asiático. As economias asiáticas, principalmente a China, tem sido a grande contribuinte para o aumento no consumo dos PU's. A distribuição percentual por região é apresentado na tabela 1, assim como a distribuição por produto e aplicação na tabela 2.

Tabela 1. Demanda mundial de PU por região e por produto (1000 t)

<b>Região</b>	<b>2000</b>	<b>2005</b>	<b>2010</b>
América do Norte	2.946	3.745	4.114
América do Sul	475	470	568
Oriente Médio & África	491	796	1.175
Ásia Pacífico	1.143	1.932	2.300
China	1.679	2.910	4.300
Europa Ocidental	2.831	3.295	3.626
Europa Oriental	356	602	825
<b>Total</b>	<b>9.923</b>	<b>13.752</b>	<b>16.907</b>

Fonte: <http://www.poliuretanos.com.br>. Acesso em 19.07.2012.

Tabela 2. Mercado mundial de PU (%) em 2001 e 2010

<b>Produto / Aplicação</b>	<b>2001</b>	<b>2010</b>
Colchões & Estofados	32	26
Calçados	6	6
Elastômeros & RIM	6	7
Espumas Moldadas	15	17
Revestimentos, Adesivos & Selantes.	18	19
Construção	17	20
Equipamentos (isolamento térmico)	6	5

Fonte: [http:// www.poliuretanos.com.br](http://www.poliuretanos.com.br). Acesso em 19.07.2012.

Os poliuretanos podem ser sólidos ou expandidos, flexíveis, semirrígidos ou rígidos. A distribuição por segmento é apresentado na ilustração 2.

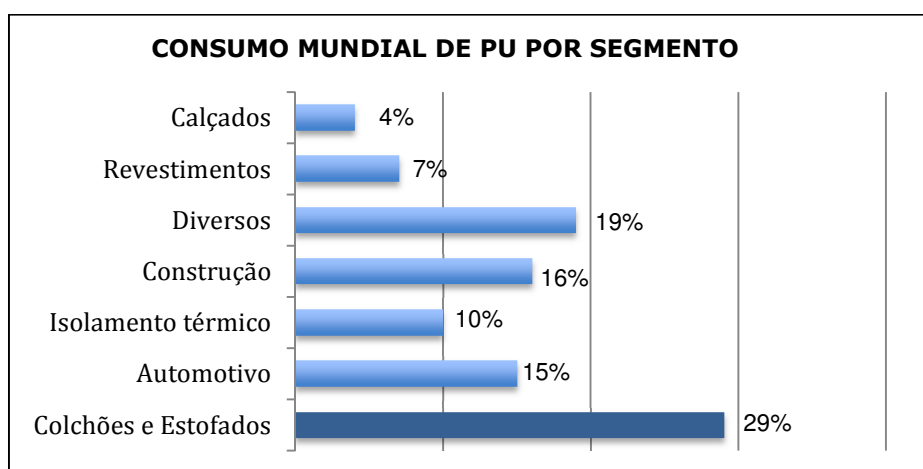


Ilustração 2. Consumo mundial de poliuretano por segmento.

Fonte: (VILAR, 2002).

### 3.1.4 MERCADO NA AMÉRICA LATINA

Na América Latina o segmento de colchões e estofados tem uma representatividade muito significativa chegando a 57% conforme ilustração 3. Em 2008 o volume consumido foi em torno de 723 mil toneladas, de acordo com a tabela 3 (VILAR, 2002).

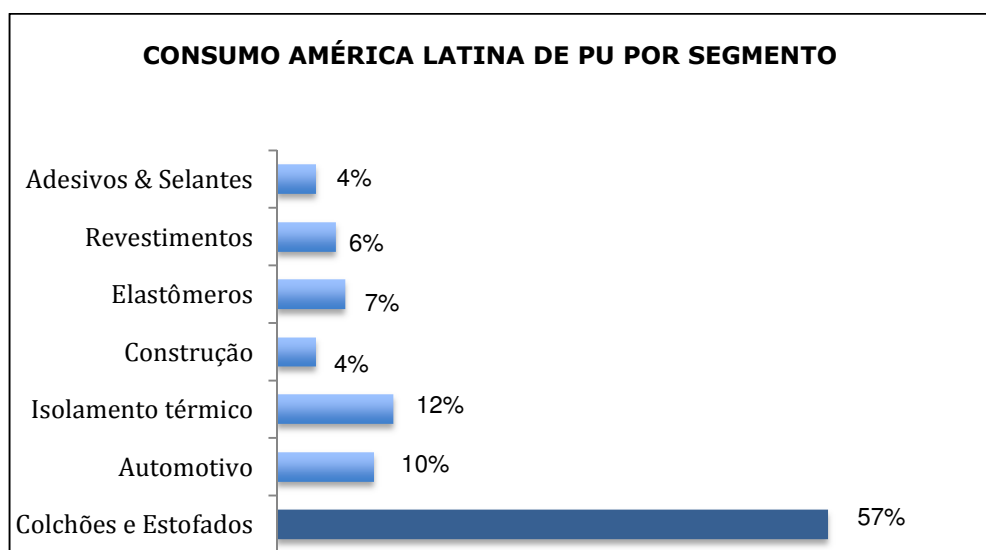


Ilustração 3. Consumo América Latina de poliuretano por segmento  
Fonte: (VILAR, 2002).

Tabela 3. Produção de PU's na América Latina (1000 t)

Produto	2008
Espumas Flexíveis em Bloco	418.750
Espuma Flexíveis Moldadas	58.930
Espumas Rígidas	116.770
Tintas, Revestimentos, Adesivos, Selantes e Elastômeros / Solados	128.140
<b>Total</b>	<b>722.590</b>

Fonte: <http://www.poliuretanos.com.br>. Acesso em 18.10.2013.

### 3.1.5 MERCADO BRASILEIRO

O Brasil é o maior consumidor de PU na América Latina, representando 50% do total em 2008, seguido do México com 20%. O consumo no Brasil vem crescendo ao longo do tempo conforme ilustração 4. Entretanto, quando é feita uma comparação do Brasil com países desenvolvidos o consumo per capita é bem inferior. Segundo os dados da ABIQUIM em 2003, os países do NAFTA consomem 5,4 quilos/habitante, a Europa 4,5 quilos/habitante, o Japão 4,1 quilos/habitante e o Brasil com 1,44 quilo/habitante.

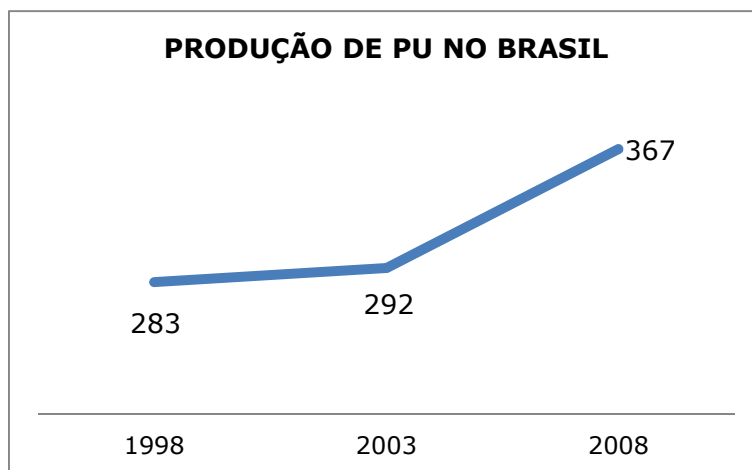


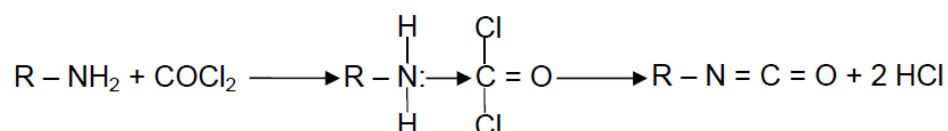
Ilustração 4. Produção de PU no Brasil 1998 – 2008 (1.000 t)  
Fonte: <http://www.poliuretanos.com.br>. Acesso em 23.09.2012



## 3.2 OS ISOCIANATOS

### 3.2.1 HISTÓRICO

Wurtz foi o primeiro a sintetizar isocianatos pela reação de dietilsulfato e cianeto de potássio, em 1848. A primeira síntese de isocianato através da fosgenação de amina foi mencionada por Hentschel em 1884. Embora exista uma variedade de métodos para a síntese de isocianatos a fosgenação de aminas tornou-se o único método de importância industrial. A equação 1 a seguir mostra a reação de obtenção dos isocianatos (BOLSONI, 2008).



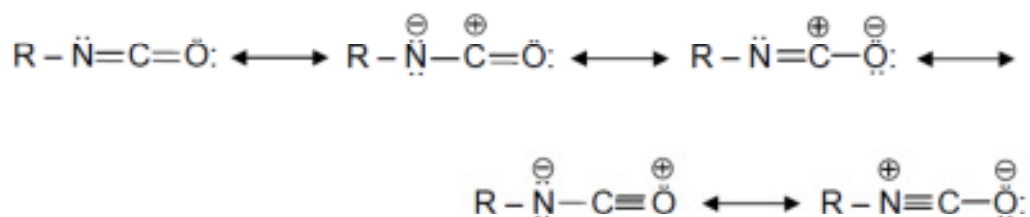
Equação 1. Reação de obtenção dos isocianatos.

### 3.2.2 REAÇÕES QUÍMICAS DOS ISOCIANATOS.

Todos os isocianatos usados comercialmente têm ao menos dois grupos NCO por molécula que reagem com os polióis, água, extensores de cadeia e formadores de ligações cruzadas, formando os PU's.

A densidade de elétrons é maior no átomo de oxigênio, intermediária no nitrogênio e menor no carbono. Nos poliuretanos a maioria das reações dos isocianatos ocorre através da adição à dupla ligação C=N. Um centro nucleofílico contendo um átomo de hidrogênio ativo ataca o carbono eletrofílico e o átomo de hidrogênio ativo é então adicionado ao nitrogênio.

Grupos aceptores de elétrons, ligados ao grupamento NCO, aumentam sua reatividade e os doadores a reduzem, e por isso, os isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos. A ocorrência de impedimento estérico tanto no grupo isocianato, quanto no composto com hidrogênio ativo provocam diminuição na reatividade (Vilar 2002).



Equação 2. Estruturas de ressonância do grupo isocianato.

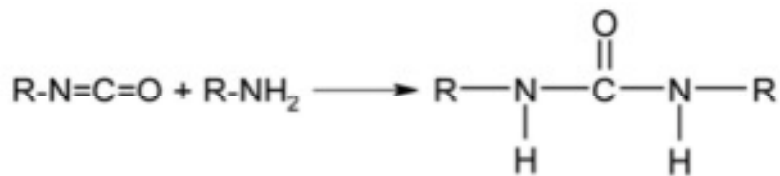
Segundo Vilar (2002), além da reação do isocianato com polióis formando poliuretano, existem reações dos isocianatos formando outros compostos. Os mais utilizados são:

a) Reação do isocianato com água, ocorrendo a liberação de dióxido de carbono. Inicialmente a água reage com isocianato formando ácido carbâmico, que, decompõe-se formando amina primária e CO<sub>2</sub>, conforme equação 3.



(3)

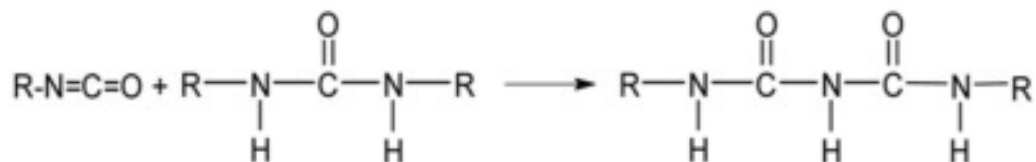
b) O dióxido de carbono liberado provoca a expansão do polímero. A amina primária gerada é bastante reativa com isocianato, formando uréia dissustituídas conforme equação 4.



uréia dissustituída

(4)

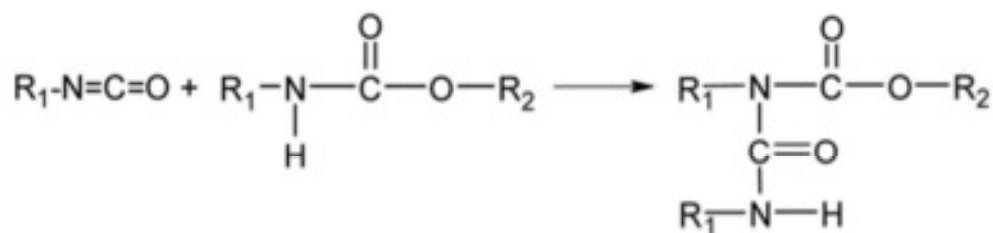
c) As uréias dissustituídas reagem durante a polimerização, formando biuretos conforme equação 5.



biureto

(5)

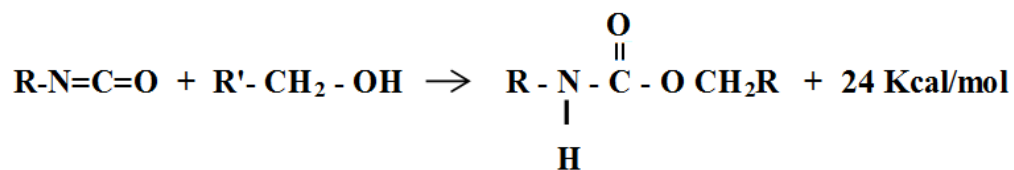
d) O grupo uretana reage com isocianato, formando alofanatos, conforme equação 6.



alofanato

(6)

e) A reação de polimerização entre um álcool e um isocianato formando o PU é exotérmica e libera cerca de 24 kcal/mol de uretano formado, conforme equação 7.



Reação de um isocianato com um álcool formando um uretano (7)

### 3.2.3 PRINCIPAIS TIPOS DE ISOCIANATOS.

Os isocianatos podem ser divididos em dois grandes grupos: aromáticos e alifáticos. Os mais utilizados na fabricação de poliuretanos são os aromáticos. Dentre os aromáticos, o diisocianato de tolueno (TDI) é o mais utilizado e se apresenta nas formas dos isômeros 2,4-toluenodiisocianato e 2,6-toluenodiisocianato, conforme figura 3. Nas espumas flexíveis estes isômeros estão na proporção 80:20, chamado de TDI 80/20.

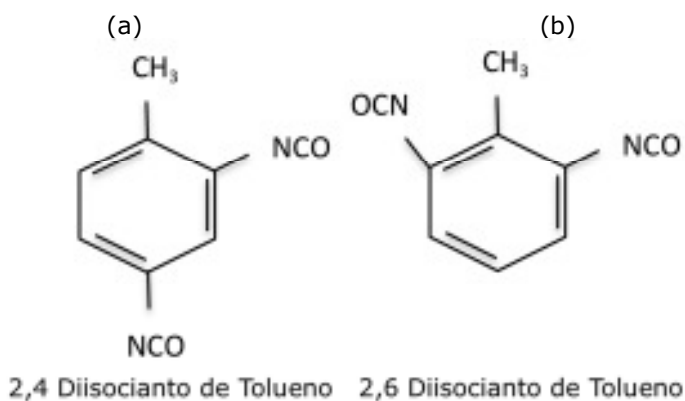


Figura 3. Estrutura química dos isômeros do diisocianato de tolueno.  
Fonte: (BOLSONI, 2008).

Para a produção de espumas rígidas o isocianato mais utilizado é o diisocianato de 4, 4' difenilmetano (MDI). A Figura 4 mostra a estrutura do MDI.

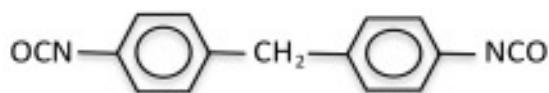


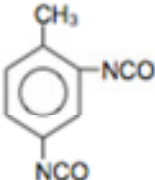
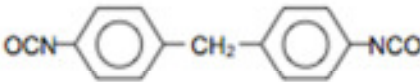
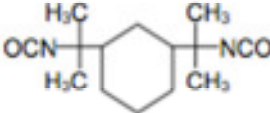
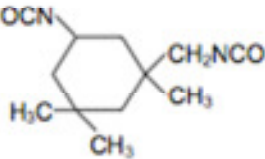
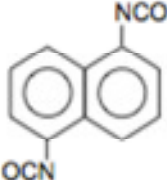
Figura 4. Estrutura do diisocianato de 4,4' difenilmetano.  
Fonte: (BOLSONI, 2008).

Além dos isocianatos aromáticos descritos, são encontrados no mercado os diisocianatos alifáticos sendo que os mais utilizados são: o hexametileno diisocianato (HDI), o isoforona diisocianato (IPDI), o dicitlohexilmetano diisocianato (HMDI) ou MDI hidrogenado, e o meta-tetrametilxileno diisocianato (TMXDI). Outra característica dos isocianatos alifáticos é que são menos reativos do que os aromáticos pois neles não existe o efeito ativador do anel aromático no grupo NCO. (VILLAR 2002).

Há ainda isocianatos especiais com 1,5-naftaleno diisocianato (NDI) usado em elastômeros sólidos e microcelulares de alto desempenho; bitolileno diisocianato (TODI) usado em TPU's com propriedades superiores em altas temperaturas; e pfenileno diisocianato (PPDI) usado PU's com propriedades dinâmicas e termomecânicas superiores (VILAR, 2002).

A tabela 4, apresenta os principais isocianatos comercializados com suas estruturas, pontos de fusão, ebulição e suas respectivas massas moleculares (BOLSONI, 2008).

Tabela 4. Isocianatos comerciais

Composto	Sigla	Estrutura	Peso molecular	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (C./mmHg)
2,4 diisocianato de tolueno	TDI		174	19,5 / 21,5	120/40
Diisocianato de tolueno, 65/35 2,4 – 2,6 isômeros	TDI		174	3,5 / 5,5	120/10
Diisocianato de tolueno, 80/20 2,4 – 2,6 isômeros	TDI		174	11,5 / 13,5	120/10
Diisocianato de 4, 4' difenilmetano	MDI		250	37 / 38	194 / 199/5
Diisocianato 1,6 hexametileno	HDI	$\text{OCN} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NCO}$	168	-	140 / 142/21
Diisocianato meta-tetrametilxileno	TMXDI		244,3	-	179
Diisocianato de isoforona	IPDI		222,3	-60	158
Diisocianato de 1, 5 naftaleno	NDI		210,2	127	183

Fonte: (BOLSONI, 2008, p.8).

### 3.3 OS POLIOIS

#### 3.3.1 DEFINIÇÃO

O termo “poliol” é a abreviação para álcoois polifuncionais. São compostos oligoméricos, di ou polihidroxilados (OERTEL, 1993). Os polióis são compostos que contém grupos hidroxila capazes de reagir com isocianato para formar os poliuretanos.

Os polióis podem ser classificados pela sua massa molar, sua funcionalidade e peso equivalente. Estes fatores vão influenciar as características do poliuretano que será obtido na reação. Através da análise do número de hidroxila (IOH) e do peso molecular (PM) podem-se determinar estes valores (VILAR, 2002).

Vários polióis são utilizados na fabricação de poliuretanos, como os polióis poliéteres, polióis poliésteres, poliol de óleo de mamona, polióis derivados do óleo de soja e polióis hidrocarbonetos.

#### 3.3.2 POLIOIS POLIÉTERES

Os polióis poliéteres são os mais utilizados e são obtidos normalmente pela polimerização dos óxidos de propileno, etileno e butileno. Na tabela 5 apresentam-se as características dos polióis poliéteres para cada tipo de aplicação (VILAR, 2002).

Tabela 5. Propriedades típicas de polióis poliéteres

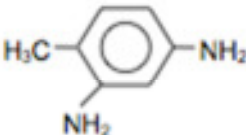
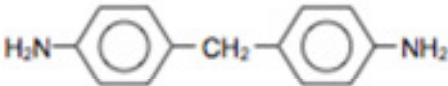
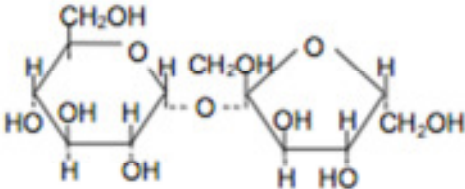
APLICAÇÃO	ESPUMAS FLEXÍVEIS			ESPUMAS RÍGIDAS	
	CONVENCIONAL (1)	CONVENCIONAL (2)	HR		
Composição	Glicerina + óxidos de propileno e etileno	Amina + óxido de propileno e etileno	Trimetilol- propano + óxidos de propileno e etileno	Trimetilol- propano + óxido de propileno	Sacarose + óxido de propileno
PM	3000 ± 200	3750 ± 200	4800 ± 300	440 ± 35	860 ± 60
OH (mg KOH/g)	56 ± 3	60 ± 3	35 ± 2	380 ± 25	380 ± 25
Funcionalidade média	3	4	3	3	5,8
Viscosidade a 25°C (mPa.s)	450 – 550	580 – 720	750 – 900	600 - 700	11000 – 15000
pH	6,5 – 8,0	8,6 – 9,6	6,5 – 8,0	6,0 – 7,5	6,5 – 8,0
Densidade, 25°C (g/cm)	1,01	1	1,02	1,03	1,1

Fonte: (VILAR, 2002).

A tabela 6 a seguir apresenta os principais iniciadores na reação de obtenção dos polióis poliéteres, assim como suas estruturas químicas e funcionalidades.



Tabela 6. Iniciadores de polióis poliéteres

Iniciador	Estrutura química	Funcionalidade
Água	HOH	Dois
Etilenoglicol	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Dois
1,2 – propanodiol	HOCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH	Dois
Glicerina	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \text{ OH} \text{ OH} \end{array}$	Três
Trimetilol propano	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Três
Trietanol amina	N – ( – CH <sub>2</sub> – CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	Três
Pentaeritritol	C – ( – CH <sub>2</sub> OH) <sub>4</sub>	Quatro
Etileno diamina	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Quatro
2,4 tolueno diamina (ou 2,6)		Quatro
4,4' – diamino difetilmetano		Quatro
Dietilenotriamina	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Cinco
Sorbitol	$\begin{array}{ccccccc} & \text{OH} & \text{H} & \text{OH} & \text{H} & & \\ &   &   &   &   & & \\ \text{HOH}_2\text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{CH}_2\text{OH} \\ &   &   &   &   & & \\ & \text{H} & \text{OH} & \text{H} & \text{OH} & & \end{array}$	Seis
Sacarose		Oito

Fonte: (BOLSONI, 2008, p.10).

Como se pode observar na Tabela 6, aminas primárias também podem ser utilizadas como iniciadores. Devido à grande nucleofilicidade do grupo amino, em relação às hidroxilas, é dispensável o uso de catalisador. Os polióis poliéteres possuem a mesma funcionalidade dos iniciadores hidroxilados e aminados utilizados nas reações de polimerização (VILAR, 2002).

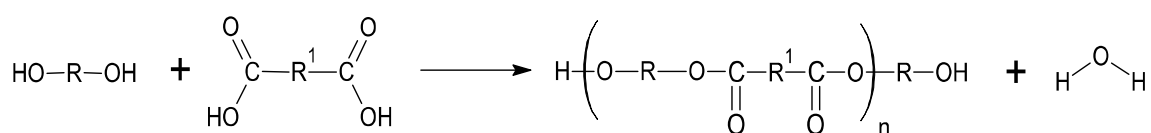
Os dióis com massa molar entre 400 e 4000 e número de hidroxilas de 265 a 28 mgKOH/g são utilizados na fabricação de elastômeros e os trifuncionais com massa molar entre 3000 e 6000 e número de hidroxilas entre 56 a 28 mgKOH/g são utilizados na fabricação de espumas flexíveis.

Polióis com massa molar menor que 1000 e alta funcionalidade produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas e tintas de alta performance (VILAR, 2002).

A natureza química e a funcionalidade dos polióis devem ser escolhidas de acordo com as propriedades finais desejadas para o PU.

### 3.3.3 POLIÓIS POLIÉSTERES

Os polióis poliésteres são fabricados pela reação da policondensação entre um diácido e um diol em excesso, conforme observado na equação 8, e são mais utilizados em aplicações de alta performance (DE ARAUJO, 2010).



Equação 8. Síntese do poliálcool poliéster.

No mercado de PU's, são utilizados quatro tipos principais de poliálcool poliéster: poliálcool poliéster alifáticos (poliadipatos) lineares ou ligeiramente ramificados; poliálcool poliésteres aromáticos de baixo peso molecular, usados em espumas rígidas; policaprolactonas; e poliálcool policarbonatos (VILAR, 2002).

A tabela 7, mostra as propriedades de poliálcool poliésteres que são principalmente obtidos a partir de ácido adípico que proporciona maior flexibilidade assim tendo sua aplicação em espumas flexíveis, solados, TPU's, elastômeros vazados, adesivos e revestimentos macios (VILAR, 2002).

Tabela 7. Propriedades típicas de poliálcool poliésteres

Aplicação	Espuma flexível	Espuma semirígida	Espuma rígida	Solados	Elastômeros	Revestimentos	
						macios	duros
Composição	ácido adípico, dietileno glicol, trimetilol propano	ácido adípico, ácido ftálico, 1,2-propileno glicol, glicerina	ácido adípico, ácido ftálico, ácido oléico, trimetilol propano	ácido adípico, etileno glicol, dietileno glicol	ácido adípico, etileno glicol, 1,4-butano diol	ácido adípico, dietileno glicol	ácido ftálico, ácido maleico, trimetilol propano
PM	2400	1000	930	2000	2000	2750	2450
Nº de OH (mg KOH/g)	57 – 63	205 - 221	350 - 390	52 - 62	52 - 58	38 - 45	250 - 270
Viscosidade a 75°C (mPa.s)	950 – 1100	570 - 750	1300 - 1550	500 – 700	500 - 600	700 - 800	17000 a 150°C
Nº. de acidez (máx.)	1,5	2,8	1	0,4	1	1	4
Densidade a 75°C (g/cm) <sup>3</sup>	1,15	1,15	1,1	1,15	1,17	1,12	1,24

Fonte: (DE ARAUJO, 2010).

Os PU baseados em polióis poliésteres apresentam como vantagens sobre os polióis poliéteres, certas propriedades como resistência estrutural a óleos, solventes e à oxidação, melhores propriedades como resistência à tração, resistência ao rasgamento, resistência ao corte, resistência à abrasão, adesão e estabilidade dimensional (BOLSONI, 2008).

Por outro lado, o grupo éster é mais sensível à hidrólise e à atividade microbiana. Geralmente, a resistência à hidrólise dos polióis poliésteres aumenta com o aumento do comprimento da cadeia flexível (BOLSONI, 2008).

### 3.3.4 POLIOL DE ÓLEO DE MAMONA

Segundo Serves (2007), o óleo de mamona é um óleo vegetal extraído das sementes da planta *Ricinus Communis* que é encontrada em regiões tropicais e subtropicais.

É obtido pela prensagem das sementes, ou por extração com solvente. É constituído, aproximadamente, de 69,8% de triglicerídeos do ácido ricinoleico, 26,7% de diglicerídeos do ácido ricinoleico e 3,5% de monoglicerídeos do ácido ricinoleico. O óleo de mamona puro é utilizado em teores de até 20%, junto com o poliálcool poliéter na fabricação de espumas flexíveis em bloco, e em encapsulamento elétrico eletrônico. Estrutura molecular conforme figura 5 (VILAR, 2002).

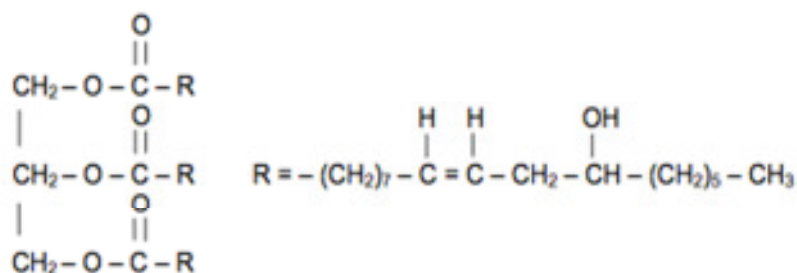


Figura 5. Óleo de Mamona.

### 3.3.5 POLIOL DE ÓLEO SOJA

O óleo de soja é obtido da semente da planta *Glycine máx.* e é constituído, aproximadamente, pela seguinte composição de ácidos graxos saturados: 4% esteárico e 11% palmítico, e de ácidos graxos insaturados: 7% linolênico, 22% oléico e 56% linoleico, conforme figura 6 (MONTEAVARO, 2005).

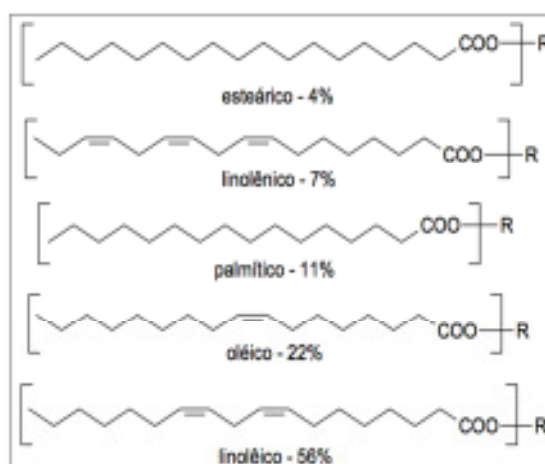


Figura 6. Constituição química do óleo de soja.

Para que os polióis tenham importância industrial na preparação de poliuretanos é usualmente requerido que possuam uma baixa viscosidade e altos teores de hidroxila.

A reação mais empregada para a produção de óleos vegetais hidroxilados é a abertura do anel oxirano de óleos vegetais epoxiados. Este processo ocorre em duas etapas, sendo a primeira a epoxidação das ligações duplas dos óleos vegetais, empregando ácido peracético ou perfômico. A segunda etapa é a abertura, catalisada por ácido, do anel oxirano com metanol, resultando em poliálcool metoxilado (BOLSONI, 2008).

### 3.3.6 POLIÓIS DERIVADOS DE HIDROCARBONETOS

Os PU's feitos com polióis com estrutura hidrocarbônica saturada têm elevada resistência à temperatura e são usados em encapsulamento de componentes eletrônicos na indústria automotiva. Dentre os diversos polióis com estrutura hidrocarbônica podemos citar o polibutadieno líquido com terminação hidroxílica (PBLH), figura 7, que é obtido pela polimerização do butadieno, iniciada pelo peróxido de hidrogênio, utilizando etanol como solvente. A principal vantagem destes polióis é a alta resistência à hidrólise, à ácidos e à bases (VILAR 2002).

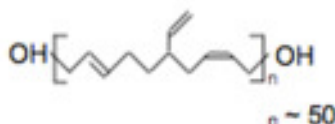


Figura 7. Microestrutura do PBLH.

### 3.4 ADITIVOS

Em geral, o volume de aditivo adicionado na formulação em comparação com os demais componentes representa uma percentagem muito pequena, porém são essenciais para a obtenção das características e propriedades físicas finais desejadas de acordo com cada aplicação dos PU's. A seguir serão abordados os aditivos mais utilizados na indústria como: catalisadores, surfactantes, silicones, retardantes de chamas e agentes de expansão.

#### 3.4.1 EXTENSORES DE CADEIA E RETICULADORES

Os extensores de cadeia ou agentes de cura, e os reticuladores são polióis ou poliaminas de baixo peso molecular utilizados para melhorar as propriedades dos PU's (VILAR, 2002).

Os extensores de cadeia hidroxilados são substâncias bifuncionais como os glicóis e os reticuladores são tri ou polifuncionais e são usados para aumentar a reticulação nas espumas rígidas e semirrígidas (VILAR 2002).

Os extensores de cadeia são utilizados nos poliuretanos flexíveis, elastômeros microcelulares, elastômeros moldados por vazamento, poliuréias, adesivos e revestimentos (VILAR 2002).

### 3.4.2 CATALISADORES

Em sua ausência o grupo isocianato reage lentamente com álcoois, água e ele próprio. Os catalisadores são empregados na fabricação dos PU's celulares (espumas flexíveis, semirrígidas, espumas rígidas e elastômeros microcelulares) e nos PU's sólidos (elastômeros, revestimentos, selantes e adesivos) (VILAR, 2002).

As propriedades finais dos poliuretanos são dependentes de várias reações químicas ao longo da sua cadeia polimérica, entre as principais: uretano, uréia, alofanato, biureto e isocianurato. Por outro lado, estas ligações são dependentes do tipo e concentração do catalisador ou mistura de catalisadores empregados. Devido a isto, os catalisadores exercem influência nas propriedades finais dos poliuretanos em função destas propriedades estarem relacionadas à composição da estrutura macromolecular, que é dependente do encadeamento das matérias-primas (BOLSONI, 2008). Os catalisadores podem ser divididos em:

- Catalisadores de polimerização ou geleificação (aminas terciárias não impedidas estericamente e octoato de estanho);
- Catalisadores de expansão (aminas terciárias não impedidas estericamente e com dois centros ativos);
- Catalisadores de ação retardada (aminas terciárias bloqueadas com ácidos carboxílicos);

Os catalisadores organometálicos de geleificação ou polimerização promovem a reação entre o poliol e o isocianato, formando a ligação poliuretano (MOTTA, 2011).

Os catalisadores de expansão promovem fortemente a ligação entre o isocianato e a água, resultando na formação de uréia e a liberação de gás carbônico, o qual é responsável pela expansão da espuma.

Os catalisadores de ação retardada podem ser tanto de expansão como de geleificação. São utilizados quando a taxa de polimerização é muito grande, diminuindo a viscosidade da mistura reagente de forma a permitir o preenchimento da cavidade do molde, por exemplo. (MOTTA, 2011)

A escolha do catalisador para a manufatura dos PU's é normalmente dirigida para a obtenção de um produto com características adequadas, entre as diversas reações que podem ocorrer durante os processos de fabricação.

### 3.4.3 SURFACTANTES

Os surfactantes são utilizados na fabricação de muitos poliuretanos e são particularmente muito usados na produção de expandidos, com o objetivo de controlar o tamanho das células através da estabilização das bolhas de gás formadas durante a nucleação, além de auxiliar o crescimento da espuma, através da redução das tensões nas paredes finas das células sem que ocorra ruptura. Na fabricação de espumas flexíveis, os surfactantes também ajudam no controle da quantidade de abertura das células e aumentam a possibilidade de controlar o colapso do expandido. (RIBEIRO, 2010).

As primeiras espumas de PU utilizavam um ou mais surfactantes orgânicos, normalmente não iônicos. Os primeiros surfactantes de silicone empregados na fabricação de espumas foram o polidimetilsiloxano (PDMS) e o polifenilmetilsiloxano, utilizados em sistemas flexíveis e semi rígidos.



#### 3.4.4 SILICONES

Os silicones são utilizados particularmente em poliuretanos celulares com o objetivo de diminuir a tensão superficial do sistema para que a espuma se agrupe para dar um efeito estabilizante durante o seu crescimento, evitando desta maneira a coalescência das células e colapso. Os silicones também melhoram a dispersão da água no sistema hidrofóbico polioli/isocianato e ajudam na mistura dos isocianatos e polióis (BOLSONI, 2008).

#### 3.4.5 RETARDANTES DE CHAMA

Os retardantes de chama são utilizados para retardar a ignição, e diminuir a velocidade de queima e formação de fumaça, sendo avaliados em testes conduzidos em pequena escala, sob condições controladas. Os retardantes de chama devem atender exigências, tais como ser compatíveis com a mistura de matérias-primas e aditivos, e não migrar para a superfície dos produtos acabados. Além disso, é recomendado que as propriedades mecânicas dos produtos devem ser afetadas o mínimo possível e, no caso de queima, devem formar pouca fumaça e nenhum produto tóxico. A escolha do tipo de retardante de chama para qualquer PU depende da aplicação, e das normas que governam aquela aplicação (VILAR, 2002).

#### 3.4.6 AGENTES DE EXPANSÃO

Até a década de 80, os agentes de expansão mais utilizados eram os compostos de clorofluorcarbonos (CFC). Com a assinatura do protocolo de Montreal em 1987, as indústrias foram obrigadas a buscar um substituído para os CFC's e a utilização de compostos alternativos e ambientalmente menos agressivos, levando-se em conta a toxicidade, inflamabilidade, impacto ambiental, custo, propriedades físicas e eficiência.

São considerados agentes de expansão os materiais que provocam a expansão do material reduzindo a sua densidade, melhorando as propriedades dielétricas e de isolamento térmico e acústico. (FRISH E VOGT, 1964).

A água em contato com os isocianatos reage e a reação libera gás carbônico, atuando como agente de expansão primário. Além dela, temos os agentes de expansão auxiliares, que são compostos com baixo ponto de ebulição volatilizados pelo calor desprendido durante as reações exotérmicas de formação dos PU's. (VILAR, 2002).

#### 3.4.7 OUTROS

Existem também outros tipos de aditivos utilizados na fabricação de PU's para algumas aplicações específicas, dentre eles: cargas, agentes antienvelhecimento, corantes e pigmentos.

Cargas particuladas ou fibrosas são usadas nos PU's para reduzir custo e aumentar a dureza e estabilidade térmica. Também podem atuar como retardante de chama, diminuir a absorção de água em espumas, e agir como abridores de células (VILAR, 2002).

Os PU's, assim como a maioria dos materiais poliméricos, também são suscetíveis ao envelhecimento e a alteração de suas propriedades físicas ao longo do tempo. Dependendo da aplicação utilizam-se os agentes antienvelhecimento para evitar estas alterações não desejadas como o amarelecimento após exposição à luz, hidrólise de PU's a base de poliéster ou a degradação por radicais livres formados por calor ou radiação ultravioleta.

Os corantes e pigmentos são adicionados no PU's em forma granel ou em pastas, feitas com polióis ou plastificantes. Os pigmentos podem ser inorgânicos ou orgânicos. A aplicação final do produto e o processo de fabricação são os direcionadores para definir qual o tipo de corante e ou pigmentos serão usados no processo. (VILAR, 2002).

## 3.5 RECICLAGEM

### 3.5.1 DEFINIÇÃO

É denominado reciclagem o processo pelo qual um produto ou parte dele, podendo ser até mesmo em forma de resíduos, passa por algum processo o qual o transforma em um novo produto. Desta maneira, materiais que se tornariam lixo, ou que já são lixo, tornam-se matéria prima para novos produtos (PIVA, 2010).

De acordo com o inciso XIV do art. 3 da lei federal nº 12305/2010, criada pelo conselho nacional do meio ambiente (CONAMA), sancionada pelo presidente da república e publicada em 02 de agosto de 2010, a reciclagem é o processo de transformação dos resíduos sólidos que envolvem a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos, observadas as condições e os padrões estabelecidos pelos órgãos competentes do sistema nacional do meio ambiente (SISNAMA) e, se couber, do sistema nacional de vigilância sanitária (SNVS) e do sistema único de atenção à sanidade agropecuária (SUASA).

### 3.5.2 TIPOS DE RECICLAGENS

Existem 04 categorias de reciclagens (primária, secundária, terciária e quaternária) que podem se aplicadas para os resíduos sólidos de poliuretanos, conforme detalhes a seguir:

### 3.5.2.1 RECICLAGEM PRIMÁRIA

Refere-se à reciclagem de resíduos que retornam para a aplicação original, sendo que possuem características e desempenho equivalentes ao polímero virgem (no caso dos PU's) antes de ser processado. A presença de contaminantes no produto reciclado, mistura de resíduos de polímeros e a degradação parcial do material como resultado de processo térmico repetitivo constituem um dos problemas nesse processo (RIBEIRO, 2010).

### 3.5.2.2 RECICLAGEM SECUNDÁRIA OU MECÂNICA

Os materiais de PU são reutilizados na sua forma de polímeros na incorporação e/ou reestruturação de um novo material para um novo fim. Para viabilizar este processo são necessários alguns equipamentos como: moinho e sistema de transporte com esteira. Dependendo do material a ser moído faz-se necessário o uso de lavadora e secadora. O processo, geralmente, é manual e o material obtido pode ser encontrado em forma de grânulo (ZIA *et al.*, 2007).

A reciclagem mecânica pode ser classificada em dois grupos principais: resíduos industriais e pós-consumo. Para resíduos industriais, a moagem e a extrusão são os processos mais empregados. Em alguns casos utiliza-se também o processo de aglutinação. Para os resíduos pós-consumo é necessário um cuidado adicional na etapa de lavagem, para evitar a danificação do moinho devido a possível presença de materiais estranhos ao processo (BOLSONI, 2008).

Dentre os principais processos de reciclar o PU mecanicamente, destaca-se:

- ♦ Aglomeração por prensagem: técnica principalmente utilizada na reutilização de sobras e arestas de materiais não utilizados no processo produtivo. Como por exemplo, a fabricação de espumas flexíveis geradas no processo de laminação de espumas para produção de móveis e colchões.

- ♦ Moldagem por compressão: Caracteriza-se pela moldagem de pedaços de poliuretano sob calor e pressão para produzir partes rígidas como capas para bombas e motores.
- ♦ Micronização: consiste no processo de redução das partículas do material sólido, podendo ser realizado através de moinhos com ar comprimido ou trituração mecânica. A espuma de PU é geralmente utilizada como enchimento em plásticos (ALIMENA, 2009; BOLSONI, 2008)

### 3.5.2.3 RECICLAGEM TERCIÁRIA QUÍMICA

Trata-se da recuperação parcial ou total das propriedades dos componentes químicos nos produtos acabados através de alguns processos químicos como: hidrólise, aminólise, alcoólise, glicólise e hidroglicólise. O material (PU) é submetido à reações químicas e processos de separação visando obter monômeros ou oligômeros (RIBEIRO, 2010).

#### 3.5.2.3.1 – O PROCESSO DE HIDRÓLISE

A hidrólise consiste em uma reação de poliuretano com água à alta temperatura (200°C), produzindo uma mistura de poliol com diaminas como produto final. Para a separação destes componentes, utiliza-se a destilação, de modo a permitir a reutilização do poliol, figura 8. (ALIMENA, 2009).

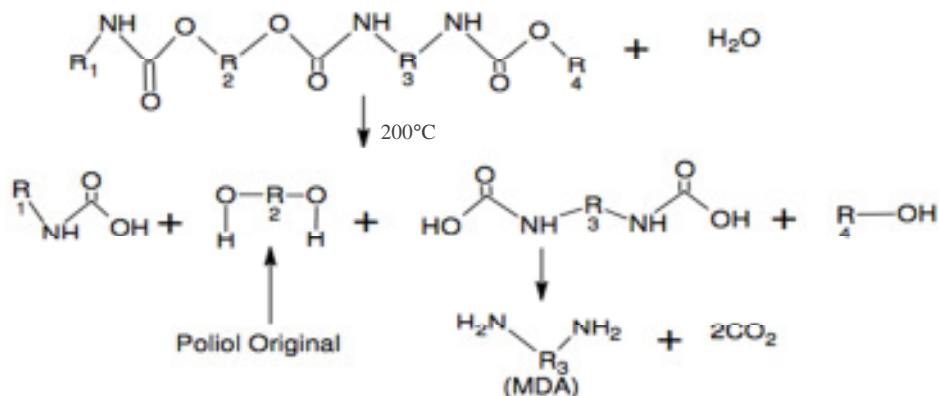


Figura 8. Reação de Hidrólise de um poliuretano, formando poliol original e diaminas como o difenil metilaminas (ALIMENA 2009).

Segundo Zia et al. (2007) esse processo já foi empregado na recuperação de espumas provenientes de assentos automotivos nos Estados Unidos. O poliol produzido foi misturado ao poliol virgem na proporção de 5% para obter a mesma qualidade do produto final.

A desvantagem da hidrólise é alta concentração de aminas presentes no produto final, restringindo as aplicações em que pode ser empregado (ZIA et al., 2007).

#### 3.5.2.3.2 – O PROCESSO DE AMINÓLISE

O processo de aminólise consiste em reagir espuma de poliuretano com aminas sob alta pressão e temperatura. As aminas, geralmente, usadas neste processo são as: dibutilamina, etanolamina e lactâmas ou amidas (MOTTA, 2011).

O resíduo de PU é dissolvido em uma solução de KOH/alcanolamina a 120 ° C. Os três principais produtos obtidos nesta etapa são polióis, aminas aromáticas e os carbamatos. Na segunda etapa o óxido de etileno ou óxido de propeno é usado para reagir com as aminas e os polióis são separados. Estes polióis podem ser usados para um novo processo de espumas, podendo chegar até 100% de reutilização dependendo da aplicação do produto final (MOTTA, 2011).

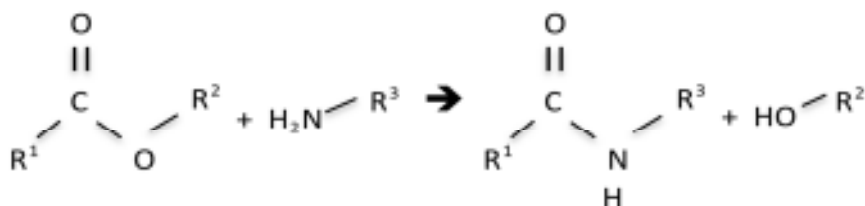


Figura 9. Reação de Aminólise com ésteres

### 3.5.2.3.3 – O PROCESSO DE ALCOÓLISE

Alcoólise é um processo no qual, a espuma de poliuretano reage com o álcool, sob pressão e a uma temperatura elevada em ambiente livre de oxigênio, gerando polióis e produtos uretânicos (ZIA *et al.*, 2007), conforme figura 10.

O primeiro álcool usado no processo de alcoólise foi o metanol. A reação foi realizada de forma semelhante a da hidrólise a alta temperatura e pressão. O resultado esperado era uma separação das aminas da mistura de polioliol e metanol de um modo mais fácil. Entretanto, a separação foi quase tão difícil como o método de hidrólise, porém, adicionalmente, o metanol teve que ser evaporado. Álcoois superiores tais como butanóis foram usados também, mas não tiveram os resultados esperados. Existem grandes números de patentes no que diz respeito a alcoólise, mas nenhum dos processos descritos entrou em aplicação em grande escala. (BEHRENDT e NABER 2009).

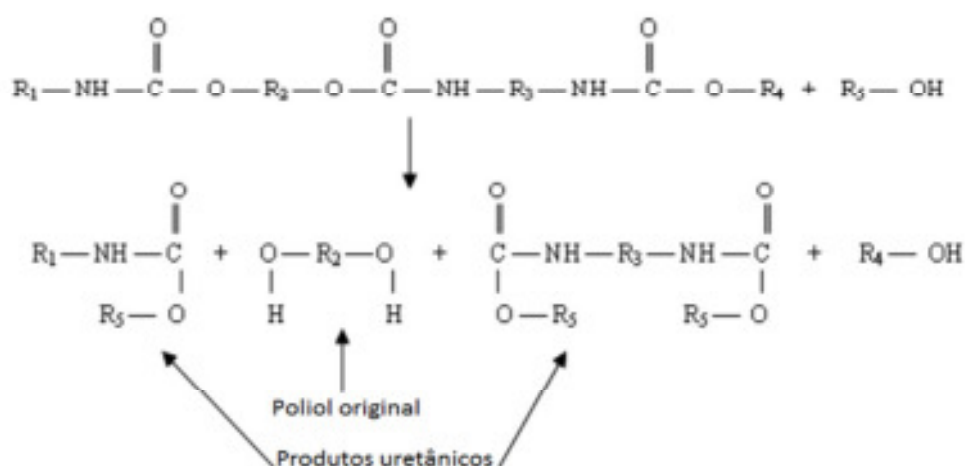


Figura 10. Reações de Alcoólise de PU resultando na formação de produtos uretânicos

#### 3.5.2.3.4 O PROCESSO DE GLICÓLISE

Este método químico é o mais utilizado para reciclagem de PU, principalmente para materiais rígidos e espumas flexíveis. O objetivo é a recuperação de polióis para a produção de um novo material, realizando a despolimerização do material (ZIA *et al.*, 2007).

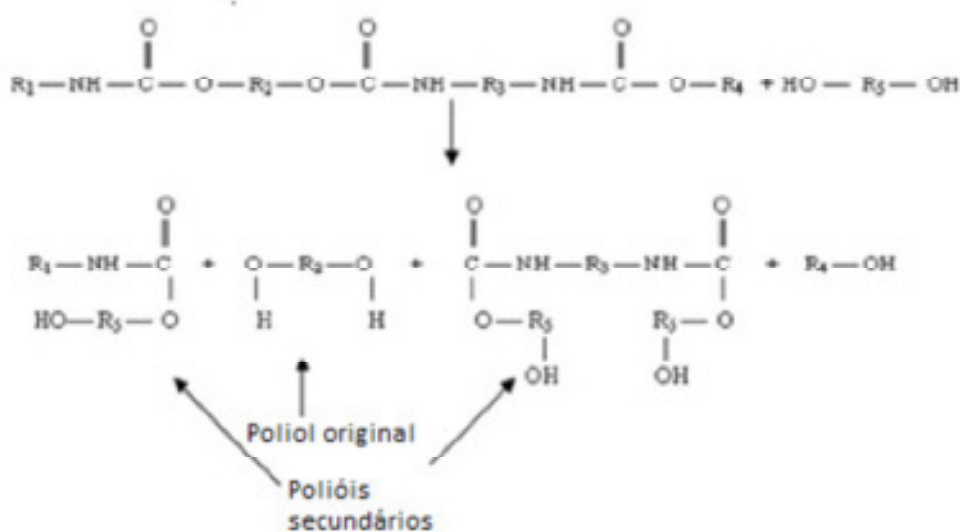


Figura 11. Reações de glicólise do poliuretano



No processo de glicólise os resíduos de PU são misturados com glicol, com a adição ou não de um catalisador, a uma temperatura usada no processo entre 200°C e 270°C, em um período de 3 a 10 horas, figura 12. Os catalisadores não reduzem significativamente os tempos de reação (ZIA *et al.*, 2007).

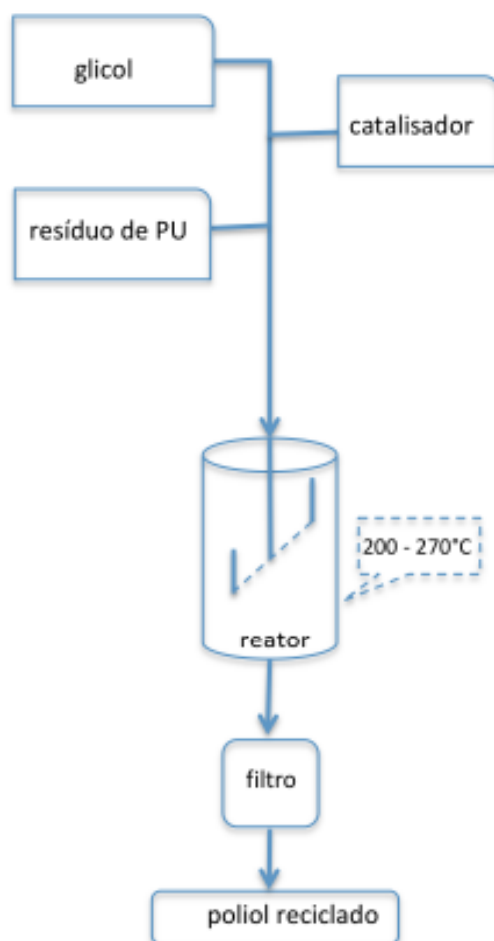


Figura 12. Processo de glicólise para reciclagem de espuma PU (ZIA *et al.*, 2007).

Polióis recuperados por glicólise foram utilizados para a produção de espumas rígidas e flexíveis de poliuretano. As espumas rígidas que tiveram a adição de 40% de poliol recuperado através da glicólise apresentaram uma condutividade térmica igual ou menor com aquelas preparadas apenas com poliol virgem (BOLSONI, 2008).

Nas espumas flexíveis a adição de polioli recuperado ficou limitada em 20% para manter as mesmas características do produto final quando usado com polioli apenas virgem. O glicóis utilizados nesta experiência foram o etileno glicol e o dietileno glicol, sem adição de catalisadores, para possibilitar redução de energia e custos. O produto obtido apresentou número de hidroxilas na faixa de 300-450 mgKOH/g (BOLSONI, 2008).

#### 3.5.2.3.5 – O PROCESSO DE HIDROGLICÓLISE

A hidroglicólise consiste em adicionar água a um processo convencional de glicólise a 200°C e utilizar hidróxido de lítio como catalisador (ZIA *et al.*, 2007). Apesar de o conceito ser muito próximo da glicólise, o produto final obtido é mais caro em função do processo de purificação ser mais complicado. Entretanto, possui a vantagem de conseguir processar resíduos de PU contaminados com sujeira. O polioli recuperado pode ser utilizado em substituição de até 50% do polioli virgem na produção de espumas flexíveis de PU. O solvente utilizado na extração do polioli puro da mistura final é um hexadecano ou hidrocarbonetos de ponto de ebulição similar (MOTTA, 2011; ZIA *et al.*, 2007).

#### 3.5.2.4 RECICLAGEM QUARTENÁRIA OU ENERGÉTICA

Trata-se da conversão em energia através da incineração controlada de resíduos. É geralmente empregada quando nenhum outro processo de reciclagem é viável. A combustão deve ocorrer em plantas com filtros adequados para não causar impactos ambientais com emissão de poluentes (RIBEIRO, 2010).

Os poliuretanos podem ter um valor de energia recuperável igual ou muito próximo ao carvão e menor do que o óleo combustível. Resíduos com estas características podem reduzir a dependência de combustíveis fósseis, contribuindo desta forma com a redução de consumo de recursos naturais (ZIA *et al.*, 2007).

## 4. GERENCIAMENTO DOS RESÍDUOS

### 4.1 IMPACTO AMBIENTAL

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a norma técnica NBR ISO 14001:2004 publicada em 31.08.2004 define impacto ambiental como: "Qualquer modificação do meio ambiente, adversa ou benéfica, que resulte, no todo ou em parte, dos aspectos ambientais da organização".

O termo organização citada pela norma NBR ISO 14001:2004 é definido como: "Empresa, firma, empreendimento, autoridade ou instituição, ou parte ou uma combinação desses, incorporada ou não, pública ou privada, que tenha funções e administração próprias".

Meio ambiente é definido pela NBR ISO 14001:2004 como: "circunvizinhança em que uma organização opera, incluindo-se ar, água, solo, recursos naturais, flora, fauna, seres humanos e suas interrelações".

Segundo a NBR ISO 14001:2004 o termo aspecto ambiental é definido como: "elemento das atividades ou produtos ou serviços de uma organização que pode interagir com o meio ambiente. Um aspecto ambiental significativo é aquele que tem ou pode ter um impacto ambiental".

Segundo o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) em sua resolução n.º 001/86, Artigo 1º, define impacto ambiental como:

"Qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam: a saúde, a segurança e o bem-estar da população, as atividades sociais e econômicas, a biota, as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos ambientais."

A atividade industrial inevitavelmente gera resíduos que causam algum impacto ambiental.

De acordo com Nakaya (2005) os resíduos geram impactos ambientais, podendo ser menos ou mais graves dependendo da classificação do material disposto e a maneira como é tratado e descartado. Os três maiores impactos ambientais causados pela geração de resíduos são:

- a) Redução da vida útil de aterros;
- b) Aumento no consumo de recursos primários existentes na natureza;
- c) Contribuição para o aumento da poluição do solo, água e ar;

## 4.2 RESÍDUOS

### 4.2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

Os resíduos gerados pela indústria química podem ser líquidos, gasosos e sólidos. O presente estudo visou diminuir o impacto de resíduos sólidos gerados pela produção e processamento de PU.

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a norma técnica NBR 10004:2004 publicada em 31.05.2004 define resíduos sólido como:

*"Resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível".*

De acordo a Política Nacional de Resíduos Sólidos no inciso XIV do art. 3 da lei federal nº 12305/2010, criada pelo conselho nacional do meio ambiente (CONAMA), sancionada pelo presidente da república e publicada em 02 de agosto de 2010 define resíduos sólido como:

*"Material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível."*

A mesma política define rejeitos como:

*"Resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada".*

#### 4.2.2 EVOLUÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

A história dos resíduos, tanto na sua geração como na sua administração e destino, reflete a história da humanidade.

Se nas sociedades primitivas tem valor histórico como as "lascas de pedra resultantes da fabricação de machados" , foi na sociedade medieval, configurada pela formação dos centros urbanos e pelo desconhecimento e ausência de planejamento para o descarte do lixo, que resultou na dizimação de 1/3 da população europeia em consequência da Peste bubônica (Veloso, 2007). Esta refletindo as péssimas condições sanitárias que o descarte inadequado promovia.

Segundo Veloso (2007), o problema do descarte dos resíduos sólidos se intensificou com a revolução industrial. Pois, se por um lado houve desenvolvimento no âmbito tecnológico, por outro lado gerou uma maior produção de resíduos. Novamente o desconhecimento (a falsa ideia do meio ambiente como fonte inesgotável na assimilação deste descarte) e o descaso (visando o lucro como único fim) resultaram nos acidentes ambientais vivenciados nas décadas seguintes.

No século XX, o início de eventos e conferências para discutir a relação do homem com o meio ambiente vislumbra uma preocupação que faz parte da nossa realidade atual.

Iniciando com o “Clube de Roma em 1968, seguido pela Conferência das Nações Unidas em Estocolmo em 1972” (Veloso, 2007) começa a surgir, com abrangência mundial, leis e diretrizes com a preocupação ambiental.

A contínua conscientização e estudos a respeito da relação homem, meio ambiente, indústria e economia tem mais um marco na Rio 92 também conhecida como cúpula da Terra.

Apesar dos vários encontros mundiais, medidas, normas e leis que vem sendo adotadas ainda temos uma situação muito longe de ser considerada adequada. Segundo a ABRELPE (2011), cerca de 80 mil toneladas diárias de resíduos sólidos urbanos no Brasil em 2011 tiveram uma destinação inadequada, sendo encaminhadas para lixões ou aterros controlados que não possuem o conjunto de sistemas e medidas necessários para proteção do meio ambiente contra danos e degradações. Esta irregularidade está presente em todos os estados brasileiros mesmo com determinações legais.

Em 2011 a quantidade de resíduos sólidos disposta diariamente no Brasil já era superior a mais de 177 mil toneladas, sendo que destes 58,1% foram destinados para aterros sanitários e 24,2% para aterro controlado, conforme ilustração 5.

### Quantidade de Resíduos Sólidos (t/dia)



Ilustração 5. Destinação Final de Resíduos Sólidos Urbano (t/dia).  
Fonte: Tabela extraída da ABRELPE - PANORAMA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS NO Brasil – 2010 e 2011.

#### 4.2.3. RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS.

Segundo Calijúri e Cunha (2011), os resíduos sólidos industriais são aqueles resultantes dos processos industriais e muito bem definidos uns dos outros e possuem uma composição usualmente bem definidas.

Cada etapa do processo industrial pode segregar o seu próprio resíduo de modo a facilitar a correta disposição e reciclagem dos resíduos gerados no processo industrial, diferenciando-se positivamente do processo de reciclagem residencial. Entretanto, se os resíduos industriais forem dispostos inadequadamente, principalmente os classificados como perigosos, o meio ambiente é agredido devido estes resíduos terem em sua composição produtos químicos e/ou metais e/ou solventes químicos que ameaçam os ciclos naturais onde são despejados (Pinto, 2011).

#### 4.2.3.1 RESÍDUOS DE POLIURETANOS

Segundo a associação brasileira de empresas de componentes para couro, calçados e artefato (ASSINTECAL) o Brasil produz, em média, anualmente, em torno de 335 mil toneladas de poliuretano. Em 2012, a estimativa foi de 441 mil toneladas produzidas, representando uma evolução média de 4,7% ao ano.

O percentual médio de resíduos de poliuretano gerado é de 8%, conforme ilustração 6, o que resultou em 26.778 toneladas em 2006. Para 2012 a projeção estimada foi de 35.275 toneladas de resíduos.

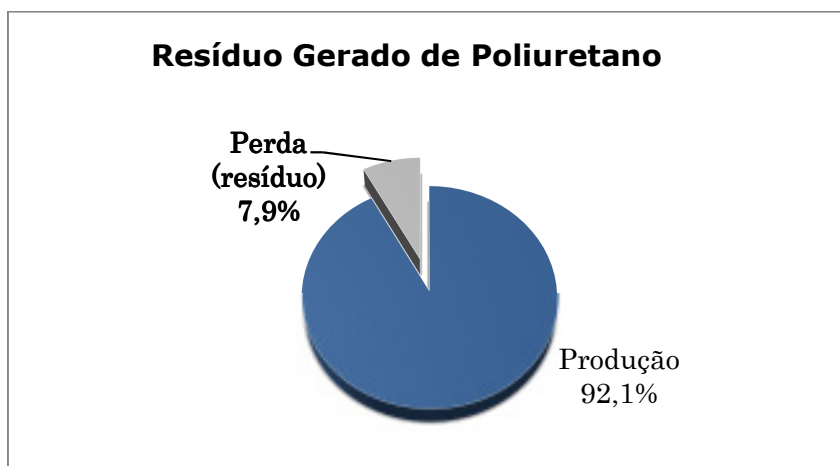


Ilustração 6. Consumo médio anual de poliuretano  
Fonte: <http://www.3.assintecal.org.br>. Acesso em: 02.01.2012

Apesar da preocupação das empresas em diminuir os resíduos de poliuretano, é inevitável a geração deles, na ordem de 3% a 5% para os processos mais eficientes, e de 5% a 15% em processos menos automatizados.



#### 4.2.3.2 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRAIS.

Segundo a norma técnica NBR 10004:2004, os resíduos são classificados de acordo com as matérias primas, insumos, processos ou atividades que lhes deu origem e de seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. Os resíduos são classificados em:

Resíduos Classe I – Perigosos: resíduos sólidos ou mistura de resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseado ou disposto de forma inadequada.

Resíduos Classe II - A (Não Inertes) ou B (Inertes): resíduos sólidos ou misturas de resíduos que não se enquadram na Classe I – perigosos. Estes resíduos podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

#### 4.3. TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO FINAL DOS RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRAIS.

Os tratamentos são necessários para que os resíduos possam ser reutilizados ou dispostos em condições ambientalmente mais seguras e aceitáveis. A escolha do melhor método vai depender das características e composições destes resíduos a serem tratados. Segundo Simião (2011) existem várias técnicas de tratamentos, podendo ser: químicas, físicas, biológicas e/ou térmicas.

A decisão para escolher qual o tratamento a ser adotado para tratar os resíduos sólidos devem contemplar: custos de implantação, operação e manutenção, capacidade de atender as exigências legais, quantidade e capacidade técnica dos recursos humanos e disponibilidade financeira dos agentes envolvidos e eficiência do método para aquele tipo de resíduo (CALIJURI e CUNHA, 2011).

#### 4.3.1 COPROCESSAMENTO

Técnica que consiste na destruição térmica dos resíduos com a substituição parcial da matéria-prima e/ou do combustível. De modo geral em fornos de clínquer ou fornos de cal (PINTO, 2011); conforme ilustração 7.



Ilustração 7. Foto de um coprocessador de grande porte (empresa ecoprocessa).

Fonte: [http://www.ecoprocessa.com.br/nt\\_html/76.html](http://www.ecoprocessa.com.br/nt_html/76.html)

Os resíduos que não podem ser aplicados nesta tecnologia por questões de segurança são: resíduos domésticos, resíduos de serviço de saúde, resíduos radioativos, substâncias organocloradas, agrotóxicos e explosivos.

Mais detalhes sobre este processo, procedimentos operacionais e critérios para sua utilização são encontrados nas seguintes resoluções do CONAMA:

- ♦ Resolução CONAMA nº 264/1999 - dispõe sobre o licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividade de coprocessamento de resíduos;
- ♦ Resolução CONAMA nº 316/2002 - dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos;

#### 4.3.2 INCINERAÇÃO

Técnica que consiste na destruição térmica dos resíduos sob alta temperatura (800°C a 1200°C) com tempo de residência controlado. Indicado para o tratamento de resíduos com: elevado poder calorífico, alta periculosidade, ou que necessitam de destruição completa e segura (PINTO, 2011); ilustração 8.



Ilustração 8. Foto de um incinerador de grande port. Belford em Roxo, RJ.  
Fonte: <http://www.haztec.com.br/ambiental/>

Este processo gera gases tóxicos, que devem ser tratados. Entretanto permite a redução em volume na ordem de 90% e, em massa, de 70% (CALIJURI e CUNHA, 2011).

Países que dispõem de pouca área para aterros como Japão e Suíça adotam como principal este tipo de tecnologia, mesmo que o processo gere muitos gases e necessite ter um controle e monitoramento eficiente (CALIJURI e CUNHA, 2011).

Segundo Simião (2011), as cinzas originadas no processo devem ter sua composição analisada para que seja definido o método mais adequado para sua disposição final, já que alguns componentes orgânicos possuem metais e estes podem ficar retidos nas cinzas. Mas a destinação final de maior utilização ainda é o aterro industrial.

Segundo a ABRELPE (2010), a incineração é bastante utilizada no Brasil para o tratamento de resíduos sólidos de saúde, com capacidade instalada para tratar 59 mil toneladas por ano.

Os procedimentos operacionais, limites de emissão, critérios de desempenho, controle, tratamento e disposição final de efluentes são regidos pela resolução do CONAMA nº 316/2002 e 386/2006.

#### 4.3.3 APROVEITAMENTO ENERGÉTICO

Técnica que consiste em aproveitar o poder calorífico contido nos resíduos para uso como combustível, de modo que se possa obter energia. O aproveitamento pode ser direto ou indireto. No reaproveitamento direto, os resíduos são utilizados diretamente como fonte de energia. No reaproveitamento indireto os resíduos são convertidos por um processo químico ou biológico em outros materiais para que possam ser empregados como fonte de energia (CALIJURI e CUNHA, 2011); ilustração 9.



Ilustração 9. Central de Tratamento de Resíduos Sólidos  
(BR-040, Km 513, bairro Jardim Filadélfia, MG)  
Fonte: <http://portalpbh.pbh.gov.br/pbh/>

#### 4.3.4 COMPOSTAGEM

Técnica que consiste em tratamento biológico aeróbico que transforma resíduo orgânico em um material estável, rico em húmus e nutrientes (CALIJURI e CUNHA, 2011); ilustração 10.



Ilustração 10. Compostagem de Resíduos Agroindustriais de grande porte Fonte: <http://www.ecocitrus.com.br/cooperativa-usina.htm>

A compostagem é solução muito indicada para atenuar ou eliminar os fatores indesejáveis do lodo de esgoto, já que por meio dela ocorrem as modificações no material primário como: conversão biológica da matéria orgânica putrescível para uma forma estabilizada, destruição de micro-organismos, redução da umidade, remoção de sólidos voláteis e produção de uma substância que possa ser utilizada na agricultura sem restrições.

Detalhes sobre a terminologia de compostagem para resíduos sólidos são regidos pela norma NBR 13.591:1996 da ABNT.

#### 4.3.5 DIGESTÃO ANAERÓBICA

A técnica consiste em um processo de tratamento biológico em que as bactérias anaeróbicas realizam a decomposição dos resíduos orgânicos, permitindo um aproveitamento mais eficaz do metano produzido se comparado a exploração do biogás em aterros. (CALIJURI e CUNHA, 2011).

#### 4.3.6 LANDFARMING

Técnica que utiliza o método de biorremediação na qual os resíduos são distribuídos e misturados à camada reativa do solo, de forma controlada, para que a própria microbiota do solo seja o agente de degradação. (SILVA, 2009) Segundo Silva (2009), as técnicas operacionais envolvem adição de nutrientes, umidificação, aeração e correção do pH do solo.

A biorremediação em lagoas de acumulação tem sido utilizada com frequência pelas indústrias alimentícias, têxteis, papel e papelão, sabões e detergentes, entre outras (PINTO, 2011).

Para que se possa minimizar os riscos de contaminação de lençóis freáticos por lixiviação de poluentes deve-se ter o preparo adequado da área o qual é regido pela norma ABNT NBR ISO 13.894. Esta norma estabelece que o projeto, a construção, a operação e a manutenção da unidade devem ser feitos de maneira a promover a degradação, a transformação e/ou a imobilização de contaminantes da camada reativa do solo (SILVA, 2009).

#### 4.3.7 ARMAZENAMENTO TEMPORÁRIO DE RESÍDUOS PERIGOSOS.

Em situações em que não é possível o tratamento imediato dos resíduos sólidos perigosos os mesmos podem ser armazenados em um outro local desde que respeitado as normas e técnicas para este fim. Os resíduos não perigosos são regidos pela norma ABNT NBR 11174 e os perigosos pela norma ABNT NBR 12235 (PINTO, 2001).

Geralmente, este armazenamento temporário é realizados antes do tratamento de incineração e coprocessamento. O local para armazenamento temporário de resíduos, denominado central de resíduos, deve ser em área ventilada, coberta, com piso impermeabilizado e dotado de sistema de contenção e drenagem. Caso não seja possível o armazenamento em áreas cobertas, os resíduos devem ser armazenados em locais com o piso devidamente impermeabilizado e dotados de sistema de contenção e drenagem. Os recipientes devem ser devidamente recobertos com manta impermeável ou outros sistemas que evitem o contato com a água da chuva (PINTO, 2011).

#### 4.3.8 EVOLUÇÃO E REPRESENTATIVIDADE DAS TECNOLOGIAS DOS RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS.

A tecnologia mais utilizada para tratamento de resíduos sólidos industriais tem sido o aterro industrial conforme tabela 8. As informações sobre inventários de resíduos sólidos industriais e as tecnologias utilizadas foram disponibilizadas por empresas do setor até 2007, conforme relatórios anuais da ABRELPE.

Tabela 8. Quantidade de Resíduos Sólidos Industriais (RSI) tratados x tecnologias Utilizadas

Tecnologias	RSI Tratados							
	2004		2005		2006		2007	
	Quantidade (t/ano)	%	Quantidade (t/ano)	%	Quantidade (t/ano)	%	Quantidade (t/ano)	%
Aterro para Classe II-A	1.733.086	58,81	1.605.381	50,14	2.985.521	66,97	3.655.372	61,42
Aterro para Classe II-B	488.595	16,58	505.793	15,80	342.617	7,69	579.247	9,73
Aterro para Classe I	119.644	4,06	235.466	7,35	170.776	3,83	251.646	4,23
Coprocessamento em Fornos de Cimento	492.000	16,70	690.000	21,55	790.000	17,72	981.000	16,48
Incineração	48.219	1,64	63.630	1,99	64.286	1,44	71.265	1,20
Outros Tratamentos Térmicos	49.496	1,68	74.408	23,24	59.225	1,33	69.314	1,16
Tratamentos Biológicos	5.000	0,17	13.557	4,23	30.683	0,69	315.909	1,48
Outras Tecnologias	10.761	0,36	13.484	4,21	14.584	0,33	17.746	0,30
<b>Total</b>	<b>2.946.801</b>	<b>100,00</b>	<b>3.201.719</b>	<b>100,00</b>	<b>4.457.692</b>	<b>100,00</b>	<b>5.951.499</b>	<b>100,00</b>

Fonte: Tabela extraída da ABRELPE - PANORAMA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS NO BRASIL – 2008, utilizado pesquisas da ABETRE – PricewaterhouseCoopers.



Em 2007 o volume anual de resíduos tratados pela indústria, conforme tabela 8 foi de aproximadamente 6 milhões de toneladas. Considerando o crescimento do Brasil (PIB) nos últimos 05 anos (2008 a 2012), o total estimado de resíduos tratados em 2012 foi de 7 milhões de toneladas. Os resíduos não perigosos representam 74% conforme ilustração 11. Esta classificação foi adotada no trabalho para os resíduos sólidos de poliuretanos.

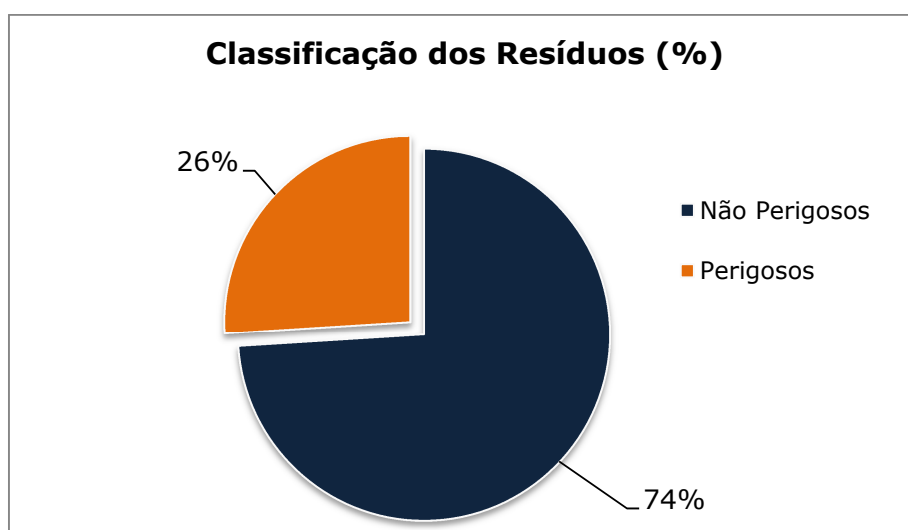


Ilustração 11. Classificação dos resíduos sólidos industriais tratados  
Fonte: Tabela extraída da ABRELPE - PANORAMA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS NO BRASIL - 2008, utilizado pesquisas da ABETRE – PricewaterhouseCoopers.

Foram considerados resíduos perigosos aqueles tratados pelas seguintes tecnologias: aterro classe I, coprocessamento em fornos de cimento (parcial), incineração, outros tratamentos térmicos, tratamentos biológicos e outras tecnologias. (ABRELPE, PANORAMA 2008).

Das quantidades totais anuais de resíduos coprocessados em fornos de cimento, foram excluídas as parcelas correspondentes a pneus, os quais não constituem resíduos perigosos, mas têm esse destino em função de seu elevado poder calorífico (ABRELPE, PANORAMA 2008).

#### 4.4 ATERROS INDUSTRIAIS.

Conforme Simião (2011), os aterros industriais requerem projeto e execução mais sofisticados que os aterros sanitários em função dos resíduos que irão receber, principalmente os perigosos.

A construção do aterro utiliza critérios de engenharia e normas específicas como as normas da ABNT: NBR 8.418, NBR 10.157 e NBR 13.896 de modo a garantir um confinamento seguro dos resíduos sem causar danos ou riscos à saúde pública e à sua segurança. Desta maneira espera-se que seja minimizado os impactos ambientais.

Simião (2011) cita em seu estudo sobre a necessidade de monitoramento constante dos aterros industriais a fim de prevenir a possibilidade de contaminação do solo e das águas subterrâneas. Além disso, deve-se evitar a disposição de resíduos úmidos e pastosos reduzindo desta maneira a quantidade de material lixiviado emitido pelo aterro industrial.

Segundo Pinto (2011) os aterros industriais são classificados nas classes I, II-A ou II-B, de acordo com a periculosidade dos resíduos a serem dispostos.

Aterros classe I: Concebidos para a disposição de resíduos industriais perigosos, resíduos de estação de tratamento de efluentes e galvânicos, borras de retífica e de tintas, cinzas de incineradores, entre outros. As suas características são: ser coberto, possuir o sistema de impermeabilização com argila e dupla geomembrana de PEAD para proteger o solo e os lençóis de água subterrâneos do contato com os resíduos e com o efluente gerado, de modo o sistema de drenagem direcione para o devido tratamento (PINTO, 2011); conforme ilustração 12.



Ilustração 12. Aterro Classe I

Fonte: <http://www.bioter.com.br/aterros.html>

Aterro classe II-A: Concebido para a disposição de resíduos industriais não-perigosos e não-inertes, e resíduos domiciliares. As suas características são: impermeabilização com argila e geomembrana de PEAD, sistema de drenagem e tratamento de efluentes líquidos e gasosos e programa de monitoramento ambiental (PINTO, 2011); conforme ilustração 13.



Ilustração 13. Aterro Classe II

Fonte: <http://www.essencis.com.br>

Aterro classe II-B: Concebido para a disposição de resíduos inertes. As suas características são: dispensa a impermeabilização do solo, possui sistema de drenagem de águas pluviais e programa de monitoramento ambiental (PINTO, 2011).

Outro detalhe importante segundo Pinto (2011) é o controle dos resíduos a serem dispostos, de modo que só seja permitido a disposição de resíduos quimicamente compatíveis para que não haja reação entre eles. Caso isto não seja respeitado pode haver uma geração de calor, fogo ou explosão, produção de fumos e gases tóxicos e inflamáveis, solubilização de substâncias tóxicas e polimerização agressiva. Portanto, deve-se sempre consultar as listagens de compatibilidade publicadas pelos órgãos de controle ambiental ou pelas normas brasileiras de regulamentação.

Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Tratamento Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais (ABRELPE) em 2008 o Brasil já contava com 154 unidades especializadas na disposição e tratamento de resíduos sólidos industriais distribuídas pelas principais áreas industrializadas do país. A distribuição das unidades privadas de tratamento de resíduos sólidos indústrias por tipo de tecnologia usada pode ser observada na ilustração 14.

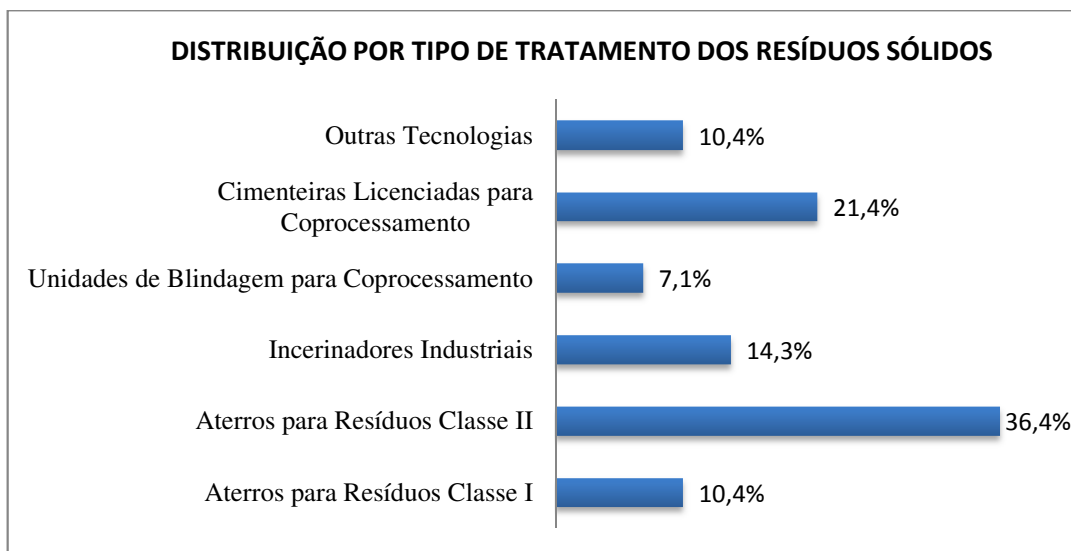


Ilustração 14. Distribuição das unidades privadas de tratamento de resíduos sólidos industriais por tipo de tecnologia médio anual de poliuretano  
Fonte: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2008.pdf>> Acesso em: 04.04.13

## 5. VIABILIDADE ECÔNOMICA DE RECICLAGEM DE POLIURETANOS

A metodologia adotada, para a análise da viabilidade econômica de reciclagem de poliuretanos, teve como proposta realizar uma análise objetiva e comparativa sobre os custos de gerenciamentos (transporte, tratamento e disposição final) dos resíduos sólidos gerados no processo industrial versus os custos ou economias obtidas no processo de reciclagem. O método de reciclagem adotado foi o mais condizente para o tipo de resíduo identificado como o mais representativo em volume e de possuir estudos de viabilidade técnica sobre a sua reciclagem conforme método adotado.

Para poder atingir o objetivo proposto faz-se necessário incluir alguns conceitos e revisões sobre o processo de manufatura e os seus custos envolvidos, conforme a seguir.

### 5.1 DESENHO DE PROCESSO DA MANUFATURA

Segundo a norma da qualidade ISO 9000:2000 qualquer atividade, ou conjunto de atividades, que usa recursos para transformar insumos (entradas) em produtos (saídas) pode ser considerada um processo, conforme figura 13.

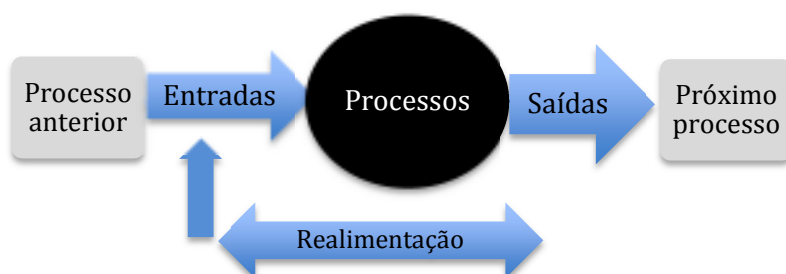


Figura 13. Esquema de um processo conforme a ISO 9000:2000

Vamos adotar o esquema da figura 13 como o processo para manufatura, já que é aonde acontecem os processos de geração de resíduos e de reciclagem.

Para a fabricação de poliuretanos vamos considerar as seguintes definições:

Entradas: são todos os insumos utilizados no processo de produção, como matérias primas.

Processo: é o método utilizado para transformar os insumos de entrada em produto acabado. É neste processo de transformação que ocorrem as perdas, seja durante ou no final da produção já que pode ocorrer do produto acabado ficar fora das especificações transformando-o em refugo quando não é possível algum tipo de retrabalho.

Realimentação: é o processo de reaproveitamento dos resíduos gerados durante ou após o processo produtivo através de reciclagem, retornando o material para o processo de entrada. (ISO 9000:2000).

Processo posterior: pode ser o processo de gerenciamento de descarte de resíduos e/ou o processo que envolve o departamento de logística para armazenagem, estocagem e entrega do produto acabado para distribuidores ou para os clientes finais.

## 5.2 CUSTOS DO PROCESSO DE MANUFATURA

É importante considerar alguns conceitos sobre custos e despesas neste trabalho em função de serem extremamente necessários para o processo industrial com propósito de gerar receitas (recursos consumidos, utilizados ou transformados) (GARRION E NOREEN, 2001).

Segundo Garrison e Noreen (2001) a maioria das companhias industriais dividem os custos de fabricação em três categorias: materiais diretos, mão de obra direta e custos indiretos de fabricação. E os custos não fabris são os relacionados a despesas administrativas e de comercialização ou de vendas.

As despesas relacionadas ao gerenciamento de resíduos estão contempladas nos custos indiretos de fabricação. Porém, para facilitar o entendimento deste trabalho, este custo será classificado como outras despesas de fabricação.

Os principais custos e despesas envolvidas num processo industrial e que se aplicam a produção de poliuretano podem ser representados conforme figura 14.

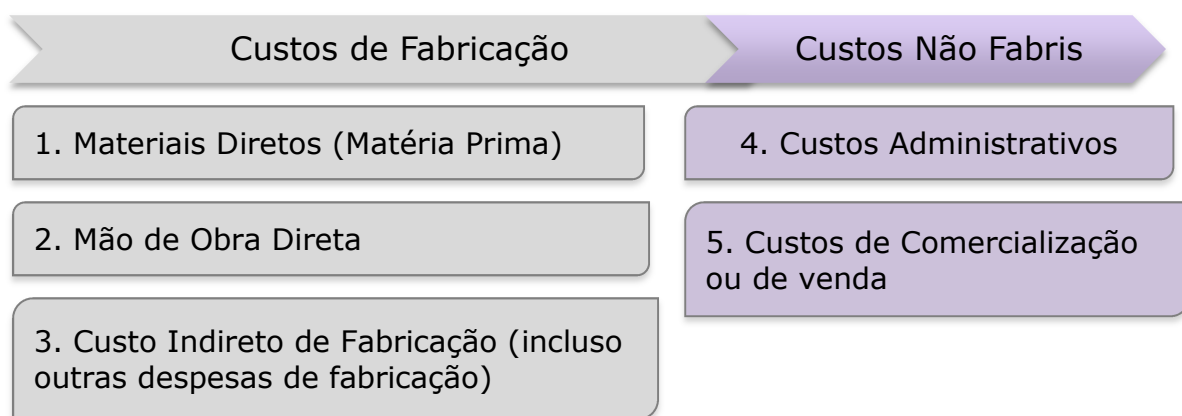


Figura 14. Esquema resumo dos custos do processo de manufatura  
Fonte: Garrion e Noreen, 2001. (esquema adaptado)

Os materiais diretos (matérias primas), dependendo do produto, representam a maior parcela da composição do custo de fabricação. Toda perda (resíduo) gerada no processo produtivo é um desperdício aumentando o custo de produção, além de contribuir com o impacto ambiental quando não reusada ou reciclada.

Empresas que concorrem diretamente em preço, o custo de produção é um fator determinante na composição do preço final do produto. Quanto menor o custo de produzir, menor poderá ser o preço a seus consumidores. Cada valor economizado no custo da operação é acrescido no lucro. (SLACK *et al.*, 2002). Por isso que conceitos e práticas de produção enxuta são cada vez mais frequentes e explorados nos processos produtivos de modo a identificar e reduzir os desperdícios (custos), como perdas (resíduos) por exemplo.

Embora existam os custos que envolvem o consumo de utilidades no processo produtivo como energia, água e vapor não será explorado neste trabalho devido à pouca variação entre os processos de empresas de mesmo segmento.

Para realizar o processo de reciclagem mecânica e/ou química e executar o manuseio e controle dos resíduos gerados no processo foi considerado no trabalho a necessidade de um operador de produção dedicado exclusivamente para realizar estas atividades. Segundo o Instituto de Pesquisa DataFolha (<http://datafolha1.folha.com.br/empregos/levantamentos>), o salário médio de um operador de produção na indústria é de R\$ 1.500,00 com base no mês de abril de 2013. Incluindo os encargos trabalhistas pagos pelo empregador o custo final é em torno de duas vezes o salário base. Portanto, para a empresa o custo mensal desta mão de obra para realizar esta atividade é R\$ 3.000,00.

#### 5.2.1 CUSTOS DAS MATÉRIAS PRIMAS

Para apreciar as matérias primas, é necessário saber quais são as principais consumidas para a fabricação dos poliuretanos. Segundo Vilar (2002), com informação revisada pela internet em 2012 ([www.poliuretanos.com.br](http://www.poliuretanos.com.br)), o consumo mundial em 2010 das principais matérias primas utilizadas na produção dos PU's tem sido consumida conforme tabela 9.



Tabela 9. Consumo mundial dos principais polióis e isocianatos

MATÉRIA PRIMA		COMPOSIÇÃO
POLIOL	1.Poliol Poliéter	43%
	2.Poliol Poliéster	11%
ISOCIANATOS	4.MDI	32%
	5.TDI	14%
ADITIVOS	6.Diversos	(desconsiderado)

Fonte: <http://www.poliuretanos.com.br>. Acesso em: 20 março 2013.

Devido a grande variedade de aditivos com diversas possibilidades de adição e uma gama muito rica de produtos e aplicações não será quantificado o seu consumo e preço, além do que a quantidade adicionada na formulação em alguns casos é pouco representativa.

No Brasil, segundo a ABIQUIM em 2011 e pelo Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior pelo sistema AliceWeb<sup>\*</sup>, o consumo nacional em 2011 por matéria prima é representado conforme a tabela 10. Os dados foram coletados a partir de todos produtores nacionais e tomam como base o consumo aparente nacional (CAN), ou seja, o total de matérias primas produzido mais o total importado menos o total de matérias primas exportado.

Tabela 10. Consumo brasileiro dos principais polióis e isocianatos

MATÉRIA PRIMA		COMPOSIÇÃO
POLIOL	1.Poliol Poliéter	53%
	2.Poliol Poliéster	10%
ISOCIANATOS	3.MDI	13%
	4.TDI	24%
ADITIVOS	5.Diversos	(desconsiderado)

Fonte: ABIQUIM (2011), Guia Anual da Indústria Química Brasileira 2011.

AliceWeb <<http://aliceweb2.mdic.gov.br/index/home>>. Acesso em 23.04.2013

\* AliceWeb (<http://aliceweb2.mdic.gov.br/index/home>) é um sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior via Internet, desenvolvido pelo Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior para facilitar a forma de acesso e disseminação dos dados estatísticos das exportações e importações brasileiras.

Com base no consumo nacional de matérias primas, tabela 8, foi pesquisado o preço destes insumos para obter o preço médio da composição da matéria prima para a produção dos poliuretanos de um modo geral. Conforme mencionado, anteriormente, os poliuretanos são obtidos pela reação de poliadição de um isocianato (di ou poli funcional) com um poliol e aditivos (VILAR, 2002).

A pesquisa de preço foi realizada no site da ICIS-LOR<sup>\*</sup> (<http://www.icis.com/about/price-reports>). ICIS-LOR é o maior fornecedor de informações de mercado petroquímico do mundo; provedora de informações de preços de *commodities* para o mercado (<http://www.icis.com/about-us/>).

Os valores encontrados no site do ICIS-LOR são originalmente disponibilizados da seguinte maneira:

- Mercado americano é mencionado como EUA e são apresentados em centavos de US\$ por libra;
- Mercado europeu são apresentados em euros por tonelada.

Para este trabalho os valores foram convertidos para US\$/t, utilizando a taxa de câmbio com média mensal.

---

\* ICIS-LOR, Independent Commodity Information Services – London Oil Reports

## PREÇO DO POLIÉTER

### *Caracterização do produto*

a) Nome técnico ou científico:

Polieterol, Polioli Poliéter, Polipropileno glicol.

Fonte: <<http://www.poliuretanos.com.br/>>. Acesso em: 23 março 2013

b) Principal Fabricante/importador no Brasil e no Mercosul:

Bayer S/A.

Dow Brasil S/A.

Purcom Química Ltda.

Fonte: Anuário ABIQUIM 2012

c) Código na Nomenclatura Comum do Mercosul (NCM) e descrição:

3907.20.39 – Outros polieterpoliois, em formas primárias.

fonte: <http://www4.receita.fazenda.gov.br/simulador/>. Acesso em 23.03.13

d) Tarifa de importação: alíquota da Tarifa Externa Comum (TEC): 14%

fonte: <<http://www.receita.fazenda.gov.br/Aplicacoes/ATRJO/SimuladorImportacao/default/htm>>. Acesso em 23.03.13

e) Tarifa de importação no Brasil: alíquota atual (se diferente da informada no item anterior): 14%

fonte: <<http://www.receita.fazenda.gov.br/Aplicacoes/ATRJO/SimuladorImportacao/default/htm>>. Acesso em 23.03.13

f) Preço comercial, conforme tabela 11:

Tabela 11. Preço médio do Poliéter

Data da Informação	Média Preço EUA [US\$/t]	Média Preço Europa [US\$/t]
jan/12	2.312,00	2.913,00
fev/12	2.312,00	3.178,00
mar/12	2.753,00	3.267,00
abr/12	2.835,00	3.133,00
mai/12	2.863,00	3.141,00
jun/12	2.863,00	2.786,00
jul/12	2.863,00	2.658,00
ago/12	2.766,00	2.849,00
set/12	2.753,00	2.718,00
out/12	2.753,00	2.671,00
nov/12	2.753,00	3.278,00
dez/12	2.753,00	2.560,00
<b>Média</b>	<b>2.715,00</b>	<b>2.929,00</b>

Fonte: ICIS/LOR <<http://www.icis.com/about/price-reports>> Acesso em 20.03.2013  
Valores apresentados acima sempre sem PIS/COFINS/ICMS/IPI e Taxas de Importação.

## PREÇO DO POLIÉSTER

### *Caracterização do produto*

a) Nome técnico ou científico:

Poliol Poliéster

Fonte: <<http://www.poliuretanos.com.br/>>. Acesso em: 23 março 2013

b) Principal Fabricante/importador no Brasil e no Mercosul:

Coim Brasil LTDA.

Dow Brasil S/A.

BASF S/A.

Fonte: Anuário ABIQUIM 2012

c) Código na Nomenclatura Comum do Mercosul (NCM) e descrição:

3907.99.91 – Outros polieterpoliois, em formas primárias

fonte: <http://www4.receita.fazenda.gov.br/simulador/>. Acesso em 23.03.13

d) Tarifa de importação: alíquota da Tarifa Externa Comum (TEC): 14%

fonte: <<http://www.receita.fazenda.gov.br/Aplicacoes/ATRJO/SimuladorImportacao/default/htm>>. Acesso em 23.03.13

e) Tarifa de importação no Brasil: alíquota atual (se diferente da informada no item anterior): 14%

fonte: <<http://www.receita.fazenda.gov.br/Aplicacoes/ATRJO/SimuladorImportacao/default/htm>>. Acesso em 23.03.13

f) Preço comercial, conforme tabela 12:

Tabela 12. Preço médio do Poliéster

Data da Informação	Média Preço EUA [US\$/t]	Média Preço Europa [US\$/t]
jan/12	1.956,00	2.599,00
fev/12	1.956,00	2.859,00
mar/12	2.417,00	2.942,00
abr/12	2.491,00	2.826,00
mai/12	2.516,00	2.833,00
jun/12	2.516,00	2.545,00
jul/12	2.516,00	2.434,00
ago/12	2.433,00	2.622,00
set/12	2.422,00	2.507,00
out/12	2.422,00	2.464,00
nov/12	2.422,00	3.189,00
dez/12	2.422,00	2.616,00
<b>Média</b>	<b>2.374,00</b>	<b>2.703,00</b>

Fonte: ICIS/LOR <<http://www.icis.com/about/price-reports>> Acesso em 20.03.2013  
Valores apresentados acima sempre sem PIS/COFINS/ICMS/IPI e Taxas de Importação.

## PREÇO DO MDI

### *Caracterização do produto*

a) Nome técnico ou científico:

4,4 Diisocianato de difenilmetano (4,4 MMDI) e/ou 2,4 Diisocianato de difenilmetano (2,4 MMDI)

Fonte: <<http://www.poliuretanos.com.br/>>. Acesso em: 23 março 2013

b) Principal Fabricante/importador no Brasil e no Mercosul:

Bayer S/A

Fonte: Anuário ABIQUIM 2012

c) Código na Nomenclatura Comum do Mercosul (NCM) e descrição:

2929.10.10 - Diisocianato de difenilmetano

fonte: <http://www4.receita.fazenda.gov.br/simulador/>. Acesso em 23.03.13

d) Tarifa de importação: alíquota da Tarifa Externa Comum (TEC): 14%

fonte: <<http://www.receita.fazenda.gov.br/Aplicacoes/ATRJO/SimuladorImportacao/default/htm>>. Acesso em 23.03.13

e) Tarifa de importação no Brasil: alíquota atual (se diferente da informada no item anterior): 14%

fonte: <<http://www.receita.fazenda.gov.br/Aplicacoes/ATRJO/SimuladorImportacao/default/htm>>. Acesso em 23.03.13

f) Preço comercial, conforme tabela 13:

Tabela 13. Preço médio do MDI

Data da Informação	Menor Preço [US\$/t]	Maior Preço [US\$/t]	Média [US\$/t]
jan/12	1.925,00	2.000,00	1.963,00
fev/12	1.950,00	2.050,00	2.000,00
mar/12	2.050,00	2.130,00	2.090,00
abr/12	2.130,00	2.200,00	2.165,00
mai/12	2.130,00	2.200,00	2.165,00
jun/12	2.130,00	2.200,00	2.165,00
jul/12	2.130,00	2.200,00	2.165,00
ago/12	2.130,00	2.200,00	2.165,00
set/12	2.130,00	2.200,00	2.165,00
out/12	2.130,00	2.200,00	2.165,00
nov/12	2.130,00	2.200,00	2.165,00
dez/12	2.130,00	2.200,00	2.165,00
<b>Média</b>	<b>2.091,00</b>	<b>2.165,00</b>	<b>2.128,00</b>

Fonte: ICIS/LOR <<http://www.icis.com/about/price-reports>>. Acesso em 20.03.2013  
Valores apresentados acima sempre sem PIS/COFINS/ICMS/IPI e Taxas de Importação.

## PREÇO DO TDI

### *Caracterização do produto*

a) Nome técnico ou científico:

Diisocianto de Tolueno.

Fonte: <<http://www.poliuretanos.com.br/>>. Acesso em: 23 março 2013

b) Principal Fabricante/importador no Brasil e no Mercosul:

Dow Brasil S.A.

Fonte: Anuário ABIQUIM 2012

c) Código na Nomenclatura Comum do Mercosul (NCM) e descrição:

2929.10.21 - Diisocianato de Tolueno

fonte: <http://www4.receita.fazenda.gov.br/simulador/>. Acesso em 23.03.13

d) Tarifa de importação: alíquota da Tarifa Externa Comum (TEC): 2%

fonte: <<http://www.receita.fazenda.gov.br/Aplicacoes/ATRJO/SimuladorImportacao/default/htm>>. Acesso em 23.03.13

e) Tarifa de importação no Brasil: alíquota atual (se diferente da informada no item anterior): 2%

fonte: <<http://www.receita.fazenda.gov.br/Aplicacoes/ATRJO/SimuladorImportacao/default/htm>>. Acesso em 23.03.13

f) Preço comercial, conforme tabela 14:

Tabela 14. Preço médio do TDI

Data da Informação	Média Preço EUA [US\$/t]	Média Preço Europa [US\$/t]
jan/12	2.272,00	2.963,00
fev/12	2.272,00	3.260,00
mar/12	2.808,00	3.354,00
abr/12	2.894,00	3.221,00
mai/12	2.923,00	3.230,00
jun/12	2.923,00	2.902,00
jul/12	2.923,00	2.774,00
ago/12	2.827,00	2.989,00
set/12	2.814,00	2.858,00
out/12	2.814,00	2.809,00
nov/12	2.814,00	3.635,00
dez/12	2.814,00	2.982,00
<b>Média</b>	<b>2.758,00</b>	<b>3.081,00</b>

Fonte: ICIS/LOR <<http://www.icis.com/about/price-reports>>. Acesso em 20.03.2013  
Valores apresentados acima sempre sem PIS/COFINS/ICMS/IPI e Taxas de Importação.

Com base nos preços médios obtidos é possível obter o preço aproximado da composição da matéria prima utilizada na produção dos PU's conforme tabela 16. Foi considerado o consumo nacional das matérias primas para composição final do preço, conforme tabela 10. Foi adotado a média do menor preço de modo a ser conservador o cálculo deste trabalho.

Tabela 15. Preço estimado do matéria prima utilizada na produção dos PU's [US\$/t]

<b>Matéria Prima</b>	<b>Preço Médio [US\$/t]</b>	<b>% de utilização</b>	<b>Composição do preço [US\$/t]</b>
1.Poliol Poliéter	2.715,00	53%	1.438,95
2.Poliol Poliéster	2.374,00	10%	237,40
3.MMDI	2.128,00	13%	276,64
4.TDI	2.700,00	24%	661,92
<b>Total</b>		<b>100%</b>	<b>2.614,91</b>

Com base na tabela 15, **o preço médio das matérias primas utilizadas para a produção do PU no brasil é** aproximadamente de US\$ 2.614,91 por tonelada ou **US\$ 2,61 por kg.**

Como citado anteriormente, a estimativa gerada de resíduos de poliuretano no Brasil em 2012 foi 35.275 toneladas. O custo final da matéria prima por tonelada é de US\$ 2.614,91. Portanto **em 2012 o valor total desperdiçado, somente com matérias primas, foi de: US\$ 92,2 milhões** (35.275 x 2.614,91) com matérias primas para a produção dos PU's. Este valor é o potencial total (100%) a ser economizado através da reciclagem.

## 5.2.2 CUSTOS DO GERENCIAMENTO DOS RESÍDUOS.

### 5.2.2.1 CUSTOS PARA OBTENÇÃO DO CADRI.

Para que as empresas, localizadas no Estado de São Paulo, possam destinar os seus resíduos industriais para sua disposição final (aterro sanitário ou industrial, coprocessamento, incineração ou armazenamento temporário) é necessário a obtenção do Certificado de Movimentação de Resíduos de Interesse Ambiental (CADRI) emitido pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). O CADRI é obrigatório para todos os resíduos Classe I e alguns tipos de resíduos Classe II-A, conforme relação disponível no site da CETESB, no endereço: ([http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/cetesb/outros\\_documentos.asp#2](http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/cetesb/outros_documentos.asp#2))

O custo de obtenção do CADRI para 2013 é de R\$ 1.355,90 (70 UFESP).

### 5.2.2.2 CUSTOS DE TRANSPORTE, TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS

O preço do transporte é cobrado por quilo de resíduo transportado. O custo varia muito da distância entre a empresa geradora e o aterro industrial. Se não houver uma variação significativa de preço as empresas preferem dispor os resíduos em aterros mais próximos com objetivo de economizar.

A ilustração 15, mostra o mapa dos aterros industriais classe I instalados no Brasil em 2008.



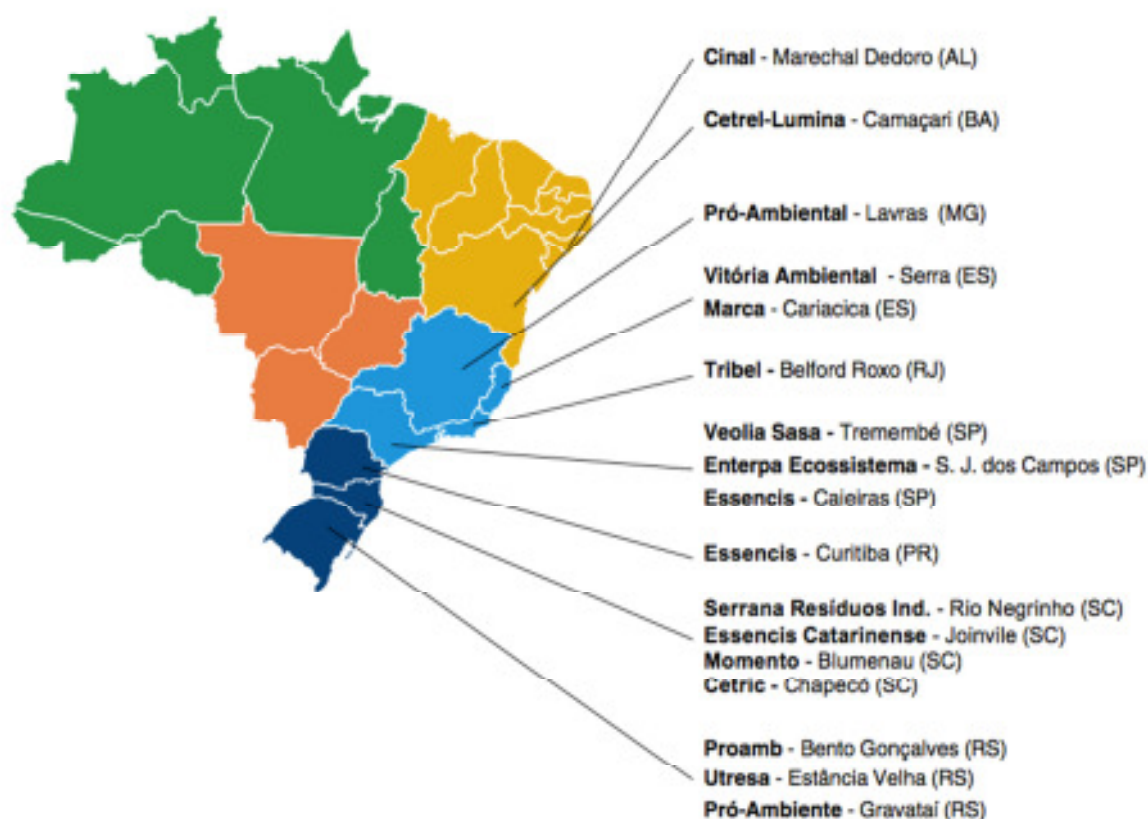


Ilustração 15. mapa dos aterros industriais classe I

Fonte: Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE,2008).

A ilustração 16, mostra o mapa dos aterros industriais classe II instalados no Brasil em 2008. A região norte e uma parte da nordeste é totalmente desprovida de aterros industriais classe II-A. O Estado de São Paulo é o maior provedor de aterros industriais classe II-A já que é uma região de alta concentração de indústrias instaladas (ABRELPE, 2008).

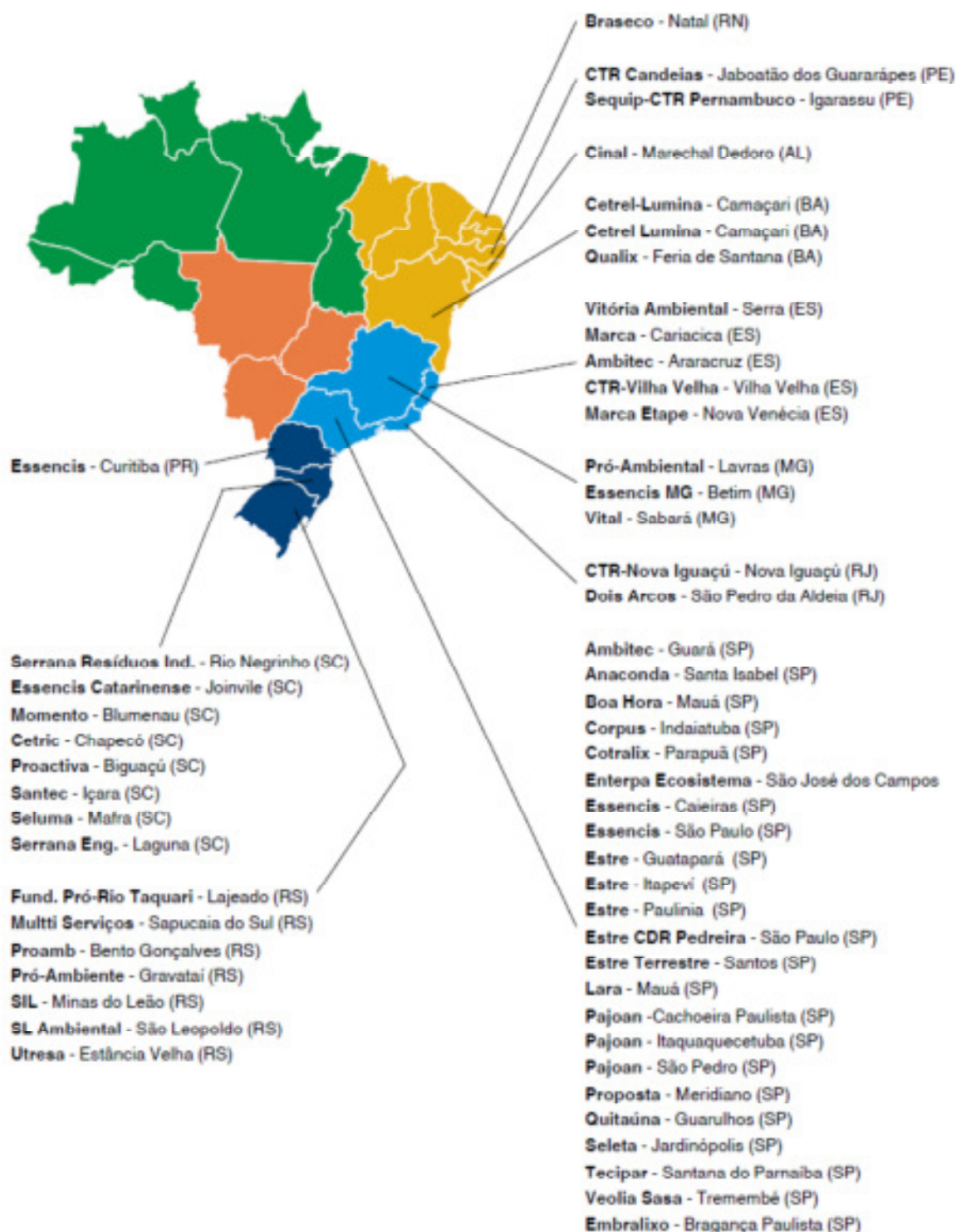


Ilustração 16. mapa dos aterros industriais classe II

Fonte: Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE,2008).

O custo médio para transporte, tratamento e disposição final de resíduos classe II A e II B em aterros industriais é de R\$ 112,39 por tonelada, segundo estudo realizado pela FIESP em 2008, já com o valor devidamente atualizado até abril de 2013 pelo índice de preços ao consumidor amplo (IPCA).

Foi realizado uma cotação em 05 de abril de 2013 com duas empresas da região de São Paulo para comparar e confirmar com o preço da FIESP. O valor cotado por uma das empresas foi muito próximo aos R\$112,39 divulgado pelo estudo da FIESP, conforme a seguir:

**Empresa A:**

	Local Aterro	Custo Transporte	Custo Tratamento	Custo Total
Classe I	Caieiras	R\$ 52/t	R\$ 485/t	R\$ 537/t
<b>Classe II</b>	Suzano	R\$ 34/t	R\$ 74/t	<b>R\$ 108/t</b>

**Empresa B:**

	Local Aterro	Custo Transporte	Custo Tratamento	Custo Total
Classe I	Juquiá	R\$ 74/t	R\$ 650/t	R\$ 724/t
Classe II	Caieiras	R\$ 42/t	R\$ 85/t	R\$ 127/t

Adotando o menor custo (empresa A), temos como resumo os custos total para gerenciamento por tipo de resíduo, conforme tabela 16:

Tabela 16. Custo estimado dos resíduos por kg. Incluindo tratamento e disposição

Descrição do custo	custo (R\$)	unidade
CADRI (CETESB)	R\$ 1.355,90	anual
Resíduo Classe IIA ou IIB	R\$ 108,00	por tonelada
Resíduo Classe I	R\$ 537,00	por tonelada

Quando o volume de resíduos é superior a 13 toneladas/ano, o custo de obtenção e manutenção do CADRI torna-se inferior ao custo da disposição. Como o volume de resíduos analisado neste trabalho é o total gerado no Brasil (acima de 35 mil toneladas), o custo da obtenção do CADRI torna-se pouco significativo neste cenário. Entretanto, a citação do mesmo neste estudo é muito importante devido a sua exigência legal no Estado de São Paulo, requerendo medidas de controles e gerenciamentos para respeitar as quantidades dispostas informadas nos formulários para prover a sua periódica renovação.

### 5.3 CUSTOS TOTAL DA GERAÇÃO DE RESÍDUOS DE PU NO BRASIL

Resgatando as outras informações citadas neste trabalho, pode-se quantificar o valor gasto anualmente com os resíduos, ou seja, matérias primas jogadas, literalmente, no lixo mais o valor do gerenciamento dos resíduos, conforme cálculos a seguir:

<b>Resíduos gerados em 2012</b>	<b>35.275 t.</b>
Resíduos de classe II A e B representam 74 % (página 62).	25.098 t.
Custo de tratamento de resíduos classe II por t.	R\$ 108,00
Custo anual de tratamento de resíduos classe II.	R\$ 2,71 milhões
Resíduos de classe I representam 26% (página 62).	7.658 t
Custo de tratamento de resíduos classe I por t.	R\$ 537,00
Custo anual de tratamento de resíduos classe I.	R\$ 4,11 milhões
<b>Custo anual de tratamento de resíduos classe I+II.</b>	<b>R\$ 6,82 milhões</b>

Convertendo o valor obtido em reais para dólar americano utilizando-se a taxa do mês de março de 2013 (1 US\$ = R\$ 2,02), temos:

Custo anual de tratamento de resíduos classe I+II.	US\$ 3,38 milhões
--	-------------------

Valor total matérias primas dispostas (resíduos), *página 76*: US\$ 92,2 milhões

**Portanto, o valor total desperdiçado, em 2012, somente com resíduos de poliuretanos no Brasil é de US\$ 95,58 milhões que representa apenas menos de 1 % dos resíduos sólidos industriais.**

#### 5.4 - DEFINIÇÃO DO TIPO DE PU PARA SER RECICLADO.

Como existe uma grande variedade de formas de P.U (espumas flexíveis, espumas rígidas, tintas, elastômeros, adesivos, aplicações para construção entre outras) devemos considerar em nosso estudo uma delas como nosso objetivo. A ilustração 17, mostra a distribuição brasileira de consumo por segmento.

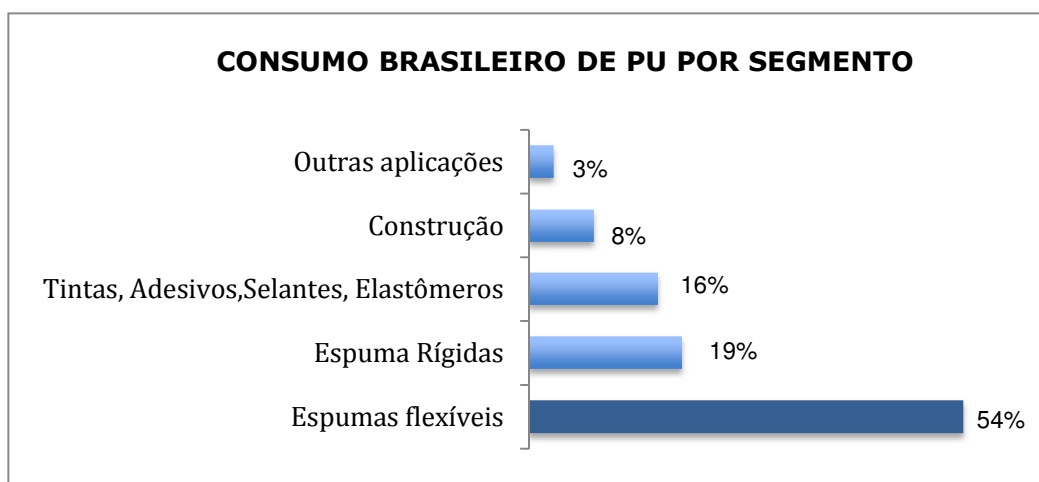


Ilustração 17. Consumo brasileiro de poliuretano por segmento (VILAR, 2002).

Em função das espumas flexíveis serem as mais representativas (maior consumo), vamos adotar esta forma de produto em nosso estudo para avaliar o método de reciclagem que será utilizado.

## 5.5 - DEFINIÇÃO DO MÉTODO DE RECICLAGEM.

Diversos Métodos de reciclagem podem ser aplicados à espuma de PU. As ilustrações 18 e 19, resumem os aspectos mais relevantes de cada método.

Ilustração 18. Resumo dos métodos de reciclagem.

Método	Breve definição	Vantagem	Desvantagem
Reciclagem Mecânica	Possuem dois tipos de resíduos: resíduos industriais e pós consumo. As fases que a constituem são: moagem, lavagem, secagem, extrusão e granulação.	Para resíduos sólidos: composição polimérica definida, com baixa contaminação. Simplicidade e baixo custo de implantação e operação.	Para resíduos sólidos industriais existe a dificuldade em se conseguir o material devido serem disputados (PU's inclusive).
Reciclagem Química	Utilização de reações químicas para quebrar as ligações uretânicas através da utilização de agentes e condições apropriadas. Os processos podem ser: a) Hidrólise, b) Aminólise, c) Alcoólise, d) Glicólise e) Hidroglicólise,	Existência de vários processos, podendo utilizar o mais adequado conforme propriedades e características de cada produto a ser reciclado. Possível obtenção da matéria prima base no final do processo.	Dependendo do produto a ser reciclado o processo é constituído de várias etapas e variáveis, tornando-se, em alguns casos, mais caro.
Reciclagem Energética	Utiliza os resíduos como combustível na geração de energia, através do aproveitamento do poder calorífico contido nos resíduos (polímeros).	Possibilita a recuperação energética dos materiais poliméricos.	Requer monitoramento e controle de emissões gasosas durante o processo para não causar impacto ambiental.

Ilustração 19. Resumo dos métodos de reciclagem química.

<b>Método</b>	<b>Breve definição</b>	<b>Pontos Positivos</b>	<b>Pontos Negativos</b>
Hidrólise	Adição de água a alta temperatura (200 °C), produzindo uma mistura de polioli com diaminas. Posteriormente, destilação.	Polioli de boa qualidade obtido no final do processo.	Alta concentração de amins presentes no produto final, reduzindo as aplicações em que pode ser empregado.
Aminólise	Adição de amins sob alta pressão e temperatura são utilizados na quebra das ligações. O produto final é obtido em duas fases.	Polioli de boa qualidade obtido no final do processo.	Alta pressão necessária encarece o processo.
Alcoólise	Adição de álcool (metanol) sob alta pressão e temperatura em ambiente livre de oxigênio. Posteriormente, evaporação do metanol.	Poucas fases de purificação.	Alta pressão necessária, o que encarece o processo.
Glicólise	Adição de glicol com a adição ou não de um catalisador em temperatura na faixa de 200°C a 270 °C.	Baixo custo. Método de reciclagem química mais estudado e utilizado para espumas flexíveis e rígidas.	Baixa tolerância em contaminação dos materiais pós consumo.
Hidroglicólise	Adição de água a um processo convencional de glicólise, sob alta temperatura.	Maior aceitabilidade de utilizar material mais contaminado, sujeira.	Processo tem um custo elevado uma vez que conta com muitas etapas de purificação.

Tomaremos como base para nossos cálculos o processo de glicólise como metodologia de reciclagem do PU, conforme descrito nas páginas 45 e 46.

O produto obtido por meio da glicólise pode ser reaproveitado através de associações, que variam entre 5% a 20%, em polióis comerciais ou virgens na produção de novas espumas de PU.

A tabela 17 cita alguns trabalhos que empregam essa metodologia (glicólise) em espumas de PU que servirão de base para nosso estudo.

Tabela 17. Principais estudos sobre reciclagem de espumas de PU por glicólise

Estudo	Autor	Resumo	Detalhes técnicos
Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review.	ZIA, K.M. <i>et al.</i> , 2007.	Estudo sobre a reciclagem de resíduos de poliuretano em vários métodos de reciclagem como o mecânico, químico (glicólise, alcóólise, aminólise) e energético.	Utiliza resíduos de espumas rígidas de PU. O glicol utilizado é o dietileno glicol (DEG) e como reagente a dietanolamina (DEA). Não menciona o rendimento do processo. Associação de até 20% de polioli reciclado na produção de novas espumas.
Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by "split-phase" glycolysis: Glycol influence.	MOLERO, C. <i>et al.</i> , 2005.	Estudo sobre a reciclagem de resíduos de espumas flexíveis através do processo de glicólise.	Estuda a reciclagem de espumas flexíveis com diferentes tipos de glicóis (MEG, MPG, DEG e DPG) como reagentes e DEA (dietanolamina) como catalisador. Processo de separação constituído em duas fases. Não menciona o rendimento do processo.
Glycolysis of rigid polyurethane from waste refrigerators.	WU, C. <i>et al.</i> , 2001.	Estudo sobre a reciclagem de resíduos de espumas rígidas provenientes de geladeiras.	utiliza como reagente DEG (dietilenoglicol) e catalisador o KAc (acetato de potássio) através da glicólise. Não menciona o rendimento do processo.
Improving chemical recycling rate by reclaiming polyurethane elastomer from polyurethane foam.	WATANDO, H., 2006.	Estudo sobre a reciclagem de resíduos de espumas flexíveis com a utilização de uma extrusora.	Utiliza como agente de decomposição DEA (dietanolamina). Concluiu-se que em caso de recuperação de elastômeros usando o produto decomposto sem qualquer purificação pode obter a recuperação de até 80% do material. Entretanto a sua reprodução em escala laboratorial é restringida pela necessidade de uso de uma extrusora.
Glycolysis of polyurethane foams and elastomers.	ZSUGA, M., 2000.	Estudo sobre a reciclagem de resíduos de espumas flexíveis através da glicólise.	Processo constituído em duas fases. Utiliza o polioli obtido na produção de adesivos e mede o nível de CO2 emitido durante o ensaio. Embora viável de ser reproduzido em escala laboratorial não menciona o rendimento do processo.
Estudo da reciclagem química de espumas de poliuretanos flexíveis.	DE ARAUJO, <i>et al.</i> , 2010. ( <i>Trabalho de graduação</i> )	Estudo sobre a reciclagem de resíduos de espumas flexíveis com adaptação dos estudos de Molero, C. <i>et al.</i> 2005 e Watando, H. 2006,	Utiliza como reagentes dietanolamina e dietilenoglicol com separação em duas fases a reação. O rendimento obtido no processo é de 68% e viabilidade técnica de reaproveitamento dos reagentes.
Estudo do reaproveitamento e reutilização das espumas rígidas de poliuretano pós-consumo	BOSSONI, A., 2008.	Estudo sobre a reciclagem de resíduos de espumas rígidas pós consumo.	Utiliza o reciclagem mecânica com diferentes granulometrias. As propriedades mecânicas foram analisadas através de testes de resistência à compressão e condutividade térmica das placas .
Estudo do efeito do uso de polioli reciclado nas propriedades mecânicas da espuma rígida de poliuretano.	MOTTA, B.C.S., 2010.	Estudo sobre o efeito do uso de polioli reciclado proveniente de um processo de glicólise em espumas rígidas de PU.	Utiliza 1,4 butanodiol como reagente e octoato de estanho como catalisador. O processo foi considerado rápido e de baixo custo. Sugere para trabalhos futuro o estudo com espumas flexíveis.



Todos os estudos apresentados na tabela 17, mostram que é possível tecnicamente a reciclagem química pela glicólise em espumas rígidas e/ou em espumas flexíveis.

Foi selecionado para servir de base para este trabalho o seguinte estudo: Estudo da Reciclagem Química de Espumas de Poliuretanos Flexíveis, DE ARAUJO, et al., 2010, em função de:

- ✓ Estudo que reciclou somente resíduos de espumas flexíveis (maior volume de consumo, conforme ilustração 17).
- ✓ Ser o estudo mais recente (2010) baseado em outros 2 estudos referenciados na tabela 18, o de MOLERO, C. et al., 2005 e o de WATANDO, H., 2006.
- ✓ Único estudo que apresentou claramente o rendimento do processo (68%) e a taxa de reaproveitamento dos reagentes utilizados, facilitando o estudo da análise de viabilidade econômica.
- ✓ Pouca complexidade em sua execução em escala laboratorial, tornando-o factível de ser reproduzido em escala industrial.

## 5.6 – CÁLCULO DOS CUSTOS E ECONOMIAS NO PROCESSO DE RECICLAGEM

De acordo com o estudo escolhido, De Araújo *et al.*, (2010), são utilizados as seguintes matérias primas para o processo de glicólise: dietanolamina, dietilenoglicol, e a própria espuma de PU flexível (resíduo) a ser triturada mecanicamente antes do processo. Os materiais são adicionados nas seguintes proporções: 6,0/1,5/1,0 em massa respectivamente.

A tabela 18 resume as principais informações para realizar o processo. O preço das matérias primas foi obtido no site da ICIS-LOR.  
(<http://www.icis.com/about/price-reports> ).

Tabela 18. Composição e custo estimado para recuperar uma tonelada de espuma flexível

Material	Proporção	Quantidade utilizada (t)	Preço (1 t)	Preço total
Dietanolamina	6,0	0,60	US\$ 2.935,64	US\$ 1.761,39
Dietilenoglicol	1,5	0,15	US\$ 1.663,37	US\$ 249,50
Espumas flexível (triturada)	1,0	0,10	US\$ - (resíduo a ser reciclado)	US\$ -
				<b>US\$ 2.010,89</b>

Valores em Dólar, 1US\$ = R\$ 2,02 (cotação março 2013)

De um modo resumido o processo realizado por De Araújo *et al.*, (2010) consiste no carregamento dos reagentes dietanolamina e dietilenoglicol no reator o qual é fechado e ligado o agitador e fornecimento de nitrogênio, em seguida inicia-se o aquecimento. Após a temperatura chegar a 200 °C inicia-se a adição de espuma de PU, já previamente triturada no tamanho de 5 mm a 25 mm, a uma frequência de adição em torno de 5 g/min. Após completar a carga é iniciada a contagem do tempo de reação, devendo permanecer constante a temperatura da reação entre 198 °C e 202 °C. Decorridos 90 minutos o sistema é desligado e o material é transferido para o funil de separação a quente, aguardando a separação entre as fases. (fase superior e fase de fundo).

Segundo De Araújo *et al.*, (2010) o rendimento desse processo é de 68% na fase superior, ou seja, é obtido 68% em massa de polioli poliéter no final do processo na fase superior comparado com a massa de espuma adicionada. Portanto, se for adicionado 1 t de espuma é obtido 680 kg de polioli poliéter (recuperado).

Este polioli poliéter recuperado pode ser utilizado como carga para um novo processo de fabricação de espumas. Cada fabricante de espuma precisa avaliar em seu processo qual a melhor relação de polioli poliéter recuperado com o polioli poliéter virgem de modo a manter as características de seu produto final. Estudos sobre glicólise para este material avaliam a possibilidade de adição em uma relação de até 20:80 de polioli recuperado: polioli virgem. Na tabela 19 são apresentadas características encontradas no polioli recuperado pelo estudo de De Araujo *et al.*, (2010).

Tabela 19 – Resultados das características do poliol reciclado

ANÁLISE	RESULTADO
IOH (mgKOH/g)	249
Água (%)	1,059
Viscosidade 25 °C (Pa.s)	1420
IA (mgKOH/g)	0,054

Fonte: (DE ARAÚJO, 2010).

Segundo De Araújo *et al.*, (2010) o material resultante da fase de fundo (dietanolamina + dietilenoglicol) do processo de glicólise pode ser utilizado em até sete vezes como nova carga para um novo processo de glicólise, já que na oitava vez, o material resultante da fase de fundo torna-se muito viscoso impossibilitando a separação das fases.

A outra opção para a reutilização do material resultante da fase de fundo é a associação em um lote de poliol poliéter comercial. Segundo De Araújo *et al.*, (2010) a adição do material resultante da fase de fundo pode ser adicionada em uma proporção de 2,5% com um poliol comercial sem que apresente diferenças no aspecto da espuma e em sua reatividade.

Utilizando os dados da tabela 18 e de acordo com o estudo de De Araújo *et al.*, (2010) temos na tabela 20 um resumo dos custos e ganhos e resultados no processo de glicólise.

Tabela 20. Custos e economias geradas no processo de glicólise para espuma flexível

Dados / Considerações	Cálculos	Resultados
<b><u>Custos:</u></b>		
♦ <b>Reagentes</b> (considerando reuso em 07 cargas com $\eta = 68\%$ do processo). Para 1t de polioli reciclado é necessário 2,1 vezes a quantidade de novos reagentes.	2,1x US\$ 2.010,89	US\$ 4.222,87 (I)
♦ <b>Mão Obra:</b> 01 pessoa (processo de reciclagem) <i>página 69</i>	1 x US\$ 1.485,15	US\$ 1.485,15 (II)
<b>Custo Total</b>	(I) + (II)	<b>US\$ 5.708,02</b>
<b><u>Economia:</u></b>		
♦ <b>Reagente:</b> Reuso do material da fase de fundo a um lote de poliéter comercial (2,1 vezes a quantidade de novos reagentes utilizados em batch de 750kg, totalizando 1,58t).	1,58xUS\$2.715,00	US\$ 4.289,70 (III)
♦ <b>Matéria Prima base (Poliol)</b> 1t de polioli obtido no processo, através de 1,4 t de espuma.	1t = US\$ 2.715,00	US\$ 2.715,00 (IV)
♦ <b>Gerenciamento do resíduo:</b> custo de US\$ 53,47 por tonelada (transporte e disposição).	1,4t x US\$ 53,47	US\$ 74,86 (V)
<b>Economia Total</b>	(III) + (IV) + (V)	<b>US\$ 7.079,56</b>
<b>Resultado (Economia – Custo)</b>		<b>US\$ 1.371,54</b>

Valores em Dólar, 1US\$ = R\$ 2,02 (cotação março 2013)

Levando em consideração que o processo de glicólise é “auto sustentável” (se paga), conforme a tabela 21; e considerando que pode ser obtido 1 tonelada de polioli poliéter através de resíduos de espumas flexíveis de poliuretano, foi analisado a economia obtida na produção de novas espumas considerando alguns resultados obtidos nos estudos da tabela 18, que variam em associações de 5% a 20% de polioli reciclado com um póliol comercial. Para este trabalho foi analisado o ganho financeiro da menor taxa (5%) e da maior taxa (20%) de reaproveitamento, conforme detalhamento a seguir:

*Custo de 1 t de polioli poliéter (US\$ 2.715,00)*

**a) 5% de associação (em 1t de polioli poliéter).**

- ♦ Economia gerada na utilização de 5% de polioli reciclado na produção de espuma. (49% da formulação).  
(US\$ 2.715,00 x 0,05)\*0,49 US\$ 66,52
  - ♦ Economia no gerenciamento de resíduo. (a cada 50 kg de polioli obtido é reciclado 70 kg de espumas. O custo por disposição de resíduo classe II é de US\$ 0,0535 por kg) =  
(70 x 0,0535). US\$ 3,75
  - ♦ Economia com associação de 5% (polioli reciclado) em 1t de polioli comercial. **US\$ 70,27**
- Obs: O custo médio de matéria prima para a produção de PU é de US\$ 2.614,91 Portanto para uma nova produção de espuma **a economia gerada é de:** **2,69%**

**b) 20% de associação (em 1t de polioli poliéter).**

- ♦ Economia gerada na utilização de 20% de polioli reciclado na produção de espuma. (49% da formulação).  
(US\$ 2.715,00 x 0,2)\*0,49 US\$ 266,07
  - ♦ Economia no gerenciamento de resíduo. (a cada 200 kg de polioli obtido é reciclado 280 kg de espumas. O custo por disposição de resíduo classe II é de US\$ 0,0535 por kg) = (280 x 0,0535). US\$ 14,98
  - ♦ Economia com associação de 20% (polioli reciclado) em 1t de polioli comercial. **US\$ 281,05**
- Obs: O custo médio de matéria prima para a produção de PU é de US\$ 2.614,91. Portanto para uma nova produção de espuma **a economia gerada é de:** **10,75%**

## 6. CONCLUSÃO

O resultado final deste trabalho demonstra que pode ser viável economicamente a adoção de reciclagem de resíduos de PU. Dependendo do material e método a ser utilizado assim como as propriedades finais desejadas no produto final utilizando poliol reciclado através de reciclagem de resíduos de espumas flexíveis pelo método de glicólise a economia no custo final do produto pode chegar a 10,75% (utilizando 20% de poliol reciclado).

Os valores adotados neste estudo foram conservadores de modo que o resultado obtido (economia de 10,75%) pode ser maximizado. Entretanto, o resultado pode variar uma vez que foi utilizado uma composição média de matéria prima e a não inclusão de aditivos já que a gama de produtos de PU é muito extensa.

O custo estimado para tratamento, transporte e disposição de resíduos classe II no Brasil, neste estudo, foi de US\$ 0,053 o quilo em aterro industrial, o que considero causar desinteresse das indústrias em investimentos em seus processos internos de reciclagens já que o descarte de resíduos é barato.

Outro ponto importante a ser destacado é a lei federal 12.305 de 03 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos o qual apresenta um maior rigor quanto a responsabilidade à destinação de resíduos (produtores, importadores, distribuidores, comerciantes e consumidores). Com a publicação da Política, deve-se observar o atendimento da seguinte ordem de prioridade na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

No momento em que as empresas de fato precisarem investir em seus processos internos de reciclagem, seja por aumento nos preços de matérias primas, seja por aumento na competitividade ou por força de lei na redução na geração de resíduos haverá, no meu modo de entender, uma sensibilização sobre a vantagem econômica dos processos de reciclagem de modo a adotarem definitivamente como um diferencial financeiro e tornando de fato empresas sustentáveis.

De qualquer modo existe um apelo importante na reciclagem desses materiais já que isto implica na diminuição do uso de aterro e na diminuição da disposição de materiais poluentes ao meio ambiente.

## REFERÊNCIAS

ABIQUM – Associação Brasileira da Indústria Química. **Desempenho do Setor**. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/comissao/setorial/poliuretanos/imprensa/release>> Acesso em: 02 de janeiro de 2012 a 05 de abril de 2013.

ABIQUM – Associação Brasileira da Indústria Química. **Poliuretano – Giro Histórico**. Disponível em: < <http://abiquim.org.br/poliuretanos/girohistorico.asp>> Acesso em: 02 de janeiro de 2012 a 05 de abril de 2013.

ABRELPE – Associação Brasileira de empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama de resíduos sólidos no Brasil – 2008**. Disponível em <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2008.pdf>>. Acesso em 31.03.2013

ABRELPE – Associação Brasileira de empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama de resíduos sólidos no Brasil – 2010**. Disponível em <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2010.pdf>>. Acesso em 31.03.2013

ABRELPE – Associação Brasileira de empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama de resíduos sólidos no Brasil – 2011**. Disponível em <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2011.pdf>>. Acesso em 31.03.2013

AliceWeb – **Análise das Informações de Comércio Exterior** pela Internet. Desenvolvido pelo Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Disponível em < <http://aliceweb2.mdic.gov.br/index/home> >. Acesso em 23.04.2013.

ALIMENA L. A. M. **Estudo comparativo do coeficiente de condutividade térmica de espuma rígida de poliuretano obtida por reciclagem mecânica e química**. Tese mestrado. Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2009.

ANUÁRIO ABIQUIM 2012. **Anuário da Indústria Química Brasileira 2012**. Dados de produção, vendas internas, principais segmentos consumidores, exportações e capacidade instalada de cerca de 200 produtos químicos de uso industrial, de 2007 a 2011. ABIQUIM, 2012.

ASSINTECAL - Associação Brasileira De Empresas De Componentes Para Couro, Calçados e Artefatos. **Relatório do setor**. Disponível em: < <http://ww3.assintecal.org.br>> acesso em: 02 de janeiro de 2012.

BEHRENDT, G; NABER, W. **The chemical recycling of polyurethanes (Review)**. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, 44, 1, 2009, 3-23, 2009.



BLASS, A. **Processamento de polímeros**. 2. ed. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1988.

BOLSONI, E. **Estudo do reaproveitamento e reutilização das espumas rígidas de poliuretano pós consumo**. Tese doutorado. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), **lei federal nº 12305/2010, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos sólidos**. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm)>. Acesso: 08 de outubro de 2011.

CALIJURI, M.C., CUNHA, D.G.F. **Engenharia Ambiental. Conceitos, Tecnologia e Gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.

CETESB. Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo. **Resíduos Sólidos**. Disponível em:<<http://www.cetesb.sp.gov.br/residuos-solidos/residuos-urbanos/3-res%C3%A9s-sólidos-industriais>>. Acesso: 26 de Março de 2013.

CONAMA. **Resolução Nº 001/86 - Regulamenta os aspectos de licenciamento ambiental estabelecidos na Política Nacional do Meio Ambiente**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res0186.html>> Acesso em: 10 de outubro de 2011.

CONAMA. **Resolução Nº 264/99 - Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de coprocessamento de resíduos**. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMARES\\_CONS\\_1999\\_264.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMARES_CONS_1999_264.pdf)> Acesso em: 14 de outubro de 2011.

CONAMA. **Resolução Nº 316/2002 - Procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res31602.html>> Acesso em: 14 de outubro de 2011.

CONAMA. **Resolução Nº 386/2006 – Altera a resolução Nº 316/2002**. Disponível em: <[http://www.carvaomineral.com.br/abcm/meioambiente/legislacoes/bd\\_carboníferas/residuo/resolucao\\_conama\\_386-2006.pdf](http://www.carvaomineral.com.br/abcm/meioambiente/legislacoes/bd_carboníferas/residuo/resolucao_conama_386-2006.pdf)> Acesso em: 14 de outubro de 2011.

DATAFOLHA. Instituto de Pesquisa DataFolha. **Salário operador de produção**. Disponível em <<http://datafolha1.folha.com.br/empregos/levantamentos>> Acesso 23.04.2013

DE ARAÚJO, D.; HONÓRIO, O. A.; JUNIOR, W.C., RIBEIRO, W. B.; **Estudo da reciclagem química de espumas de poliuretanos flexíveis**. Trabalho de graduação. São Caetano do Sul: Instituto Mauá de Tecnologia, 2010 .

FIESP. Federação Das Indústrias Do Estado De São Paulo. **Resíduos Sólidos**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/residuos-solidos/residuos-urbanos/3-res%C3%A9sumo-residuos-solidos-industriais>>. Acesso em 15 de março de 2013.

FRISCH, K. C., VOGT, H. C. **Polyurethanes and Isocyanate Polymers**. In: FETTES, E. M. Chemical reactions of polymers. New York: Interscience Publishers, 1964. v. 19, cap. 11, p. 893 - 1008.

GARRISON, R.H., NOREEN, E.W. **Contabilidade Gerencial**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

ICIS-LOR. Informação pública sobre preço de commodities para o mercado petroquímico. Disponível em: <<http://www.icis.com/about/price-reports>>. Acesso em 04 de Janeiro de 2013 a 18 de abril de 2013.

MILES, D. C; BRISTON, J. H. **Tecnologia dos polímeros**. São Paulo: Polígono, 1975. 573 p.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). Informação pública sobre: **Convenção de Viena e Protocolo de Montreal**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/protecao-da-camada-de-ozonio/convencao-de-viena-e-protocolo-de-montreal>> Acesso em: 10 de Julho de 2012.

MOLERO, C., LUCAS, A., PÉREZ-COLLADO, M., RODRÍGUEZ, J. F. **Chemical Recovery of Polyether Polyols from Flexible Polyurethane Wastes: Catalyst Influence**. Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, v. 2, p. 1681 -1690, 2004.

MOLERO, Carolina et al. **Recovery of polyols from flexible foam by “split-phase” glycolysis: Glycol influence**. Polymer Degradation and Stability. v. 91(2), p. 221-228, 2005

MONTEAVARO, LUCIENE LEMOS. **Poliuretanas a partir de Polióis de Óleo de Soja**. Tese doutorado. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

MOTTA, B. C. S. **Estudo do efeito do uso de poliol reciclado nas propriedades mecânicas da espuma rígida de poliuretano**. Tese mestrado. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2011.

NAKAYA D.; DADALTI D.; CASTANHEIRA M.; AGUIAR M.F.; CASTRO R. **Reciclagem: “Você sabe o valor?”**. Trabalho de graduação, São Caetano do Sul: Escola de Engenharia Mauá, 2005.

NBR 10004:2004. **Classificação de Resíduos Sólidos** pela Associação brasileira de normas técnicas (ABNT). Disponível em < <http://www.aslaa.com.br/legislacoes/NBR%20n%2010004-2004.pdf> >. Acesso em: 08 de julho de 2012.

NBR 10157:1987. **Aterros de Resíduos Perigosos - Critérios Para Projeto, Construção e Operação - Procedimento**, pela Associação brasileira de normas técnicas (ABNT). Disponível em <http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=4278>>. Acesso em: 17 de julho de 2012.

NBR 11174:1990. **Armazenamento de Resíduos Classes II - Não Inertes e III - Inertes - Procedimento** pela Associação brasileira de normas técnicas (ABNT). Disponível em < <http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=5044>>. Acesso em: 17 de julho de 2012.

NBR 12235:1992. **Armazenamento de resíduos sólidos perigosos - Procedimento** pela Associação brasileira de normas técnicas (ABNT). Disponível em < <http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=2926>>. Acesso em: 16 de julho de 2012.

NBR 13591:1996. **Terminologia de Compostagem** pela Associação brasileira de normas técnicas (ABNT). Disponível em < <http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=4456>>. Acesso em: 14 de julho de 2012.

NBR 13896:1997. **Aterros de Resíduos Não Perigosos - Critérios Para Projeto, Implantação e Operação**, pela Associação brasileira de normas técnicas (ABNT). Disponível em < <http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=4829>>. Acesso em: 21 de julho de 2012.

NBR 8418:1984. **Apresentação de projetos de aterros de resíduos industriais perigosos - Procedimento**, pela Associação brasileira de normas técnicas (ABNT). Disponível em < <http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=7344>>. Acesso em: 14 de julho de 2012.

NBR ISO 14001:2004. **Requisitos do Sistema de Gestão Ambiental** pela Associação brasileira de normas técnicas (ABNT). Disponível em < [http://www.labogef.iesa.ufg.br/labogef/arquivos/downloads/nbr-iso-14001-2004\\_70357.pdf](http://www.labogef.iesa.ufg.br/labogef/arquivos/downloads/nbr-iso-14001-2004_70357.pdf)>. Acesso em: 14 de julho de 2012.

NBR ISO 9000:2000. **Sistemas de gestão da qualidade**, pela Associação brasileira de normas técnicas (ABNT). Disponível em <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=58100>>. Acesso em: 14 de julho de 2012.

OERTEL, G. **Polyurethane Handbook**. 2 .ed. Cincinnati Gardner, 1993.

PINTO, D.P.S. **Contribuição à avaliação de aterros de resíduos industriais**. Tese de mestrado. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

PIVA, A. M. **Reciclagem e degradação**. Disponível em: <<http://www.maua.br/cursos-graduacao.html>>. Acesso em: 01 de outubro de 2011.

POLIURETANOS. [www.poliuretanos.com.br/livro/livro.htm](http://www.poliuretanos.com.br/livro/livro.htm).>VILAR, W. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Acesso em: 02 de abril de 2011 a 28 de abril de 2013.

RIBEIRO, E. C. C. **Reciclagem química de espumas de poliuretano**. Tese mestrado. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2010.

SERVES, V. **Espumas flexíveis de poliuretano a base de polióis de óleo de mamona etoxilado**. Dissertação mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2007. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtls000429546.pdf>>. Acesso em: 28 de setembro 2011.

SILVA, L.J. **Processo de Landfarming para Tratamento de resíduos Oleosos**. Tese de mestrado. Rio de Janeiro: UFRJ 2009

SIMIÃO, J. **Gerenciamento de resíduos sólidos industriais em uma empresa de usinagem sobre o enfoque da produção mais limpa**. Tese de mestrado. São Carlos: EESC-USP, 2011.

SLACK N. et. Al., **Administração da Produção**. São Paulo: Atlas, 2001.

UNITED NATIONS POPULATION FUND (UNFPA). **Situação da população mundial 2011**. Disponível em: <<http://www.unfpa.org.br/novo/index.php/situacao-da-populacao-mundial>>. Acesso em: 06 de setembro 2012.

VELOSO, M. P. **Os restos na história: percepções sobre resíduos**. Rio de Janeiro. Artigo, Fundação Oswaldo Cruz, 2007.

VILAR, W. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 3. ed. Rio de Janeiro, RJ: Vilar Consultoria, 2002.

WATANDO, H.; SAYAA, S.; FUKAYAA, T.; FUJIEDAA, S.; YAMAMOTOA, M. **Improving chemical recycling rate by reclaiming polyurethane elastomer from polyurethane foam**. Polymer Degradation and Stability. v. 91(12), p. 3354-3359, 2006.

WU, C. H., CHANG, C. Y., LI, J. K. **Glycolysis of Rigid Polyurethane from Waste**. Polymer Degradation and Stability 80 (2003) 103–111, 2003.

ZIA, K.M. et al., **Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review**. Reactive and Functional Polymers, v. 67(8), p. 675-692. 2007.

Zsuga, M., **Glycolysis of polyurethane foams and elastomers**. Polymer Degradation and Stability 68, 419-422. 2000.