UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE

MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

AVALIAÇÃO DA RECICLAGEM DE POLIURETANO COMO CARGA NO PROCESSO DE INJEÇÃO

CARLOS ANDRÉ CARVALHO

JOINVILLE

2008

CARLOS ANDRÉ CARVALHO

AVALIAÇÃO DA RECICLAGEM DE POLIURETANO COMO CARGA NO PROCESSO DE INJEÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, na Universidade da Região de Joinville. Orientador: Dra. Ana Paula Testa Pezzin

JOINVILLE

2008

Termo de Aprovação

"Avaliação da reciclagem de poliuretano como carga no processo de injeção"

por

Carlos André Carvalho

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.

Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Orientadora (UNIVILLE)

Prof. Dr. Ozair Souza
Coordenador do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Orientadora (UNIVILLE)

Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo
(UCS)

Profa. Dra. Cladir Teresinha Zanotelli
(UNIVILLE)

Joinville, 27 de agosto de 2008.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos os que sonham um dia ter um mundo melhor, dedico também as mulheres, pois sem elas não haveria fonte de inspiração, não haveria o porto seguro em fim não haveria o amor.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer e reconhecer as pessoas que estiveram do meu lado neste trabalho, sendo que agradeço inicialmente a Professora Ana Paula Pezzin que dedicou seus tempos livres e madrugadas para corrigir o meu trabalho, a Delne da Silva, uma jovem inteligente, que sempre me ajudou em todas as fases deste trabalho, que acompanhou diariamente, corrigiu, configurou e ordenou as informações para a participação dos congressos.

Agradeço também ao meu grande amigo e incentivador do estudo de reciclagem de poliuretano, Douglas Augusto Orsioli, pessoa muito dedicada ao estudo específico das reações de poliuretano na indústria de refrigeração.

Agradeço ao Wolmir Fetting, excelente profissional de laboratório físico químico, que me auxiliou na realização da prática de cada experimento, tendo paciência na realização dos mesmos e incluindo alguns avanços no seu horário de almoço.

Agradeço ao Mestrado de Engenharia de Processos e todo o seu corpo docente na minha formação acadêmica.

Agradeço as empresas de refrigeração da região Sul por me informar sobre os processos realizados em cada unidade.

Agradeço a minha Mãe e meus amigos por rezarem e torcerem na conclusão de mais esta etapa da minha vida.

E por fim agradeço a Deus por mais esta oportunidade de vida.

RESUMO

A indústria de refrigeração aplica a espuma de poliuretano rígido nas portas e gabinetes de refrigeradores e freezers devido à sua propriedade de isolamento térmico e sua alta resistência estrutural. Porém, este seguimento gera diariamente muitos resíduos, implicando em um problema ambiental, sendo que atualmente ainda não há um processo de reciclagem estabelecido. Este trabalho teve como objetivo verificar a viabilidade de incorporação de espuma rígida de poliuretano como carga, visando a reintegração deste material ao processo produtivo de injeção em baixa pressão. A metodologia *seis sigma* foi adotada para análise estatítica dos fatores, níveis e ruídos. Os resultados foram analisados prioritariamente através da condutividade térmica, sendo este resultado o mais importante pela característica da indústria de refrigeração. Os experimentos foram realizados utilizando dois fatores principais: a adição de carga (v/v) e/ou (m/m) e diferentes granulometrias, sendo que a adição de carga foram de 5 % (v/v) o que significou 1,83 % (m/m) a adição de carga de 8 % (v/v) o que significou 2,9 % (m/m). Com relação a granulomentria houve o uso de 600 µm 1.18 mm. Para cada planejamento foram utilizadas também resinas pré-formuladas de dois fornecedores diferentes. Após as análises estatísticas dos resultados utilizando a metodologia seis sigma, pode-se concluir que conforme o fornecedor de resina pré-formulada haverá restrições de uso para uma quantidade de carga acima de 8 % (v/v) que significa 2,9 % (m/m), onde é sugerido que para reduzir a variação dos resultados de estabilidade térmica e estrutural seja usada somente a carga até 5 % (v/v) que significa 1,83 % (m/m). A granulometria sugerida para uso seria entre 500 e 600 µm, sendo que a última possui facilidade na sua produção em função da diferença de produtuvidade do granulo.

Palavras-chave: poliuretano, seis sigma, granulometria, reciclagem

ABSTRACT

The refrigeration industry applies a rigid polyurethane foam in the doors and cabinets of refrigerators and freezers due to its ownership of its high thermal insulation and structural strength. However, this action generates much waste each day, implying an environmental problem, and currently there is not an established recycling process. This study aimed to verify the feasibility of incorporation of rigid polyurethane foam as loading, aiming to the reintegration of this material in the production process of low-pressure injection. The *six sigma* methodology was adopted for statistical analysis of factors, and noise levels. The results were analyzed mainly by thermal conductivity, and this result is the most important feature of the refrigeration industry. The experiments were carried out using two main factors: the addition of load (v/v) and/or (m/m) and different granulometries. The addition of load was 5% (v/v) which meant a 1.83% (w/w) and 8% (v/v) which represented 2.9% (w/w). With respect to granulometry, we used particle size of 600 µm and 1.18 mm. For each design were also used pre-formulated resins from two different suppliers. After statistical analysis of results using *six sigma* methodology, we can conclude that as the supplier of pre-formulated resin should be restrictions for the amount of load above 8% (v/v) which means 2.9% (w/w), where it is suggested that to reduce variation of results of thermal and structural stability can only be used to load up to 5% (v/v) which means 1.83% (w/w). The particle size suggested for use would be between 600 and 500 µm and the last one in its production facility has a function of granule produtivity difference.

Keywords: polyurethane, six sigma, granulometry, recycling

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo de reação de formação de PU 7
Figura 2 – Estruturas de ressonância do grupamento isocianato 8
Figura 3 – Estrutura do 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) 8
Figura 4 – Distribuição mundial do consumo de PU 12
Figura 5 – Consumo de espumas rígidas de PU por segmento 13
Figura 6 – Fluxograma do processo de produção conforme análise ambiental 15
Figura 7 – Desmontagem do gabinete isolado do refrigerador 440 litros 16
Figura 8 – Vista da parte interna do gabinete 16
Figura 9 – Vista de uma das áreas de armazenamento de portas 17
Figura 10 – Painel de potenciais reciclagens de Pus 18
Figura 11 – Moinho de dois rolos 19
Figura 12 – Esquema de utilização do pó com a resina virgem em moagem por rolos 20
Figura 13 – Fluxo de reciclagem de PU flexível da Mobius 21
Figura 14 – Moinho da Mobius 22
Figura 15 – Moinho da Mobius 22
Figura 16 – Fluxo da mistura de pó no agitador e no cabeçote de injeção 23
Figura 17 – Cabeçote de injeção de três vias da CANNON 23
Figura 18 – Reação típica de hidrólise de PU 25
Figura 19 – Reação de glicólise de PU resultando na formação de éter poliol 26
Figura 20 – Municipal Solid Waste (MSW) - destino do resíduo sólido municipal 28
Figura 21 – Um processo seis sigma deve ter no mínimo 6 desvios padrões entre a sua média e os limites de especificação 29
Figura 22 – PMAP parcial da operação de retificar moentes identificando entradas e saídas - observa-se a classificação das entradas 31
Figura 23 – Exemplo de NEM aplicado para verificar diferença de variabilidade em 3 retificadoras com relação à característica empenamento 33
Figura 24 – Aplicação de MSE em processo de medição de diâmetro em uma operação de fresamento 35

Figura 25 – Principais fatores de influência no empenamento de um virabrequim durante o tratamento térmico (α = 0,10) 37
Figura 26 – Indicação gráfica do melhor ajuste do processo para minimizar o empenamento de um virabrequim 37
Figura 27– Motor misturador utilizado para ensaio dos testes de copo 43
Figura 28 – Moldes utilizados no teste de copo: a) vista superior, b) vista frontal 43
Figura 29 – Conjunto Becker e balança utilizado para medidas de densidade 44
Figura 30 – Equipamento Laser Comp modelo FOX 200 44
Figura 31 – Gabarito de preparação do corpo de prova 47
Figura 32 – Máquina Universal de Testes Kratos 47
Figura 33 – Estrutura do experimento 53
Figura 34 – Estrutura do experimento onde se identifica a árvore de amostragem 56
Figura 35 – Mapa de processo identificando os fatores e ruídos que contribuem parao resultado 60
Figura 36 – Gráfico de análise de variabilidade 61
Figura 37 – Gráfico de avaliação numérica: a) média da condutividade térmica b) amplitude 62
Figura 38 – Resultados de densidade das amostras (ensaios em triplicata) 65
Figura 39 – Resultados de condutividade térmica das amostras (ensaios emtriplicata) 66
Figura 40 – Resultados da deformação em % (em triplicata) 67
Figura 41 – Gráfico de probabilidade normal (condutividade térmica) - Linha azul: linha de tendência 69
Figura 42 – Gráfico de pareto - resultado de condutividade térmica 70
Figura 43 – Gráfico de interações 71
Figura 44 – Gráfico do modelo reduzido com os principais fatores 72
Figura 45 – Gráfico de probabilidade normal (condutividade térmica) – Linha azul: linha de tendência 74
Figura 46 – Gráfico de pareto - resultado da condutividade térmica 74
Figura 47 – Gráfico de interações 75
Figura 48 – Gráfico do modelo reduzido com os principais fatores 77

Figura 49 – Gráfico de probabilidade normal (condutividade térmica) – Linha azul: linha de tendência 78
Figura 50 – Gráfico de pareto relacionados aos fatores significativos 79
Figura 51 – Gráfico de variabilidade entre blocos. 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades típicas de espumas rígidas de poliuretano 11
Tabela 2 – Relação das medidas conforme variação da amostra 50
Tabela 3 – Tabela de fatores de variação 51
Tabela 4 – Fatores e níveis estipulados de confundimento 52
Tabela 5 – Estrutura de confundimento entre os fatores e níveis 54
Tabela 6 – Fatores e níveis do DOE 3 55
Tabela 7 – Estrutura de confundimento entre os fatores e níveis atribuídos, onde foi incluído mais um fator considerado como bloco 57
Tabela 8 – Valores resposta do sistema de avaliação de medição 60
Tabela 9 – Resultados relacionados à condutividade térmica, densidade e deformação 63
Tabela 10 – Planilha de avaliação dos resultados X fatores do processo 64
Tabela 11 – Resultados DOE 1 68
Tabela 12 – Resultados DOE 2 73
Tabela 13 – Resultados DOE 3 77

LISTA DE ABREVIATURAS

associação européia de produtores de diisocianato e poliol	ISOPA
avaliação dos componentes de variação	COVs
avaliação do sistema de medição ou *measure system evaluation*	MSE
avaliação numérica das métricas ou n*umerical evaluation of metrics*	NEM
clorofluorcarbonos	CFCs
conselho de reciclagem e recuperação de poliuretano	PURRC
controle estatístico do processo	CEP
delineamento de experimentos ou *design of experiments*	DOE
dietanol amina	DEA
dietileno glicol	DEG
2,4’-diisocianato de tolueno	TDI
4,4'-diisocianato de difenilmetano	MDI
Environmental Protection Agency	EPA
Factor Relationship Diagram	FRD
mapeamento do processo	PMAP
mapeamento do processo de pensamento ou t*hought process map*	TMAP
Poliuretano	PU
Poliuretanos	PUs
poliuretano flexível	PUF
poliuretano rígido	PUR
resíduos sólidos urbanos	RSUs
temperatura de transição vítrea	T_g

SUMÁRIO

RESUMO i

ABSTRACT ii

LISTA DE FIGURAS iii

LISTA DE TABELAS iv

LISTA DE ABREVIATURAS v

INTRODUÇÃO 1

1 REVISÃO DA LITERATURA 4

1.1 RESÍDUOS SÓLIDOS 4

1.2 POLIURETANO (PU) 5

1.2.1 Histórico 5

1.2.2 Síntese 6

1.2.3 Propriedades das espumas rígidas 11

1.2.4 Mercado 12

1.2.5 Resíduos 14

1.2.6 Reciclagem 17

1.2.6.1 *Reciclagem química* 18

1.2.6.2 *Reciclagem mecânica* 18

1.2.6.3 *Reciclagem energética* 27

1.3 METODOLOGIA SEIS SIGMA **28**

1.3.1 Ferramentas da metodologia *seis sigma* 28

1.3.1.1 *Mapa de raciocínio* 29

1.3.1.2 *Mapa de processo* 29

1.3.1.3 *Avaliação numérica das métricas* 32

1.3.1.4 *Avaliação do sistema de medição* 34

1.3.1.5 *Componentes de variação* 35

1.3.1.6 *Delineamento de experimentos* 35

2 METODOLOGIA 42

2.1 MATERIAIS 42

2.2 SELEÇÃO E MOAGEM DOS RESÍDUOS DE PUR 42

2.3 TESTE DE COPO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES 42

2.3.1. Tempo de reatividade 44
2.3.2. Tempo de desmoldagem 44
2.3.3. Densidade 44
2.3.4. Condutividade térmica 45
2.3.5. Resistência à compressão 46
2.3.6. Deformação 48
2.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 49
2.4.1 Mapeamento do processo 49
2.4.2 Avaliação do sistema de medição – MSE 49
2.4.3 Avaliação dos componentes da variação – COV 50
2.4.4 Planejamento Fatorial – DOE 1 51
2.4.5 Planejamento Fatorial – DOE 2 54
2.4.6 Planejamento Fatorial – DOE 3 55
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 58
3.1 MAPEAMENTO DO PROCESSO 58
3.2 AVALIAÇÕES DO SISTEMA DE MEDIÇÃO – MSE 60
3.3 COMPONENTES DE VARIAÇÃO – COV 63
3.4 DESENHO OU DELINEAMENTO EXPERIMENTAL – DOE 1 68
3.5 DESENHO OU DELINEAMENTO EXPERIMENTAL – DOE 2 73
3.6 DESENHO OU DELINEAMENTO EXPERIMENTAL – DOE 3 76
CONCLUSÕES 81
SUGESTÕES E PERSPECTIVAS 82
REFERÊNCIAS 83

INTRODUÇÃO

Tudo que cerca o ser humano um dia será resíduo: casas, automóveis, móveis, pontes, aviões. A este total, somam-se todos os resíduos dos processos de extração, matérias-primas e produção de bens. Assim, em qualquer sociedade, a somatória de resíduos gerados supera a quantidade de bens consumidos.

A sociedade industrial, ao multiplicar a produção de bens, agravou esse processo. Embora seja possível e prioritário reduzir a quantidade de resíduos durante a produção até o pós-consumo, eles sempre serão gerados.

Um dos problemas mais discutidos na atualidade é o gerenciamento dos polímeros que além de apresentarem uma estrutura química complexa com lenta taxa de degradação, são originados de fontes não renováveis como o petróleo. Desde o início do século passado, o uso de polímeros vem se tornando cada vez mais freqüente na sociedade. Das embalagens, passando pelas hastes flexíveis, próteses, componentes eletrônicos, entre outros, os polímeros estão presentes na maioria dos utensílios de uso cotidiano, substituindo aplicações que antes eram de outros materiais. Devido à sua excelente estabilidade química, os polímeros são acumulados em aterros sanitários e lixões, causando um sério problema ambiental, pois dificulta a circulação de líquidos e gases e retarda a estabilização de matéria orgânica.

Os polímeros podem ser classificados em termoplásticos, elastômeros e termofixos. Dentre os inúmeros termofixos existentes, destacam-se os poliuretanos (PUs) que podem ser encontrados na forma de espuma rígida, semi-rígida ou flexível. Estes polímeros são basicamente obtidos por meio de uma reação de polimerização entre um poliol e um isocianato, em presença de outros aditivos, sendo esta formulação variável de acordo com as propriedades desejadas do produto final, podendo atender diversos segmentos do mercado.

Atualmente, os PUs ocupam a sexta posição no mercado dos plásticos mais vendidos no mundo. Dados de 2005 mostram que o consumo mundial de PU foi da ordem de 13,6 milhões de toneladas, com previsão de 16 milhões de toneladas para 2010, enquanto que no mercado brasileiro são consumidas cerca de 280.000 toneladas anuais, comprovando ser um dos produtos mais versáteis empregados pela indústria.

Na indústria de refrigeração, por exemplo, as espumas de poliuretano rígido (PUR) são amplamente utilizadas em portas e gabinetes de refrigeradores e *freezers*, devido à sua excelente propriedade de isolamento térmico, à facilidade de moldagem do material e à simplicidade da reação para a obtenção do produto final. Além disso, a espuma rígida de poliuretano adere fortemente às finas chapas metálicas dos refrigeradores, conferindo ótima resistência estrutural. Porém, neste ciclo, há geração de uma grande quantidade de resíduos de baixa densidade que não permitem práticas de reuso ou reaproveitamento. Por possuírem baixa densidade e elevado volume, ocupam também um espaço considerável nos aterros industriais, o que dificulta sua compactação e torna mais custoso o processo, agravando o problema de destinação final desses resíduos, além de existir ainda o problema de armazenamento temporário do mesmo.

O fechamento do ciclo produtivo com geração de novos produtos a partir da reciclagem de resíduos é uma das alternativas que promovem um destino ecologicamente correto a esses resíduos. O desenvolvimento de tecnologias para reciclagem de resíduos de forma ambientalmente eficiente e segura, que resultem em produtos com desempenho técnico adequado e que sejam economicamente competitivas nos diferentes mercados é um desafio técnico importante, inclusive do ponto de vista metodológico.

Deste modo, a reciclagem se torna uma importante estratégia, porém os termofixos apresentam uma maior dificuldade de reciclagem devido ao alto custo envolvido e à complexidade na tecnologia do processo. Uma das novas tecnologias desenvolvida pela Cannon e pela Mobius, na qual os resíduos de espumas flexíveis de PU foram pulverizados e reintroduzidos no processo, demonstrando que cerca de 10% em massa de PU reciclado poderia ser usado como aditivo em uma espuma flexível modelada, sendo mantidas as especificações de desempenho a um custo mais baixo. As vantagens mais econômicas podem ser de um porcentual mais elevado do uso do pó de PU reciclado na formação de uma nova espuma, principalmente em aplicações na quais as exigências de propriedades forem menores. Estudos preliminares com espuma de PU rígido também foram iniciados, porém ainda sem resultados satisfatórios.

Neste contexto, em função dos argumentos expostos acima, o objetivo geral desta pesquisa foi verificar a viabilidade de incorporação de espuma rígida de

poliuretano como carga, reintegrando ao processo produtivo de injeção, enquanto os objetivos específicos foram:

- definir os percentuais de carga de poliuretano rígido moído para utilização no processo de injeção;
- determinar as faixas de granulometria da carga de pó;
- avaliar a relação entre as variáveis de injeção (temperatura da cura, temperatura do molde, quantidade do agente de expansão) com as variáveis de granulometria e percentual de carga de pó;
- avaliar a relação entre as variáveis de injeção, variáveis de granulometria, percentual de pó e os tipos de matérias-primas;
- determinar a interação estatística entre as variáveis;
- avaliar o efeito de uma faixa de trabalho, previamente determinada, nas variáveis em questão.

1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

Os resíduos sólidos de uma área urbana são constituídos por desde aquilo que vulgarmente se denomina “lixo” (mistura de resíduos nas residências, comércio e serviços e nas atividades públicas, na preparação de alimentos, no desempenho de funções profissionais e na varrição de logradouros) até resíduos especiais, e quase sempre mais problemáticos e perigosos, provenientes de processos industriais e de atividades médico-hospitalares (BRAGA *et al.*, 2003).

O uso da nomenclatura “resíduo sólido” pode sugerir que a definição inclui apenas sólidos, lodos, borras e similares. Entretanto, muitos líquidos são considerados resíduos perigosos, devido à sua alta toxicidade ou porque são misturas de resíduos perigosos com água. Assim, muitos resíduos líquidos são containerizados e transportados como resíduos sólidos. O termo pode incluir até alguns gases containerizados (MARCHI, 2003).

De maneira mais específica e prática, a norma brasileira NBR 10004 caracteriza como resíduos sólidos todos os “resíduos, nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição 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, face à melhor tecnologia disponível”.

Segundo Marchi (2003), o resíduo sólido é qualquer substância ou objeto definido nas categorias do Anexo I da Diretiva 75/442 da Comunidade Econômica Européia, que o detentor descarta, pretende descartar, ou cujo descarte é exigido.

Os resíduos de poliuretanos são gerados durante o processo industrial onde são considerados “scrap” do processo, o que significa desperdício ou na destinação final dos refrigeradores e freezers após o ciclo de vida.

1.2 POLIURETANOS (PUs)

Os poliuretanos (PUs) representam uma importante classe de polímeros termoplásticos e termofixos, visto que suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas podem ser adaptados por meio de reações de polióis e poliisocianatos. Os PUs incluem os polímeros que contêm um número significativo de grupos uretânicos (–HN–COO–), independentemente do restante da molécula (SZYCHER, 1999).

Além dos grupos uretano, os PUs podem apresentar também em sua estrutura hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, grupos éster, éter, amida, uréia, entre outros. Pode-se diferenciar duas estruturas básicas nos PUs, uma flexível e outra rígida, de forma que a razão entre elas altera significativamente suas propriedades. A estrutura flexível é composta por segmentos longos de poliéster ou poliéter, enquato a rígida é formada por segmentos curtos e rígidos de grupos uretano e aromático (ORSIOLI, 2005).

Os PUs podem ser encontrados na forma de espuma rígida, semi-rígida ou flexível. São basicamente produzidos por uma reação de poliadição de um isocianato com poliol e em presença de agentes de cura e expansão, catalisadores, surfactantes e cargas. As ligações cruzadas dos PUs formam-se pela reação dos grupos isocianatos residuais com grupamentos uréia ou uretano (ORSIOLI, 2005).

Dependendo da composição e das características dos reagentes utilizados na síntese, podem ser obtidos PUs com diferentes propriedades. Muitas formulações têm sido desenvolvidas para atender diversos segmentos do mercado. Na área de espumas flexíveis os PUs se popularizam na indústria dos colchões, estofados e assentos automotivos; os semi-rígidos na forma de descansa-braço, painéis e pára-choques; os rígidos como isolante térmico para geladeiras, *freezers* e caminhões frigoríficos, na construção civil, em painéis divisórios, etc. (BECKER, 2002).

1.2.1 Histórico

Os poliuretanos foram desenvolvidos por Otto Bayer em 1937, na Alemanha. Sua comercialização teve início na década de 30, com a fabricação de espumas rígidas, adesivos e tintas. Na década de 40, na Alemanha e Inglaterra, foram originados os elastômeros de PU. A década de 50 registrou o grande desenvolvimento comercial dos PUs, como espumas flexíveis. Na atualidade, o

maior destaque é a modelagem por injeção e reação, que deu ímpeto aos estudos relacionando estrutura molecular e propriedades dos PUs (SILVA, 2003).

As resinas de PU mostram grande versalidade de aplicação durante os anos 80 e 90 no Brasil, sendo utilizadas em diferentes segmentos industriais. Estas resinas podem ser obtidas com densidades que variam de 6 a 1220 kg/m^3, apresentando-se como um elastômero de alta flexibilidade ou de maior dureza ou como um plástico de engenharia (SILVA, 2003).

Atualmente, os PUs são consumidos principalmente sob a forma de espumas flexíveis ou rígidas e elastômeros. Suas aplicações são variadas e incluem volantes, painéis, assentos e pára-choques na indústria automotiva, colchões e assentos na indústria de móveis, sola de sapatos, núcleo de esquis e pranchas de surf, na indústria de esporte e lazer, adesivos, refrigeradores, aquecedores, etc. (SILVA, 2003).

1.2.2 Síntese

As espumas de PU são obtidas basicamente através da reação de polimerização entre o isocianato e o poliol (um ou mais) e demais aditivos, como mostrado na figura 1. A reação é acompanhada por expansões química e física, que ocorrem simultaneamente. A expansão química é ocasionada pela reação entre o isocianato e a água, enquanto a expansão física é proporcionada por um agente de expansão, ambas produzindo CO_2. A expansão física não é tão acentuada quanto à química e, portanto, as paredes celulares não se rompem ao endurecer, conseguindo-se assim uma espuma com a maior parte das células fechadas (ORSIOLI, 2005).

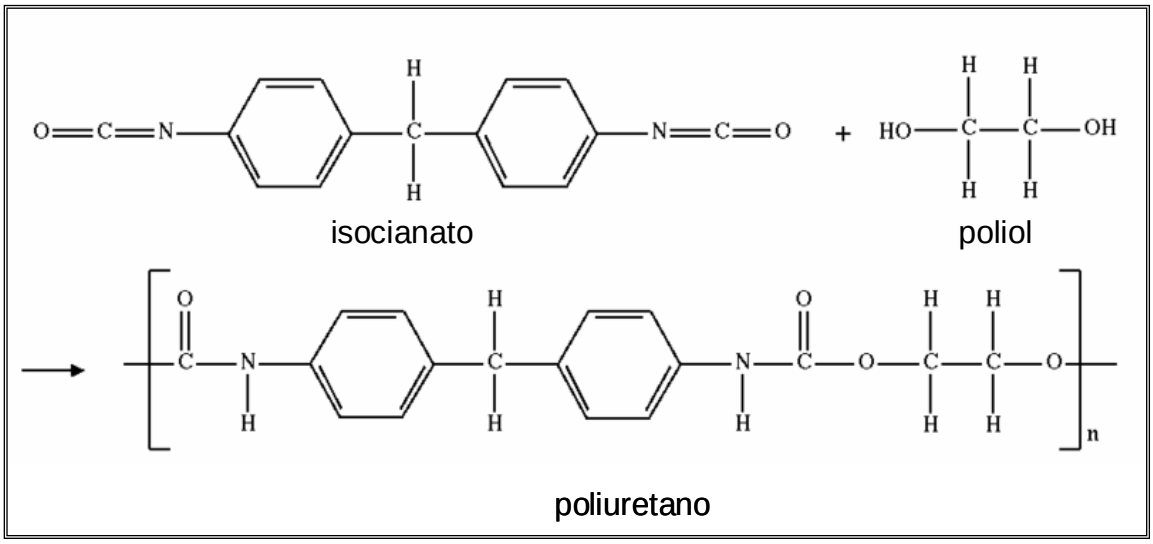

Figura 1 – Exemplo de reação de formação de PU

Os agentes de expansão são utilizados na fabricação de poliuretanos celulares para formar bolhas de gás na mistura reagente. A reação água/isocianato, além de produzir os segmentos rígidos de poliuréia (fator importante para as propriedades dos PUs), libera grande quantidade de calor (fator importante para a vaporização dos agentes de expansão não reativos). As espumas rígidas, devido ao fato de serem sintetizadas com polióis de alta funcionalidade e alta reatividade, liberam calor de reação suficiente para vaporizar os agentes de expansão não reativos. Nas espumas rígidas, uma parcela significativa da excelente propriedade de isolamento térmico é devida à baixa condutividade térmica do gás retido nas células fechadas da espuma (VILAR, 2004).

Os isocianatos são compostos que apresentam um ou mais grupos altamente reativos (-N=C=O). Sua reatividade é explicada pelas possíveis ressonâncias apresentadas na figura 2, sendo que a densidade de elétrons é menor no átomo de carbono, intermediária no nitrogênio e maior no oxigênio. Na reação de polimerização do poliuretano, um centro nucleofílico ligado ao hidrogênio ataca a ligação dupla do –N=C do grupo isocianato. O hidrogênio ativo é adicionado ao átomo de nitrogênio. Grupos aceptores de elétrons, ligados ao grupamento NCO aumentam sua reatividade e os doadores a diminuem, por isso os isocianatos aromáticos são mais reativos que os alifáticos. Os impedimentos estéricos ligados aos grupos NCO ou no composto com hidrogênio ativo provocam diminuição da reatividade (MELLO, 2008).

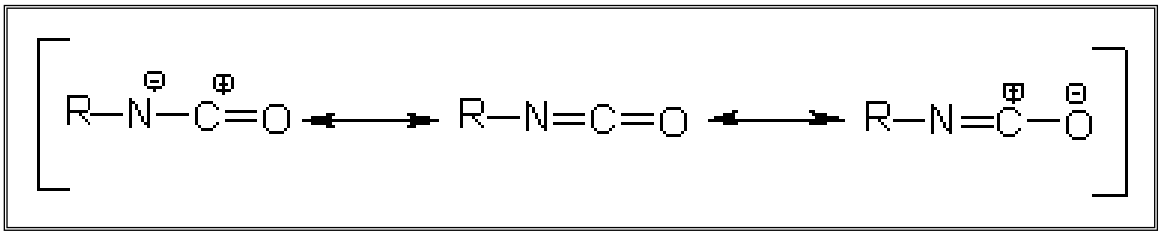

Figura 2 – Estruturas de ressonância do grupamento isocianato
(Fonte: VILAR, 2004)

Os isocianatos podem ser encontrados no mercado nos tipos alifáticos e aromáticos, sendo que cerca de 95% de todos os isocianatos consumidos são derivados do 2,4’-diisocianato de tolueno (TDI) e do 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI). O isocianato mais usado nas espumas rígidas de PU é o MDI, cuja estrutura está ilustrada na figura 3.

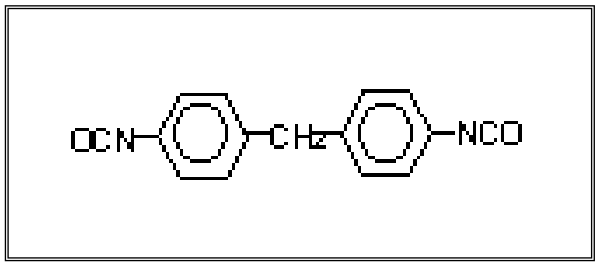

Figura 3 – Estrutura do 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI)
(Fonte: VILAR, 2004)

O MDI é também o isocianato mais consumido no mundo, por possuir isômeros e homólogos de alta funcionalidade, propriedades fisiológicas favoráveis, variedade de tipos e emprego em diferentes áreas e isenção de solventes. Diferentes tipos de MDI são utilizados em diversas aplicações. Quando a fluidez é o fator preponderante, é empregado o MDI polimérico de baixa viscosidade e menor funcionalidade. O MDI polimérico, que possui funcionalidade mais elevada, maior viscosidade e fluidez menor, é usado na fabricação de blocos, reduzindo as tendências a rachaduras e descoloração no coração do bloco da espuma rígida (VILAR, 2004). O MDI possui aspecto líquido e coloração castanha, sendo amplamente utilizado com polióis formulados para aplicações de espumas rígidas de poliuretano nas indústrias de refrigeração, de isolamento térmico e de construção civil. É utilizado também para fabricação de espuma semi-rígida de poliuretano para

enchimento de cavidades, onde se requer conforto e segurança, bem como para aplicações em peças técnicas de espuma rígida estrutural com pele integral (BAYER S/A, 1996).

A quantidade de isocianato para reagir com o poliol e água é calculada em termos de equivalentes estequiométricos. Esta quantidade pode ser ajustada, dependendo do sistema da espuma e a propriedade requerida, ajuste que ocorre por meio do índice de isocianato. A variação deste índice na espuma determina a rigidez final do polímero, pois está associado ao aumento das ligações cruzadas em função do consumo de sítios reativos de isocianatos (MELLO, 2008).

Os polióis são compostos hidroxilados, tais como poliésteres, poliéteres, óleo de mamona, polibutadieno líquido com terminação hidroxílica, etc. Seu número de hidroxilas, na maioria das vezes, varia de 350 a 550 mg de KOH/g. Os polióis com massa molar entre 1.000 e 6.000 g/mol e funcionalidade entre 1,8 e 3,0, dão origem à espumas flexíveis e elastômeros, enquanto aqueles com cadeia curta, com massa molar variando entre 250 e 1.000 g/mol e alta funcionalidade (3 a 12) produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas e tintas de alto desempenho (VILAR, 2004).

Além dos isocianatos e polióis, uma grande variedade de produtos químicos pode ser adicionada para controlar ou modificar tanto a reação de formação dos PUs quanto as suas propriedades finais, sendo esses: agentes de cura, extensores de cadeia, agentes de expansão, catalisadores, agentes tensoativos (surfactantes), aditivos, cargas, etc. (VILAR, 2004).

Os extensores de cadeia ou formadores de ligações cruzadas são polióis ou poliaminas de baixa massa molar, utilizados para melhorar as propriedades dos PUs e aumentar o número de ligações covalentes em PUR (como espumas rígidas e semi-rígidas), quer pela formação de estrutura de domínios de segmentos rígidos segregados no caso dos extensores de cadeia e agente de cura, quer pela introdução de ligações cruzadas covalentes no caso dos formadores de ligações cruzadas. O termo extensor de cadeia é mais utilizado na fabricação de PUs pelo processo em uma etapa. Os extensores de cadeia reagem com o diisocianato para formar segmentos rígidos de poliuretano (álcoois) ou de poliuréia (aminas) (VILAR, 2004).

Os agentes de cura são normalmente difuncionais e quimicamente semelhantes aos extensores de cadeia. O termo agente de cura é mais utilizado na

fabricação de PUs obtidos pelo processo em duas etapas (processo pré-polímero) (VILAR, 2004).

Os catalisadores são largamente empregados na manufatura dos diversos tipos de PUs. Diferentes tipos de catalisadores são usados, tais como aminas terciárias alifáticas ou aromáticas e compostos organometálicos. As aminas terciárias, muito usadas para como catalisadores para formação de espumas flexíveis de PU, são usadas tanto na catálise da reação do isocianato com o poliol formando o poliuretano, quanto na catálise da reação com a água, formando poliuréia e desprendendo gás carbônico (atuando como agente de expansão). Os catalisadores organometálicos são empregados em catálise da reação do isocianato com o poliol formando PU. O principal catalisador, a base de estanho, atua como ácido de Lewis, interagindo com os sítios básicos dos compostos do isocianato e poliol (ORSIOLI, 2005).

Os surfactantes são materiais essenciais na síntese da maioria dos PUs, pois promovem a mistura de reagentes pouco miscíveis, reduzem a tensão superficial, estabilizam as paredes celulares e estruturam a poliuréia precipitada durante a reação da espuma. A maioria das espumas flexíveis e rígidas são sintetizadas com a utilização de organosilanos ou surfactantes a base de silicone. Os polieterpolisiloxanos são os surfactantes mais usados em espumas rígidas, promovendo a formação de uma estrutura de células fechadas, uniformes e sem vazios (MELLO, 2008; VILAR, 2004).

Os catalisadores e surfactantes desempenham papel importante no processo de espumação. Se a velocidade da reação é suficientemente rápida, a massa polimérica em crescimento adquire uma estrutura reticulada que aprisiona o agente de expansão nas células fechadas (VILAR, 2004).

As cargas, sob forma de partículas ou fibras, são utilizadas na maior parte do PUs, para reduzir custos e melhorar propriedades. Nas espumas flexíveis, as cargas são utilizadas para aumentar a densidade e a resistência à compressão e nas rígidas, principalmente em painéis, para aumentar a resistência à compressão.

As espumas rígidas de PU possuem estrutura rígida altamente reticulada, responsável pelas suas propriedades mecânicas. Sua estrutura apresenta células fechadas, que contribui também para a rigidez da espuma. Somado a isso, a condutividade térmica do gás retido nestas células é o fator preponderante nas propriedades isolantes da espuma. O mecanismo de formação das espumas de

PUR envolve diferentes reações químicas, que ocorrem desde as etapas de nucleação até o crescimento final da espuma (VILAR, 2004).

1.2.3 Propriedades

As espumas de PUR, cujas propriedades estão relacionadas na tabela 1, são materiais termorrígidos, de baixa densidade, com células fechadas apresentando uma estrutura macromolecular altamente reticulada.

Tabela 1 – Propriedades típicas de espumas rígidas de poliuretano

Propriedade	**Unidade**	**Valor**	**Método**
Condutividade térmica	W/mK	0,018-0,023	DIN 52612
Densidade	Kg/m^3	> 30	-
Teor de células fechadas	% vol.	> 90	DIN 53420
Fator de resistência à difusão do vapor d'água (sem revestimento)	-	30/100	DIN 52615
Resistência à compressão (10%)	N/mm^2	0,10	DIN 53421
Coeficiente de expansão térmica linear (DT=100K)	mm/m	4,9-7,3	-
Temperatura máxima de uso prolongado	°C	110-130	-
Temperatura máxima por períodos curtos (resistência ao betumem quente)	°C	250	-
Inflamabilidade	-	B2	DIN 4102
Resistência química	Resistência a todos os produtos usados na indústria de construção		

Fonte: Vilar (2004)

As espumas rígidas com células abertas são utilizadas somente em aplicações especiais. O caráter termorrígido é evidenciado pelo fato de que as espumas rígidas não são fusíveis, tem alto ponto de amolecimento e boa resistência a produtos químicos. O material pode ser usado em faixas de temperatura de -200°C a +150°C. O contato, por curtos períodos de tempo, com matérias que estejam numa temperatura de 250°C, como a cobertura com betumem quente, não danifica a espuma. Apesar do seu caráter termorrígido, as espumas rígidas de PU são mais dúcteis do que quebradiças. As propriedades dependem da densidade da espuma,

conforme tabela 1. A tensão de ruptura e o módulo aumentam com o aumento da densidade e somente o alongamento na ruptura decresce (VILAR, 2004).

1.2.4 Mercado

Atualmente, os PUs ocupam a sexta posição no mercado dos plásticos mais vendidos no mundo, com cerca de 5%, comprovando ser um dos produtos mais versáteis empregados pela indústria. Somente nos Estados Unidos são consumidos 43% do total mundial de PU, como ilustra o gráfico da figura 4. O maior consumo é em isolamento térmico de contêineres e tubulações com 40% do total e em construção com cerca de 60%, estando assim distribuído: 43% como placas e blocos para isolamento; painéis com 27%; aglutinante 15%; e 15% em aplicações como *spray*, sistemas de um componente, entre outros. Em 2001, o consumo global estimado de espumas de PUR na área de construção foi de 1,4 milhões de toneladas (VILAR, 2004).

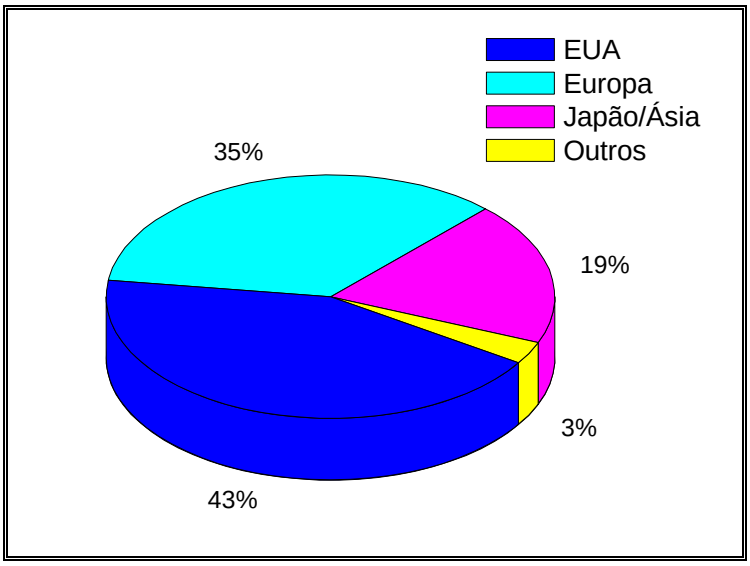

Figura 4 – Distribuição mundial do consumo de PU

O mercado latino-americano, com um consumo anual estimado em 500.000, representa de 5 a 6% do mercado mundial, apresentando taxa de crescimento de 5% ao ano. Atualmente, o mercado brasileiro para os PUs consome cerca de 280.000 toneladas anuais, correspondendo a aproximadamente 55% do total latino americano e a 68% do MERCOSUL (ORSIOLI, 2005).

As espumas flexíveis abrangem a maior parte do mercado brasileiro de PU (colchões, estofados e automotivos), com cerca de 71%, enquanto as espumas rígidas, com 13% do mercado, ocupam o segundo lugar no consumo de PU no Brasil. É importante destacar que a maior parte da utilização das espumas rígidas (58% do volume) está voltada para o segmento da refrigeração doméstica e o restante para o mercado de transporte (17%), construção civil (16%), predominantemente painéis/telhas tipo sanduíche e isolação térmica (*spray*, injeção e bloco) e outros (9%), conforme figura 5 (VILAR, 2004).

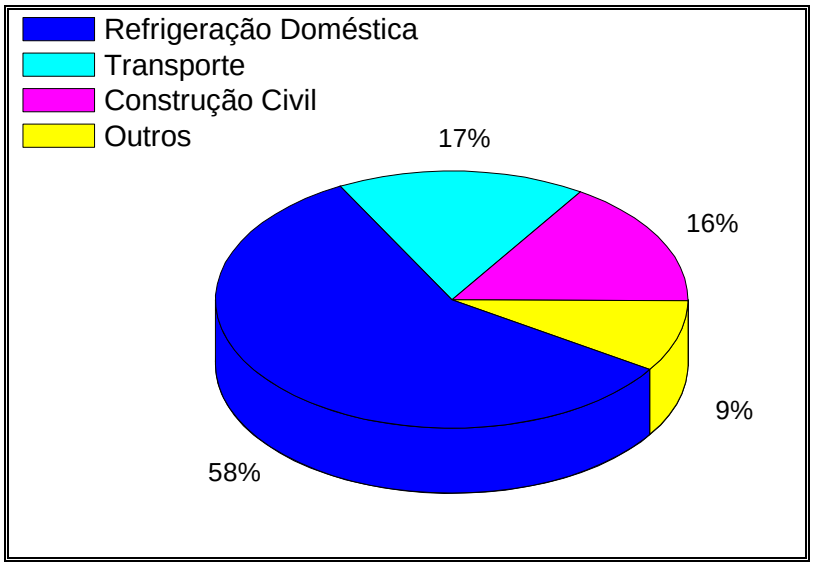

Figura 5 – Consumo de espumas rígidas de PU por segmento

Desde os anos 60, o mercado de espumas rígidas cresceu até atingir 2,2 milhões de toneladas em 2000. Hoje, esse valor é de 4 milhões de toneladas anuais, correspondendo a 28% do consumo mundial de PUs, sendo 18% em construção (painéis laterais e tetos) e 10% em isolamento térmico. Dentre os PUs, as PUR apresentam a maior taxa de crescimento, estimada em 4-5% anuais (VILAR, 2004).

O mercado brasileiro contemplou um volume total de sistemas (isocianato + poliol) de 36.000 toneladas em 2000, e cerca de 39.000 em 2001, com crescimento estimado em 4-6% (VILAR, 2004).

1.2.5 Resíduos

A análise de custos associada à prática atual de gestão de resíduos é fundamental na avaliação da viabilidade econômica da reciclagem e no interesse do gerador em desenvolvimento de alternativas de reciclagem. Segundo um levantamento da *Environmental Protection Agency* (EPA), mesmo nos EUA, boa parte das empresas não realizam apropriação direta dos custos ambientais, especialmente porque os sistemas de contabilidade não prevêem esta rubrica. Segundo esse estudo, os custos ambientais podem chegar até a 20% do total e, geralmente, eles estão debitados em algum departamento, juntamente com os de produtos e processos. Os custos de contingência para eventuais atividades de remediação das áreas de deposição, multas ambientais, etc., que podem ocorrer inclusive por mudança futura na legislação, não são considerados de forma direta. Os custos de disposição de resíduos em aterro incluem também embalagem, tratamento, transporte, licenciamento ambiental, etc. Além dos custos diretos, existem os indiretos, como o desgaste da imagem da empresa devido à sua gestão ambiental ineficiente, que pode levar a confrontos com organizações sociais e perda de consumidores. Esse é outro fator que pode determinar o interesse por uma tecnologia de reciclagem (DESIMONE e POPOFF, 1998).

De todos os resíduos gerados na indústria de refrigeração existem alguns que não permitem práticas operacionais de reuso ou reaproveitamento. Um exemplo na indústria de refrigeração é o poliuretano. O poliuretano na indústria de refrigeração é utilizado como isolamento térmico de portas e gabinetes de refrigeradores e *freezers*.

A figura 6 mostra o fluxo de produção de refrigeradores e *freezers*, ressaltando a geração de resíduos de cada processo. No processo de montagem (T5) é onde ocorre a maior geração do resíduo de PU, sendo que na unidade Joinville, atinge aproximadamente 6 toneladas/mês. Estes resíduos também são gerados após o sucateamento do produto, através de movimentações internas ou externas e do retorno da assistência ao consumidor. Nestes casos, a geração está relacionada ao desmonte do gabinete isolado ou da porta isolada.

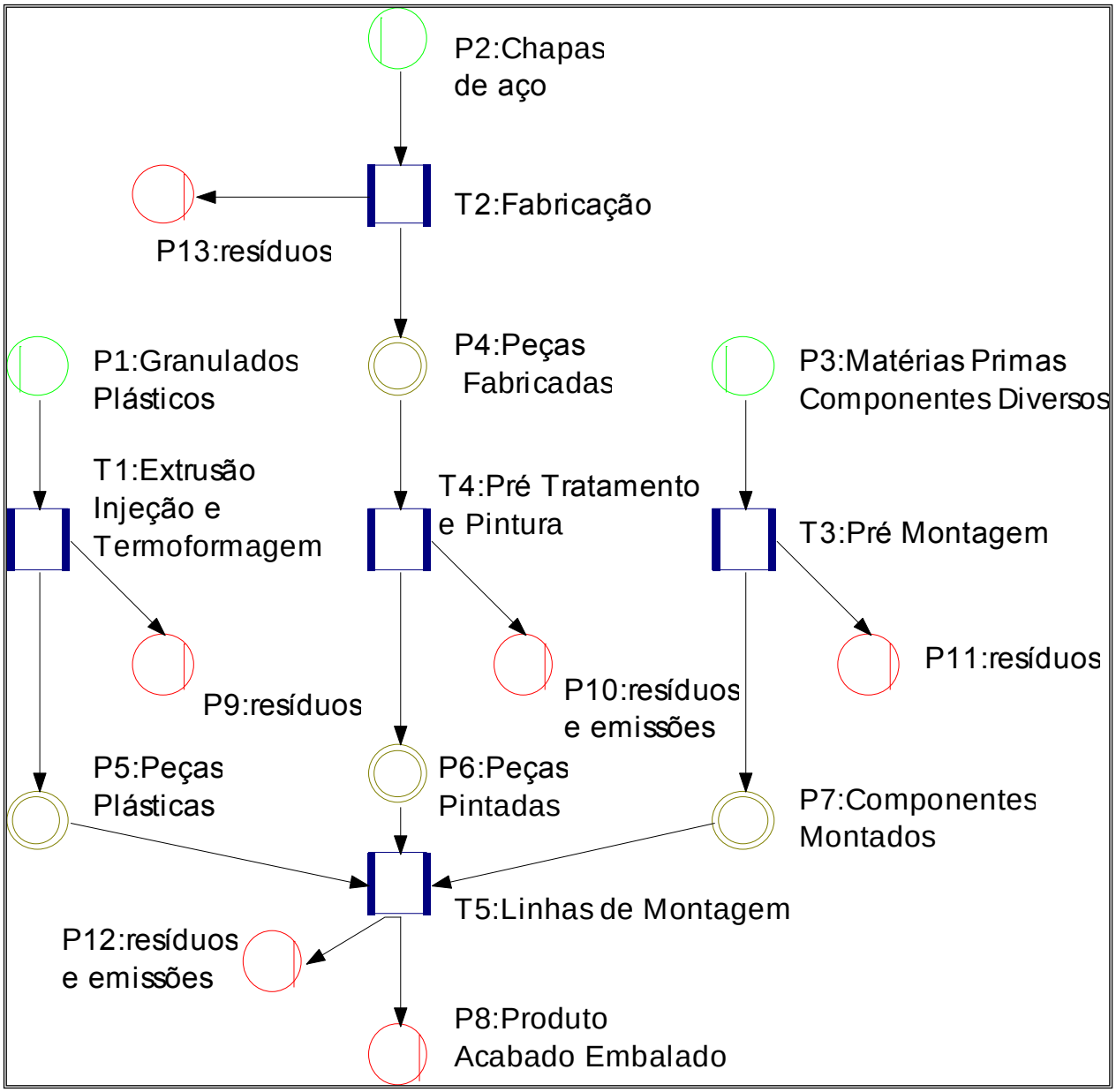

Figura 6 – Fluxograma do processo de produção conforme análise ambiental

(Fonte: Arquivo pessoal)

As figuras 7 e 8 ilustram a retirada do PU dos gabinetes isolados de refrigeradores. Ressalta-se o problema ocasionado pelo armazenamento temporário desses resíduos, pois possuem baixo peso específico, ocupando elevado volume e necessitando, portanto, de um grande espaço físico para sua disposição, como pode ser observado na figura 9, o que torna custoso o processo de destinação final, gerando impacto inclusive nas pilhas de resíduos no local de estocagem.

Figura 7 – Desmontagem do gabinete isolado do refrigerador 440 litros

(Fonte: Arquivo pessoal)

Figura 8 – Vista da parte interna do gabinete

(Fonte: Arquivo pessoal)

Figura 9 – Vista de uma das áreas de armazenamento de portas
(Fonte: Arquivo pessoal)

1.2.6 Reciclagem

A indústria de PU tem identificado tecnologias viáveis para a recuperação e reciclagem dos resíduos de seus produtos pós-consumo, bem como, resíduos gerados no processo de fabricação. Por exemplo, em 2002, dos 386 milhões de kg de PU que foram utilizados na produção de tapetes e almofadas, 376 milhões de kg foram obtidos de sucata de espuma de PU. Do total de sucata utilizada, 23 milhões kg vieram de resíduos pós-consumo (ZIA *et al.*, 2007).

A reciclagem é uma obrigação dos novos tempos e os resíduos de espumas rígidas têm sido reutilizados com adição de isocianato (MDI) e prensagem em temperaturas elevadas, para a obtenção de placas com aplicações diversas, desde assoalho até mobiliário (VILAR, 2004).

Os termofixos apresentam uma maior dificuldade de reciclagem devido ao alto custo envolvido e à complexidade na tecnologia do processo (REVJAKIN, 2000).

Os estudos de reciclagem química dos PUs indicam que os polióis produzidos durante o processo químico podem ser incorporados numa variedade de aplicações do próprio PU, com pouca perda nas propriedades físicas (REVJAKIN, 2000).

Anos de pesquisa, estudos e ensaios resultaram em uma série de métodos de reciclagem e de recuperação de PUs, que podem ser economicamente e ambientalmente viáveis. As quatro grandes categorias são a reciclagem mecânica, reciclagem química ou termoquímica, reciclagem energética e reciclagem de produtos, como mostra a figura 10 (ZIA *et al.*, 2007).

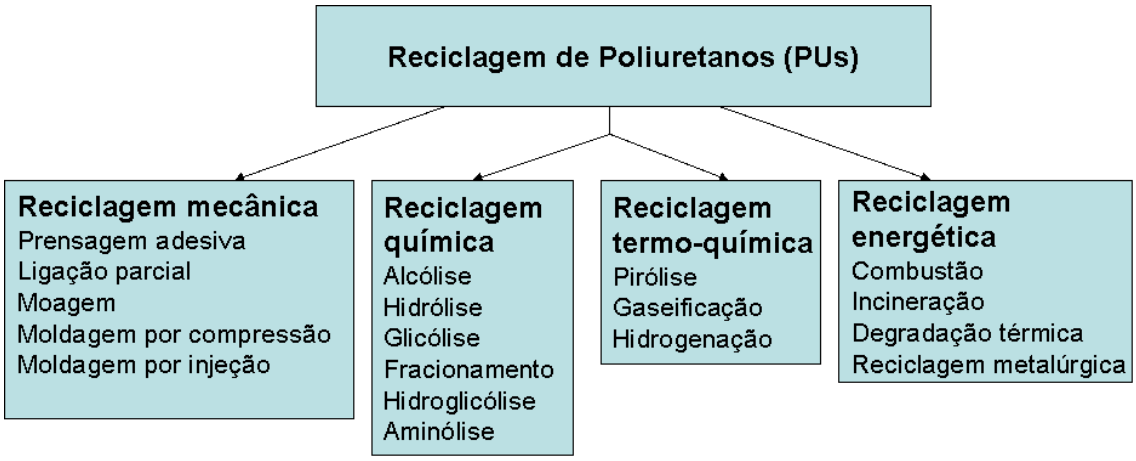

Figura 10 – Painel de potenciais reciclagens de PUs

(Fonte: ZIA *et al.*, 2007)

1.2.6.1 *Reciclagem mecânica*

A reciclagem mecânica é uma tecnologia emergente, eficaz e economicamente viável para reciclagem de espumas de PUR e seus compostos. O primeiro passo necessário para a reciclagem de PU envolve uma série de processos necessários para a redução do tamanho das partículas da espuma original de um produto a um nível que permita que os materiais sejam reprocessados em um processo de transformação secundária. Os diferentes tipos de resíduos de PU são gerados através de produtos antigos descartados ou através do desperdício na produção (por exemplo, aparas, sucata peças, etc.), são geralmente reduzidos a uma forma mais utilizável, tais como flocos, pó ou *pellets*, dependendo do tipo

particular de PU que está sendo reciclado. Na maioria dos casos, isto pode ser feito tanto na geração dos flocos como na moagem do PU, a fim de proporcionar os meios necessários para a reciclagem (ZIA *et al.*, 2007).

A transformação da espuma de poliuretano flexível (PUF) em um pó fino, e conseqüentemente a mistura do pó como carga com o poliol para fazer uma nova espuma é uma tecnologia em ascensão (KANARI *et al.,* 2003). Para obter um ótimo processamento, o resultado final da moagem deve ser menor que 0,2 mm e preferencialmente menor que 0,1 mm, dependendo da aplicação. A reciclagem de espumas de assentos de automóveis foi bem sucedida utilizando a moagem de PU. A tecnologia de moagem envolve os seguintes processos: moagem de dois rolos, com facas, em pelotas ou flocos, com discos, por criogenia, por extrusão ou pelo processo *grind flex* (ZIA *et al.*, 2007).

O processo de moinho de dois rolos consiste em pelo menos um par de rolos, girando em direções opostas em diferentes velocidades, como ilustra a figura 11 (SCHEIRS, 1998). Durante os primeiros dois anos da década de 90, a moagem por rolos, demonstrada na figura 12, foi desenvolvida para dar o melhor resultado na moagem das espumas flexíveis, enquanto que para espumas rígidas de PU, o moinho de dois rolos tem maior rendimento e uma diminuição na partícula, chegando a dimensões tão pequenas como 85 µm.

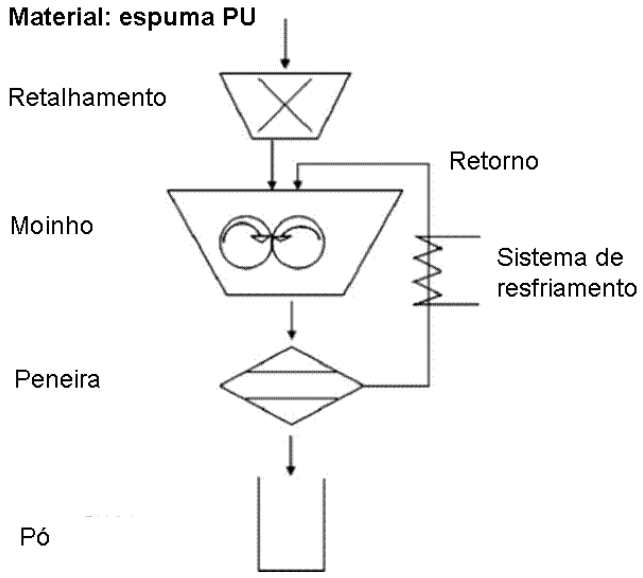

Figura 11 – Moinho de dois rolos

(Fonte: ZIA *et al.*, 2007)

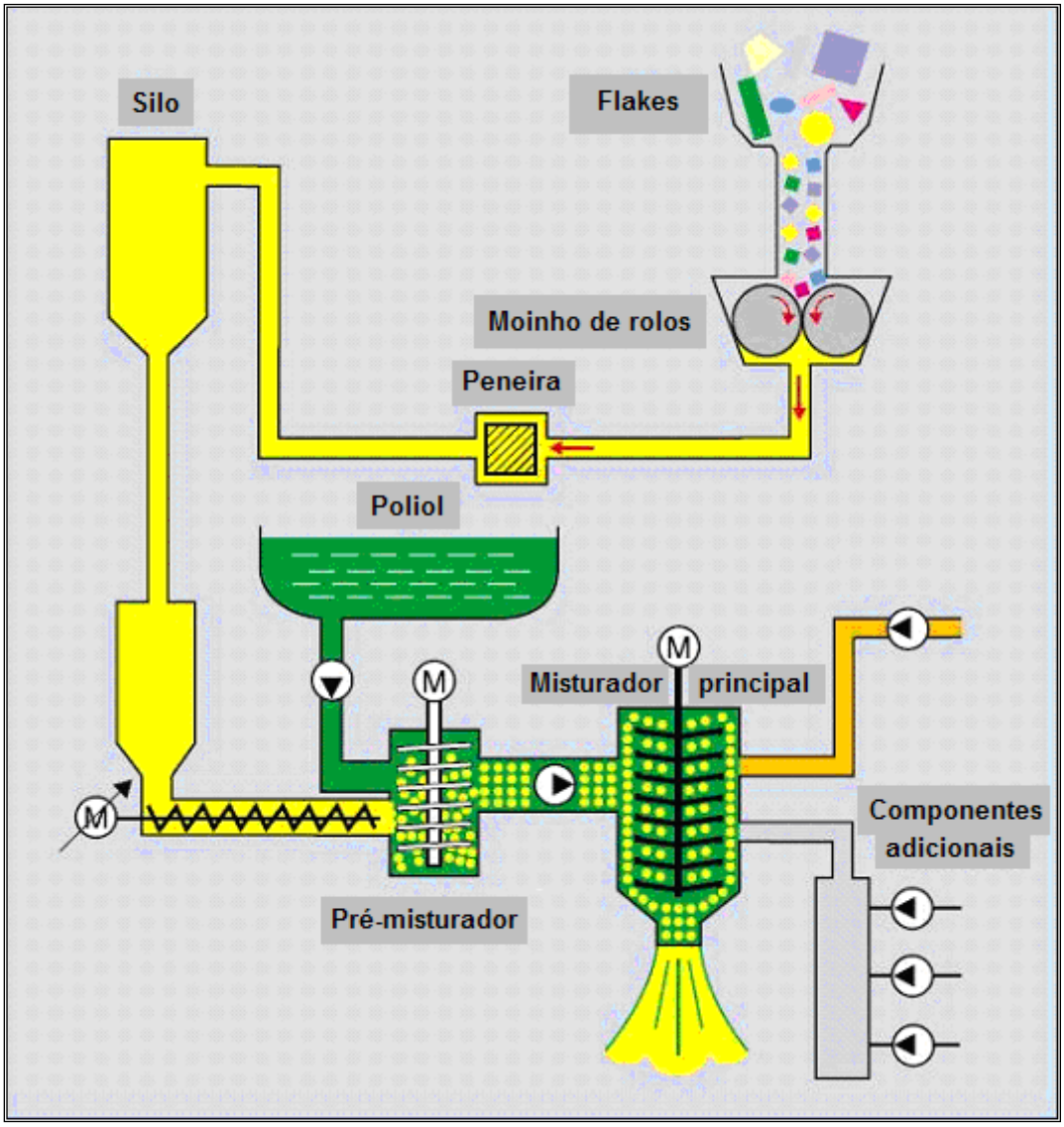

Figura 12 – Esquema de utilização do pó com a resina virgem em moagem por rolos (Fonte: ZIA *et al.*, 2007)

Um fator que limita a quantidade de moagem de espuma de PUR que pode ser reciclagem por esta tecnologia é a viscosidade do poliol, principalmente após a mistura de partículas finas que podem ser manipuladas pelo equipamento de transformação. Esta prática normalmente permite a utilização de até 15% em massa utilizando na mistura com poliol e MDI (SCHEIRS, 1998).

Para o uso de TDI a utilização do pó em massa pode chegar a 25%. O grande problema dos processos de moagem para o tratamento dos resíduos é o da economia, sendo que a moagem da sucata de espuma de PU de tamanho abaixo 100-125 µm não é exceção a isso (ZIA *et al*., 2007).

Um método de reciclagem de espuma de PU consiste em moer o material em partículas de aproximadamente 6,5 a 12,7 mm, moldando-o em temperatura e pressão elevada. Normalmente as temperaturas utilizadas são acima da temperatura de transição vítrea (T_g) da espuma e as cargas, tais como a dolomita e a fibra de vidro, são utilizadas para obter as propriedades específicas (GERBRESEALASE *et al.*, 2001).

Em 1997, uma nova tecnologia foi desenvolvida pela Mobius envolvendo a pulverização de espumas de PU em moinhos de dois rolos em temperatura ambiente, sendo que o PU resultante em pó obtinha tamanhos de partícula < 2500 µm e até 500 µm. As sucatas de espuma flexível são moídas, obtendo-se um pó, o qual é reintroduzido com um aditivo na produção da espuma nova, conforme ilustrado na figura 13.

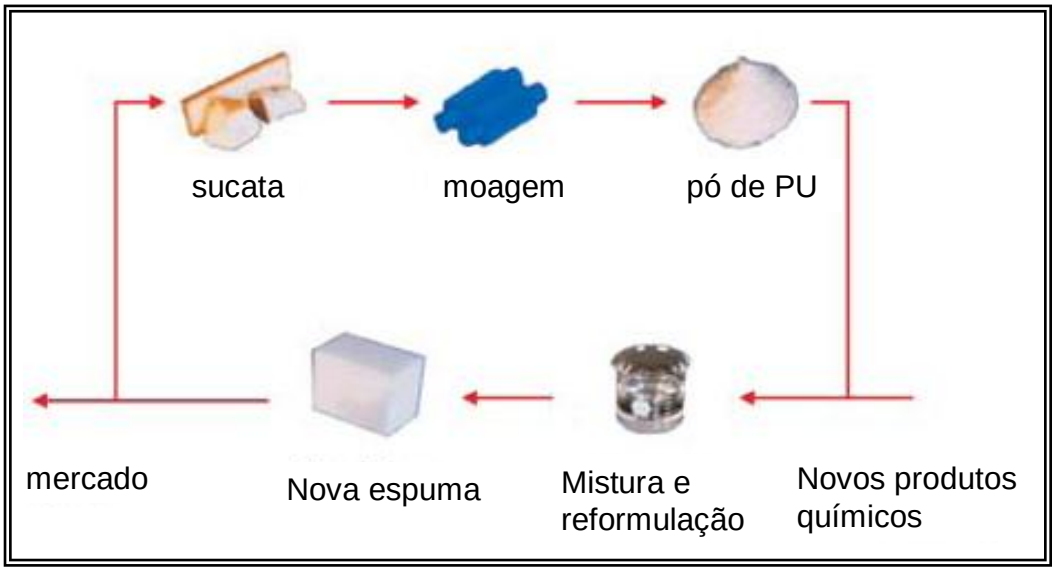

Figura 13 – Fluxo de reciclagem de PU flexível da Mobius
(Fonte: CANNON e MOBIUS)

A planta que usa um moinho de dois rolos é um equipamento de pó-separação especificamente projetado para moer espuma de PU. Os pedaços de espuma flexíveis são moídos primeiro para uma classificação segundo o tamanho de cerca de 10 mm, e então alimenta um equipamento que reduz a espuma para um tamanho comum de 500 µm, conforme ilustrado nas figuras 14 e 15.

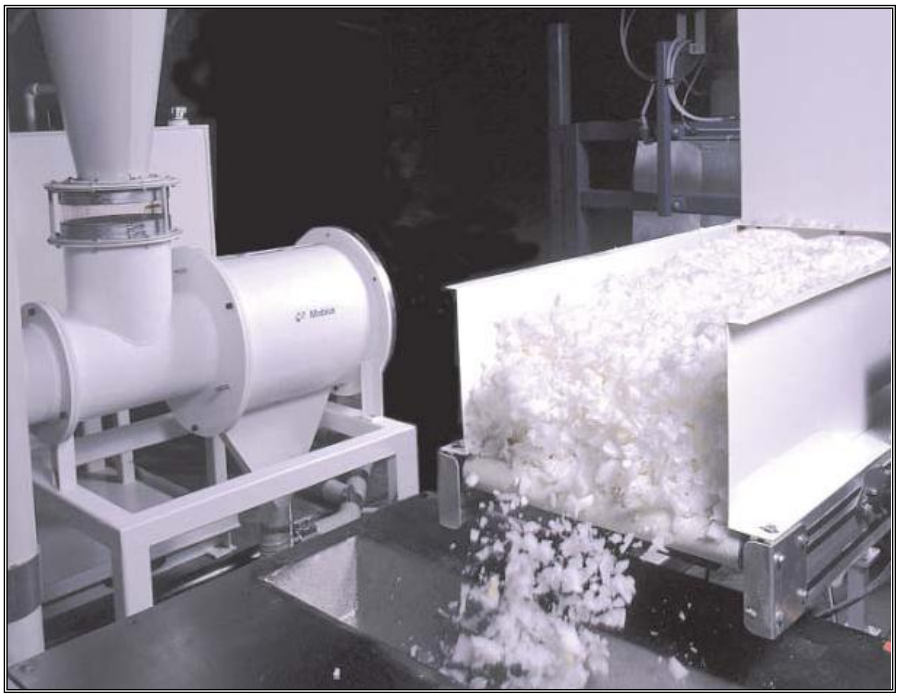

Figura 14 – Moinho da Mobius

(Fonte: CANNON e MOBIUS)

Figura 15 – Moinho da Mobius

(Fonte: CANNON e MOBIUS)

A Cannon e a Mobius desenvolveram em parceria um protótipo de injeção de PU para espuma flexível, sendo o sistema formado pelo moinho fabricado pela Mobius (figura 16) e o sistema de injeção com cabeçote de 3 vias da Cannon, composto por poliol, isocianato e um pó ultrafino de PU flexível. Este terceiro fluxo de material no cabeçote (pó) é de baixa pressão, sendo que a mistura no cabeçote de injeção acontece em alta pressão (cerca de 150 bar), conforme figura 17.

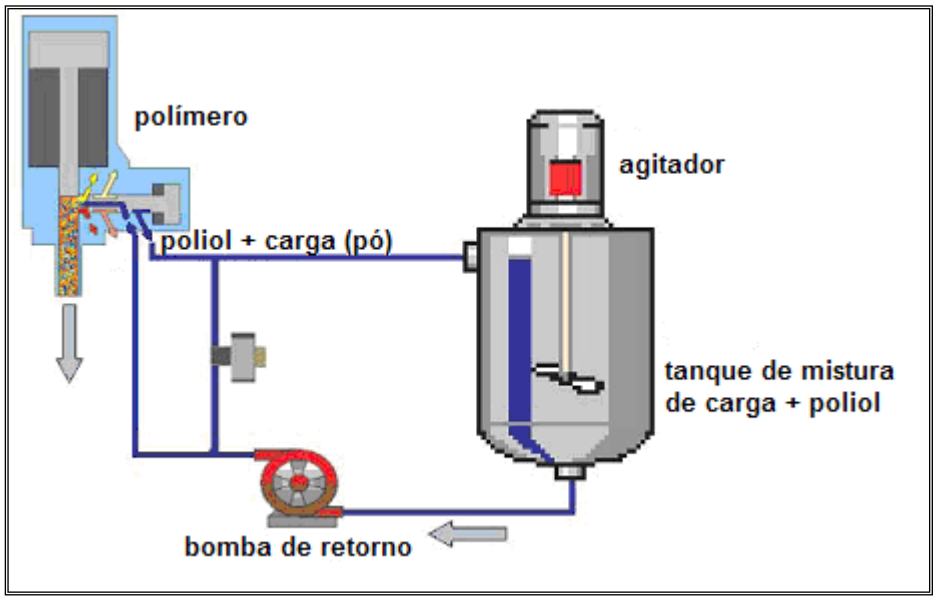

Figura 16 – Fluxo da mistura de pó no agitador e no cabeçote de injeção
(Fonte: CANNON e MOBIUS)

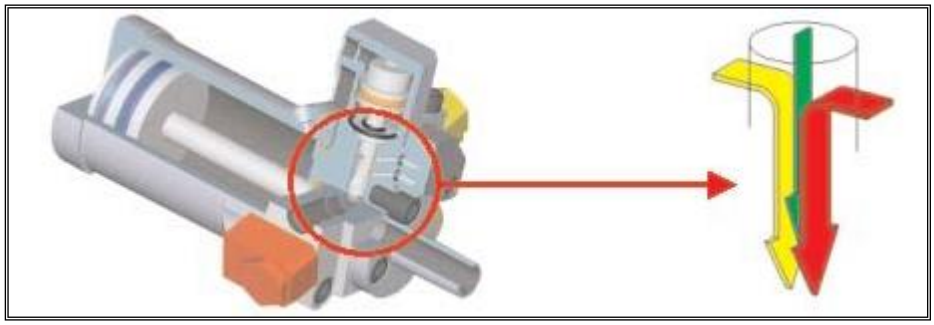

Figura 17 – Cabeçote de injeção de três vias da CANNON
(Fonte: CANNON e MOBIUS)

Uma das metas da Cannon e Mobius era demonstrar que uma porcentagem economicamente viável de pó de PU reciclado poderia ser usada dentro de uma espuma flexível modelada, mantendo o desempenho, das quais as da indústria de automóvel obtiveram os resultados mais interessantes (CANNON, 2003).

De acordo com a Cannon (2003), 10% em massa de pó de PU reciclado pode ser usado, sem mudanças significativas nas propriedades da espuma, bem como na formulação, resultando em redução de custos industriais. Para a produção de assentos de carros e apoios de cabeça, onde as exigências em termos de propriedades mecânicas e físicas da espuma são menores, podem ser utilizadas porcentagens de pó até mais altas.

As aplicações destes materiais são para automóvel, roupa de cama, e mobília, mostrando excelentes resultados em termos de propriedades físicas e mecânicas das espumas de PU resultantes. Estudos preliminares com espuma de PUR também foram iniciados, mas ainda sem resultados plausíveis (CANNON, 2003). Entretanto, outra empresa alemã comercializa um processo de reciclagem de espuma de PUR, no qual os resíduos são moídos até torná-los um pó fino e reintroduzidos como aditivo na produção de uma nova espuma, com até 12% em massa (JENSEN, 2000).

O PU pulverizado pode ser misturado então com o poliol e usado para a manufatura da nova espuma. Quanto mais moído o PU, melhor a viscosidade na mistura pó resina de poliol. Equipamentos com produções contínuas de 100 kg/h até 1000 kg/h estão disponíveis. Somente obter o pó não é o bastante, pois o processo tem que ser economicamente viável (CANNON, 2003).

Na Europa, o custo do processo típico está em torno de 0.13 €/kg para uma operação de tamanho médio, sendo que o transporte, a armazenagem, a separação e outros são de aproximadamente 0.30-0.35 €/kg, enquanto o custo do pó total vem a 0.43-0.48 €/kg. Como o custo do pó é significativamente menor que o das substâncias químicas que o substitui, o produtor de espuma pode economizar substituindo a substância química pelo pó (CANNON, 2003).

1.2.6.2 *Reciclagem química*

A hidrólise é a reação de PU com água, produzindo como intermédiários tanto polióis como aminas no processamento de resíduos de PU. Quando recuperados, os polióis podem ser usados como combustíveis eficazes, enquanto os intermediários podem ser reutilizados para produzir outros componentes de PU. Este método utiliza um aquecimento, em ambiente livre de oxigênio para converter o PU e plásticos em gases, óleos e sólidos. O material recuperado através de hidrólise foi aplicado aos

resíduos de espuma PU em automóveis durante a década de 1970, nos EUA. A condição do vapor superaquecido em 200°C foi usada para converter espuma de resíduos de acentos de carros em duas fases líquidas no interior do reator por cerca de 15 min, onde há um fator de redução de 30 vezes A química pode ser resumida conforme mostra a figura 18 (*Z*IA *et al.,* 2007).

$$R'–NH–CO–O–R'' + H_2O \rightarrow R–NH_2 + HO–R + CO_2$$
$$R'–NH–CO–NH–R'' + H_2O \rightarrow 2R–NH_2 + CO_2$$

Figura 18 – Reação típica de hidrólise de PU

A partir desta descoberta foi sugerido que os líquidos podem ser percolados ou destilados, separando os polióis e diaminopirimidina tolueno para reutilização. Focando mais tarde na valorização e reciclagem dos polióis, foi mostrado que a temperatura de vapor de superaquecimento deve ser em torno de 288°C, produzindo um poliol que resultou em uma nova espuma de PU para acentos quando misturado a 5% de material virgem. Uma temperatura demasiadamente alta gera uma diminuição na recuperação de polióis úteis, enquanto os polióis recuperados a temperaturas demasiadamente baixas dão origem a uma espuma de PU instável. A hidrólise do PU é prejudicada por uma economia desfavorável sendo pela falta de mercados para os produtos reciclados (*Z*IA *et al.,* 2007).

A glicólise é quando o PU reage com dióis a temperaturas acima de 200°C, sendo de longe o método mais amplamente utilizado para reciclagem química de PU, principalmente em PUR e em PUF. O objetivo é a recuperação de polióis para a produção de novos materiais de PU. A glicólise implica em pré-aquecimento nos materiais pré-moídos (grânulos de 6 mm) de sucata de PU por várias horas, preferencialmente de espuma de PUR em temperaturas de 180-220°C com glicóis de altos pontos de ebulição e catalisador. A reação da glicólise de PU está ilustrada na figura 19 (*Z*IA *et al.,* 2007).

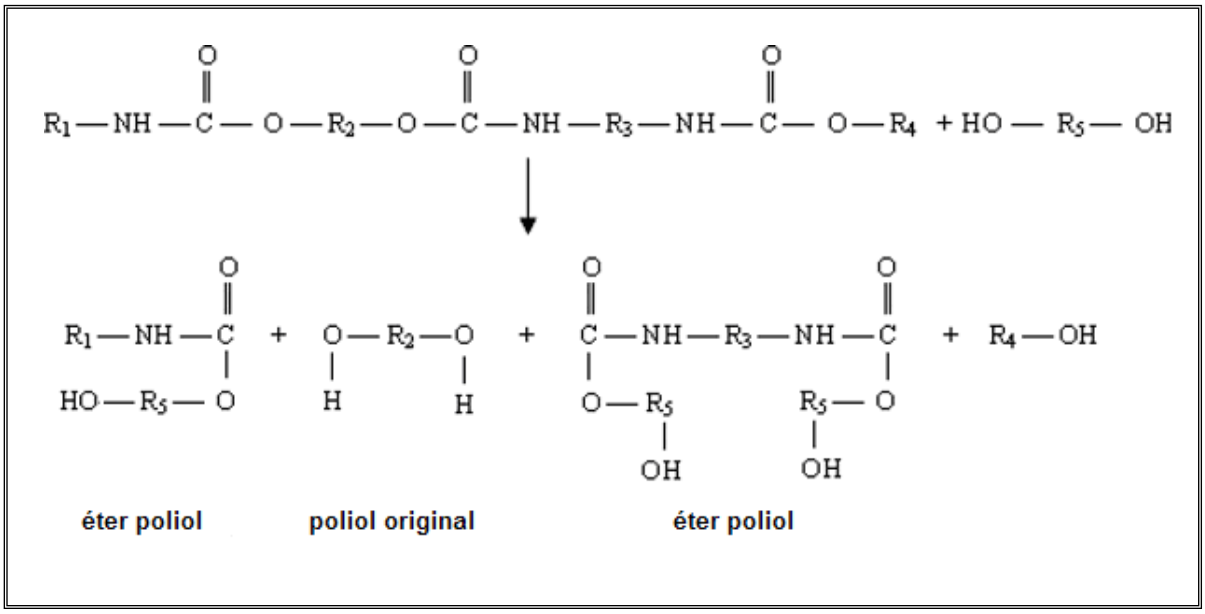

Figura 19 – Reação de glicólise de PU resultando na formação de éter poliol

O glicol é normalmente o dietileno glicol (DEG), com reagente dietanol amina (DEA). Em temperaturas muito abaixo de 180°C ocorre baixa atividade catalítica, enquanto que em temperaturas acima de 220°C ocorrem reações colaterais indesejáveis para as aminas. Após a reação química completada, o material é resfriado, filtrado e/ou misturados com polióis virgens e formulados em poliol/isocianato em casa de sistemas onde é comercializado para os fabricantes de produtos de PU. Todo o processo leva cerca de 8 horas. Para o processo de catálise é importante que a formação de aminas aromáticas seja evitada. Uma vez que o glicol é um reagente e um solvente, a proporção para a reação glicol/PU sucata é de 60/40. A glicólise é um processo baseado na interação química entre PUs e compostos de hidroxilas. Devido à presença do efeito do grupo de hidroxilas, os produtos obtidos a partir de glicólise de PUR, são conhecidos como polióis secundários (ZIA *et al.,* 2007).

Dependendo da aplicação específica, o produto resultante pode ser adicionado ao componente de poliol em quantidades de até 80%. A BASF licenciou sua tecnologia proprietária de glicólise para vários clientes europeus e, em conjunto com a *Philip Enviromental* de Ontário, no Canadá, inaugurou recentemente a primeira fábrica na região do NAFTA (Detroit, Michigan) (BASF, 2006).

1.2.6.3 *Reciclagem energética*

O uso da reciclagem energética é muitas vezes considerado o único método adequado de disposição do material recolhido onde não existem mercados e nem podem ser criados. Este método de recuperação se aplica fortemente a sucata de PU que possui na sua mistura alguns outros tipos de materiais como, por exemplo, os laminados a madeira, couro ou tecidos ou outros materiais misturados. Além disso, alguns materiais possuem aditivos de retardo anti-chama, o que torna a recuperação e reciclagem muito difícil. A incineração de uma espuma de PU resulta numa redução de volume em cerca de 99%, o que implica na redução da ocupação de aterros sanitários e industriais, ao mesmo tempo em que destrói CFC e outros agentes de expansão nocivos que fazem parte de algumas espumas (ZIA *et al.*, 2007).

Existe tecnologia disponível para evitar o consumo de combustíveis fósseis para geração de energia e ao mesmo tempo eliminar os resíduos de PU. Em experimentos conduzidos pela Europa pelo conselho de reciclagem e recuperação de poliuretano (PURRC), o acréscimo de espuma de PUF aos resíduos sólidos urbanos (RSUs) em até 20% em massa, produziu um potencial significativo de transferência energética conforme figura 20, com geração de emissões inferiores aos limites operacionais (ZIA *et al.*, 2007).

Na Europa, a associação européia de produtores de diisocianato e poliol (ISOPA) continua a apoiar o uso da incineração cuidadosamente controlada para converter os resíduos pós-consumo em energia. A utilização de RSUs como combustíveis é considerada o estado da arte na valorização energética e na geração de gases envolvendo o uso de tecnologias limpas, onde estas plantas estão localizadas em várias regiões européias (www.isopa.org).

Os países como Suíça, Suécia, Alemanha e Dinamarca estão utilizando este processo como prestação de serviço de energia elétrica para as comunidades locais, bem como energia térmica para aquecimento de casas, de forma que até 10% dos lares podem ser atendidos com este tipo de unidade. A indústria européia de PU, especificamente PUR, considera a recuperação de energia a partir destes resíduos como a melhor opção para eliminação, pois contempla aspectos econômicos e práticos na sua utilização (ZIA *et al.*, 2007).

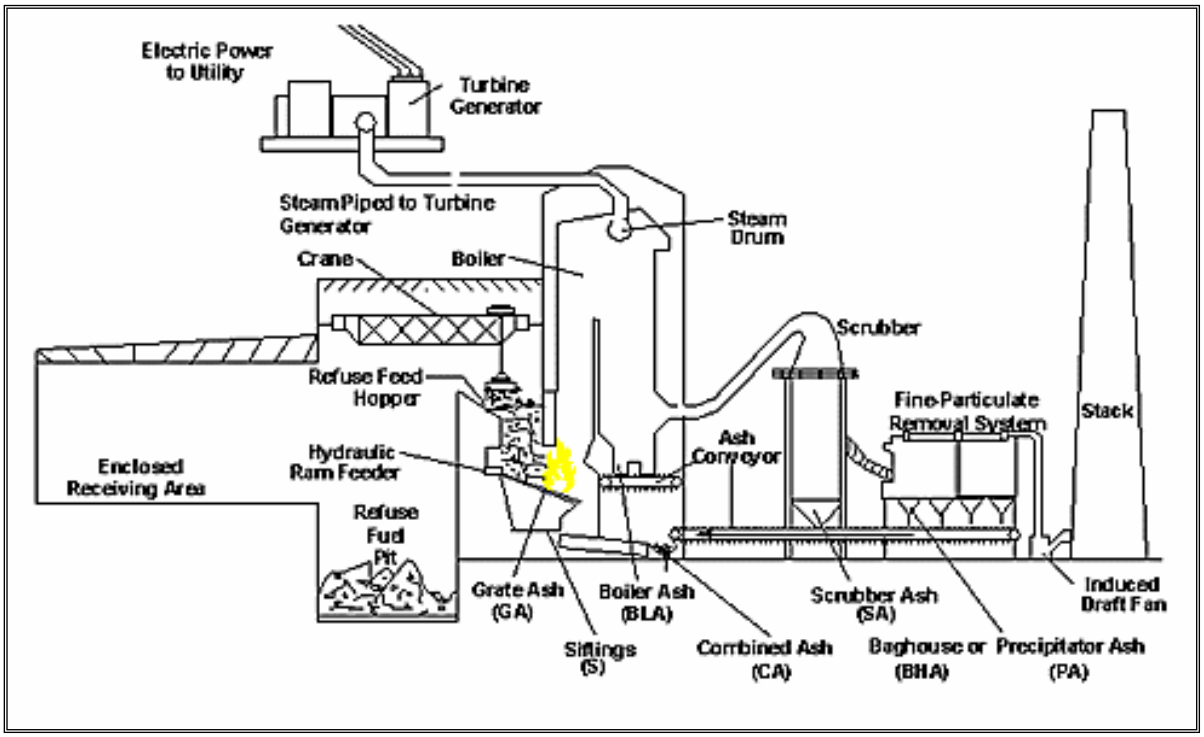

Figura 20 - Municipal Solid Waste (MSW) - destino do resíduo sólido municipal (Fonte: ZIA *et al.*, 2007)

1.3 METODOLOGIA SEIS SIGMA

O termo *sigma* refere-se a uma medida da dispersão em torno da média (desvio padrão) gerada por um determinado processo, de modo que o termo *seis* indica o número de desvios padrões que um processo deve conter entre a sua média e os requisitos do cliente para ser considerado um processo *seis sigma* (CHOWOHURY, 2001). No gráfico ilustrado na figura 21, considera-se que a média do processo permanece centrada em relação às especificações ($\mu = 0$).

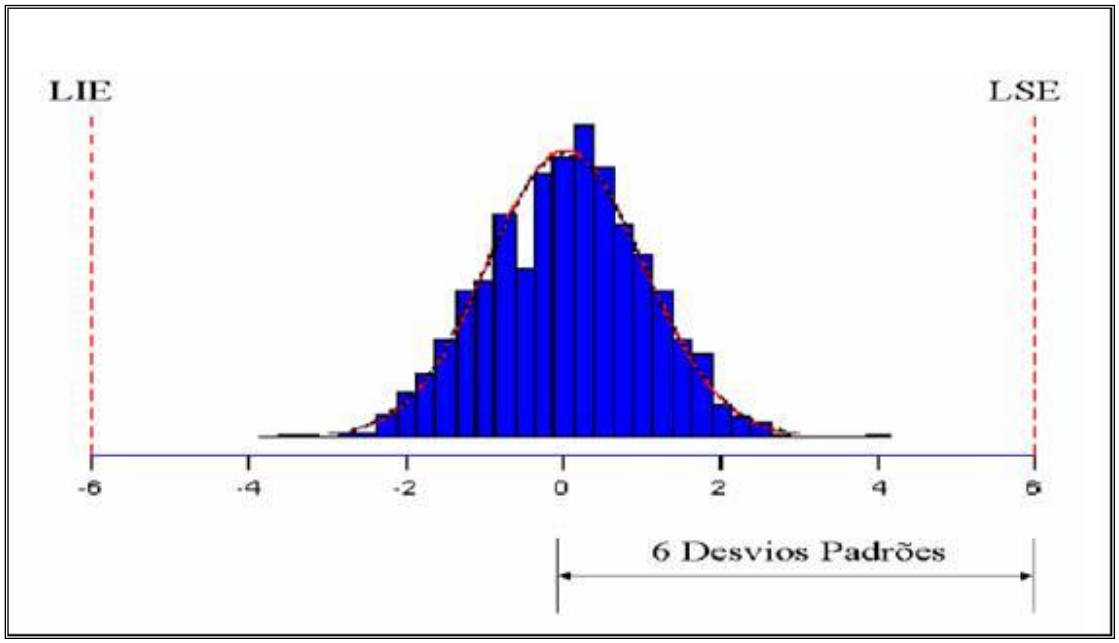

Figura 21 – Um processo *seis sigma* deve ter no mínimo 6 desvios padrões entre a sua média e os limites de especificação
(Fonte: OLIVEIRA, 2003)

A filosofia *seis sigma* consiste na contínua redução de variação através de uma metodologia que segue as etapas: Definir, Medir, Analisar, Melhorar e Controlar (DMAMC). A metrologia é a essência da metodologia *seis sigma*, na qual a atividade de medir certo é fundamental para o correto direcionamento de ações que possibilitem que se alcance as metas estabelecidas (OLIVEIRA, 2003).

A filosofia *seis sigma* pode ser resumida como uma metodologia estruturada por um conjunto de ferramentas estatísticas focadas na contínua diminuição da variação dos processos gerando resultados financeiros para a empresa com respaldo e gerenciamento dos níveis mais altos da estrutura hierárquica da organização (OLIVEIRA, 2003).

1.3.1 Ferramentas da metodologia *seis sigma*

1.3.1.1 *Mapa de raciocínio*

O mapeamento do processo de pensamento ou *thought process map* (TMAP) é uma ferramenta utilizada para estabelecer, de uma maneira lógica, quais são as etapas a serem seguidas para o desenvolvimento de um projeto, quais são as

entradas, saídas e questões a serem respondidas em cada etapa. O PMAP deve contemplar todas as etapas do projeto seguindo a metodologia DMAIC, bem como identificar a etapa em que o projeto se encontra. A aplicação desta ferramenta não exige um conhecimento mais aprofundado de metrologia, porém certamente estará indicando a necessidade e planejando datas para atividades tais como coleta de dados, análise dos processos de medição entre outras em que a metrologia deve ser corretamente aplicada para o sucesso do projeto (OLIVEIRA, 2003).

1.3.1.2 *Mapa de processo*

Após definido o escopo do projeto dentro da metodologia *seis sigma* é importante realizar um mapeamento do processo (PMAP). Para o desenvolvimento desta ferramenta é fundamental conhecer o processo de maneira a verificar as diferenças entre (SANDERS *et al.,*1998):

- o que se pensa que o processo é;
- como o processo foi idealizado;
- como o processo realmente é.

Durante o mapeamento do processo é importante verificar e registrar as entradas e saídas de cada etapa do processo, bem como verificar a funcionalidade das respectivas especificações.

Toda a filosofia do *seis sigma* é simplificada numa equação *Y= f(x1, x2, x3, ... xk)*, ou seja, a saída de um processo é função das suas entradas. Na etapa de mapeamento do processo a identificação das entradas do processo, ilustrada na figura 22, é muito importante, pois identifica-se quais entradas devem ser controladas de maneira a obter a saída almejada (SANDERS *et al.,*1998).

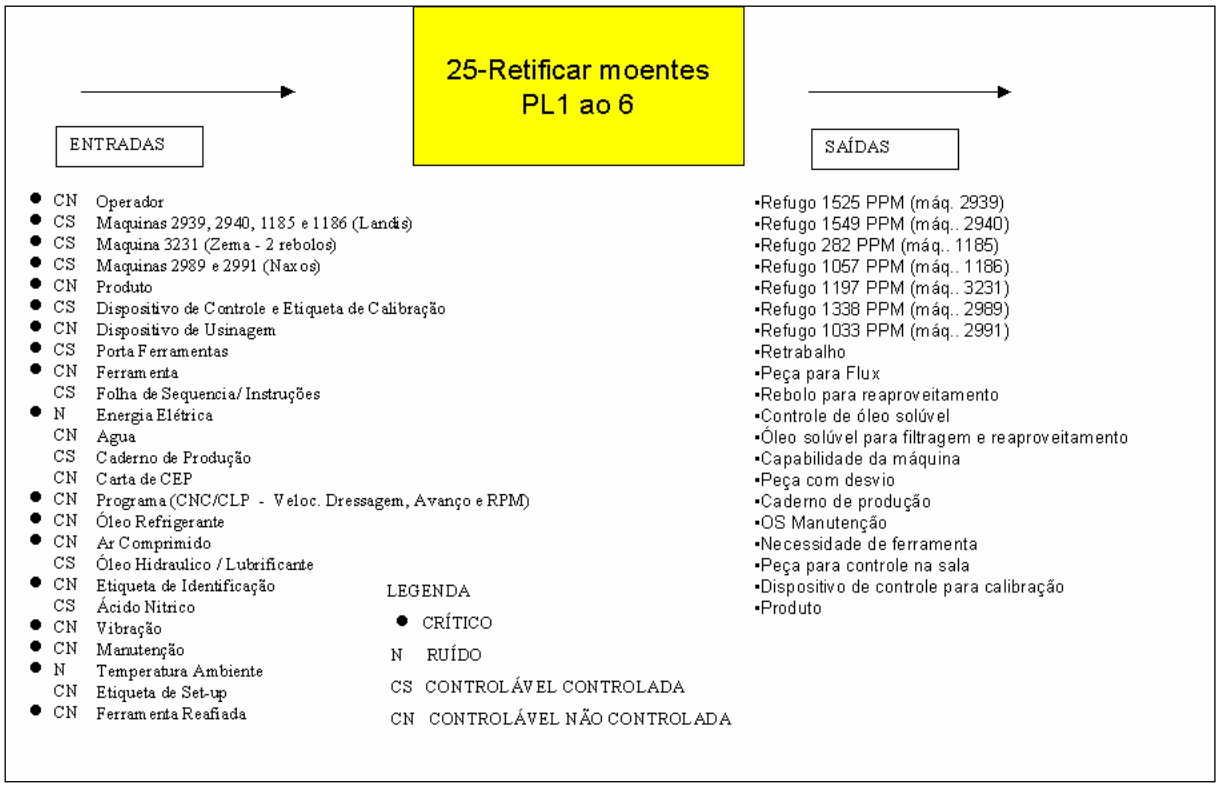

Figura 22 – PMAP parcial da operação de retificar moentes identificando entradas e saídas - observa-se a classificação das entradas
(Fonte: OLIVEIRA, 2003)

A classificação das entradas auxilia na preparação do delineamento de experimentos ou *design of experiments* (DOE), sendo que a participação dos responsáveis pelo processo (por exemplo: operador de máquina, supervisor de produção, engenheiro do processo, engenheiro de manutenção, etc.) é fundamental para maior confiabilidade da informação. Um PMAP deve permitir uma visualização dos seguintes itens ((SANDERS *et al.*,1998)

- principais atividades do processo;
- variáveis de entrada;
- criticidade das entradas;
- restrições do processo (por exemplo gargalo);
- retrabalho e sub – processos;
- fornecedores;
- clientes;
- saídas do processo.

1.3.1.3 *Avaliação numérica das métricas*

A aplicação da avaliação numérica das métricas ou *numerical evaluation of metrics* (NEM) também não é recente, tendo sido utilizada com o nome de Carta de Controle inicialmente na década de 20, quando Shewart foi acionado pela empresa *Western Electric*, em Chicago, para auxiliar na busca da uniformidade de seu processo de fabricação (SHEWART,1934).

Shewart notou dois tipos de variação no processo, as decorrentes de causas aleatórias e as decorrentes de causas especiais e detectou dois tipos de erros, a atribuição a um resultado uma causa de variação especial, quando na verdade provem de uma causa de variação comum ou a atribuição a um resultado uma causa de variação comum, quando na verdade é proveniente de uma causa de variação especial (SHEWART,1934).

Os gráficos de controle foram então desenvolvidos no final da década de 20 por Shewart, que definiu controle da seguinte como “um fenômeno pode ser considerado controlado quando, através do uso de experiência anterior, pode-se prever, pelo menos dentro de certos limites, como é esperado que o fenômeno varie no futuro”. Deming difundiu o trabalho de Shewart quando se juntou ao departamento de guerra dos Estados Unidos da América e posteriormente, quando ensinou fundamentos da qualidade no Japão. Atualmente, esta ferramenta é amplamente utilizada nas indústrias com nome de controle estatístico do processo (CEP), porém por muitas vezes sendo tratada como uma ferramenta de uso obrigatório, sem o conhecimento do potencial da ferramenta na busca de uma melhor compreensão das causas de variação do processo (SHEWART,1934).

O nome avaliação numérica das métricas dado a esta ferramenta no *seis sigma* é bastante interessante, pois ele dá início a uma forma diferente de analisar a variação do processo, auxiliando a quebrar os paradigmas como o da obrigatoriedade de implementar cartas de CEP em todos os processos de fabricação, criado durante as décadas de 80 e 90 nas implementações do Controle Estatístico do Processo nas industrias (SANDERS *et al.,*1998).

O NEM tem como objetivo analisar quais são as fontes de variação do processo, quer sejam causas especiais ou aleatórias, com enfoque em minimizar a variação do processo aplicado a saídas e entradas do processo identificadas como críticas no PMAP, e não a implementação de cartas de CEP. Dentro deste conceito

são realizadas avaliações no processo, a princípio em caráter transitório, onde é analisada a influência das entradas (por exemplo, máquinas, turnos, operadores, matéria-prima) do processo no comportamento da saída do mesmo. Após esta análise, ações devem ser implementadas para minimizar a variação do processo. (SANDERS *et al.,*1998)

Na figura 23 observa-se a aplicação da ferramenta NEM em uma operação de usinagem, onde está sendo avaliada a diferença de comportamento de 3 máquinas distintas com relação a característica empenamento. A confiabilidade metrológica na aplicação do NEM é fundamental, pois através desta ferramenta busca-se analisar a diferença de variabilidade de determinadas fontes de variação do processo tais como máquinas, turnos, etc. e uma excessiva variabilidade do processo de medição pode levar a conclusões completamente equivocadas. Na metodologia *seis sigma* antes da aplicação do NEM é necessário a realização de uma avaliação da variabilidade do processo de medição (SANDERS *et al.,*1998).

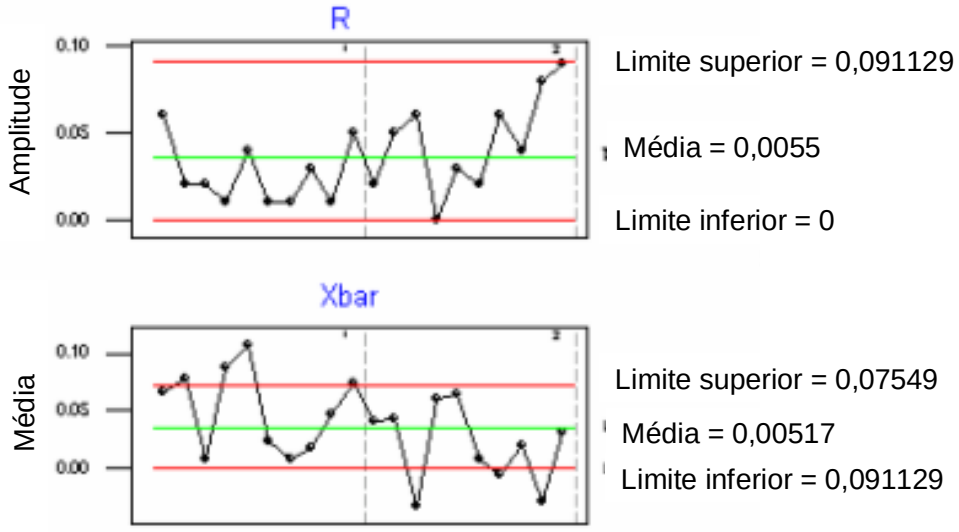

Figura 23 – Exemplo de NEM aplicado para verificar diferença de variabilidade em 3 retificadoras com relação à característica empenamento

(Fonte: OLIVEIRA, 2003)

1.3.1.4 *Avaliação do sistema de medição*

Antes do início da coleta de dados para as avaliações do NEM, é fundamental conhecer e minimizar a variação proveniente do processo de medição, através da realização de uma avaliação cuidadosa envolvendo equipamento, operadores, turnos, etc (WHEELER, 1992). O objetivo de um estudo da avaliação do sistema de medição ou *measure system evaluation* (MSE) é prover uma visão geral sobre os erros de medição.

Um estudo MSE identifica e quantifica as diferentes fontes de variação que afetam o processo de medição possibilitando uma ação direta nesta fonte para minimizar esta variação.

A variação do resultado da medição possui duas fontes de variação:

- variação do processo (σ Processo);
- variação da medição (σ Medição).

$$\sigma \text{ total } 2 = \sigma \text{ Processo2} + \sigma \text{ Medição2}$$

Ao realizar um MSE compara-se a magnitude da variação do processo de medição com a magnitude da variação do processo de fabricação, e busca-se conhecer as fontes de variação do processo de medição. Dentro da metodologia *seis sigma* busca-se realizar o MSE através de uma seqüência de análises prática, gráfica e analítica (WHEELER, 1992).

O MSE tem como objetivo verificar a variação entre as medições, sendo que o sistema de avaliação somente é aprovado quando são atendidas algumas premissas (WHEELER, 1992):

- discriminação (resolução), que é a habilidade tecnológica do sistema de medição em diferenciar adequadamente as medições repetidas;
- precisão/repetibilidade, que é a variação entre medições das mesmas características na mesma peça pela mesma pessoa, usando o mesmo instrumento;
- a precisão de um processo de medição, a qual se refere à quantidade de variação que existe dentro de um subgrupo num MSE.

A figura 24 ilustra as cartas R e X barra, onde são identifcadas as amplitudes e a medida individual, com os seus limites superiores e inferiores.

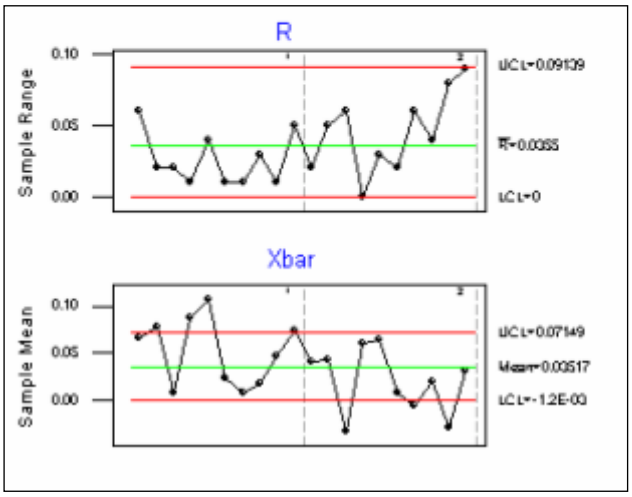

Figura 24 – Aplicação de MSE em processo de medição de diâmetro em uma operação de fresamento
(Fonte: OLIVEIRA, 2003)

1.3.1.5 *Componentes de variação*

A análise dos componentes da variação (COV) tem os objetivos de conhecer as variações do processo; determinar a contribuição de cada componente de variação; fornecer orientação e direcionamento para melhoria do processo (onde e como atuar) e auxiliar na identificação de fatores e níveis para o DOE (WHEELER, 1992).

As principais características do COV são estudos observacionais e a variação dos componentes. Não é uma estratégia para tratamento de ruídos. São calculadas a contribuição percentual da variação de cada componente (WHEELER, 1992).

Como requisitos para análise do COV destaca-se o MSE aprovado e a variável resposta fácil de ser definida e de fácil mensuração, sendo que deve ser considerada como f(x) = Y mensurável (WHEELER, 1992).

1.3.1.6 *Delineamento de experimentos*

A ferramenta delineamento de experimentos ou *design of experiments* (DOE) é extremamente poderosa para verificar quais as principais fontes de variação de um processo de manufatura e auxiliar na determinação do melhor ajuste do processo. Porém, a utilização da mesma deve ser cuidadosamente preparada, através da utilização das ferramentas PMAP e NEM, que devem ser aplicadas por uma equipe com experiência no processo a ser analisado, pois desta maneira o número de experimentos necessários diminui, já que as experiências vivenciadas podem direcionar e acelerar os experimentos, diminuindo conseqüentemente o custo da aplicação dos mesmos (MOEN, 1997).

Com a finalidade de aumentar a confiabilidade nos resultados obtidos de um DOE, recomenda-se que os processos de medição envolvidos sejam cuidadosamente avaliados e tenham sua variabilidade minimizada antes da realização do mesmo. A metrologia aqui se destaca, pois se os processos de medição não possuírem uma incerteza de medição adequada à variabilidade do processo de fabricação, para cada condição testada (experimento), então todo o experimento poderá ser inútil para minimizar a variabilidade do processo de fabricação, gerando apenas custos adicionais (OLIVEIRA, 2003).

O gráfico da figura 25 exemplifica e demonstra que os fatores indutor (C) e potência do PL (A), exercem influência significativa no empenamento de um virabrequim, na operação de tratamento térmico. Na figura 26 observa-se que os menores valores de empenamento foram obtidos com os fatores indutor, Pot PL, Pot HL, Peso Cab HL no nível baixo (-1) e o Peso Cab PL no nível alto (+1), indicando este como sendo o melhor ajuste da operação de tratamento térmico para minimizar o empenamento do virabrequim, considerando-se o fato de nenhuma interação analisada ter um impacto significativo no experimento (OLIVEIRA, 2003).

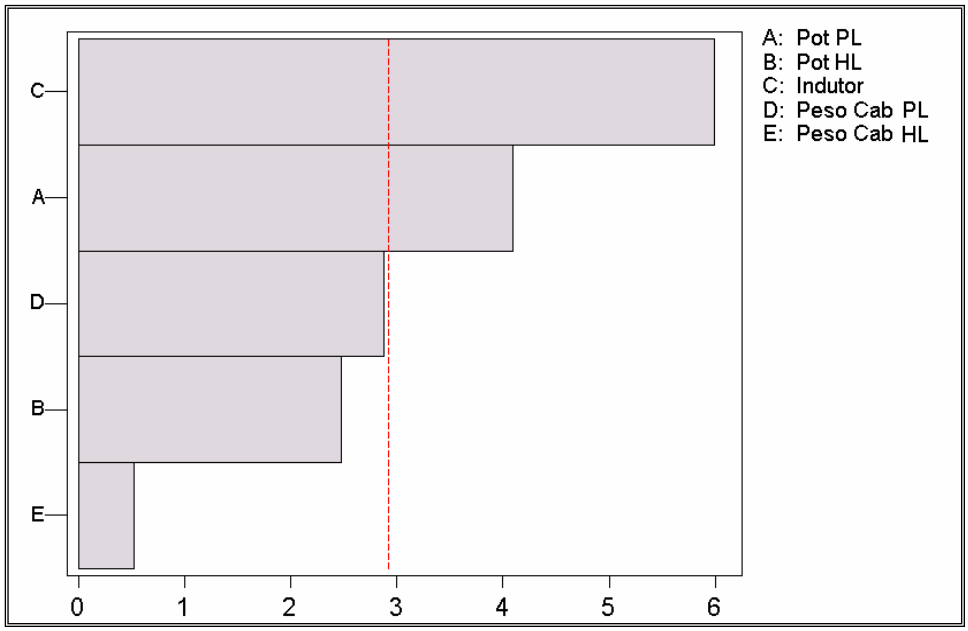

Figura 25 – Principais fatores de influência no empenamento de um virabrequim durante o tratamento térmico (α = 0,10)

(Fonte: OLIVEIRA, 2003)

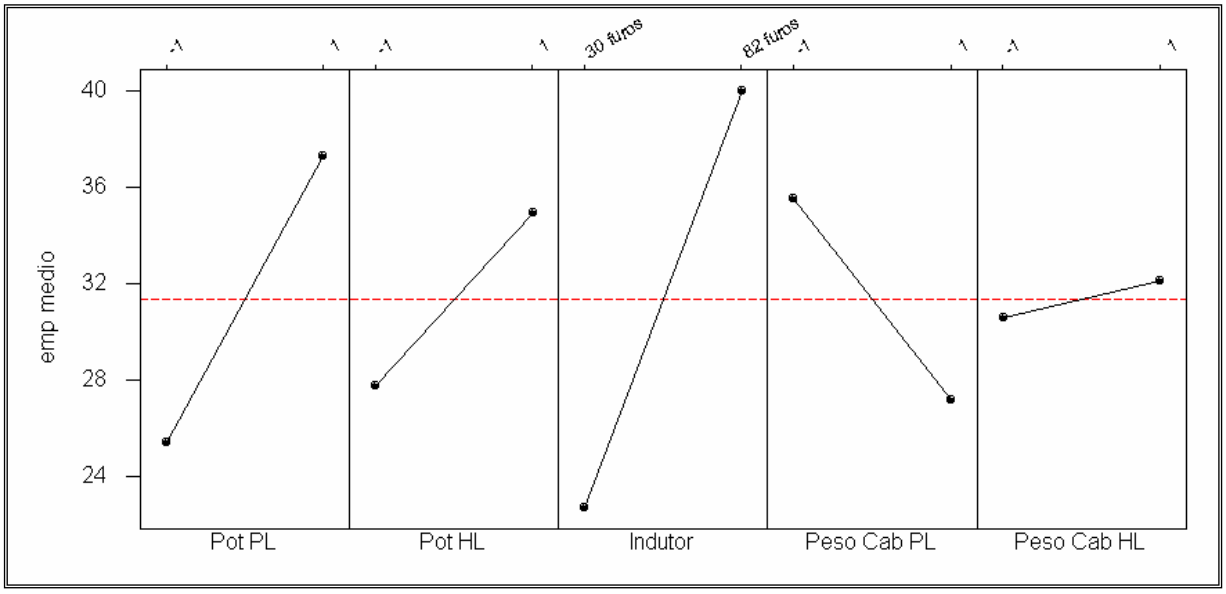

Figura 26 – Indicação gráfica do melhor ajuste do processo para minimizar o empenamento de um virabrequim

(Fonte: OLIVEIRA, 2003)

Ressalta-se neste ponto a importância da metrologia na análise dos resultados do experimento, que, por exemplo, ao verificar a pequena diferença dos resultados obtidos para o empenamento do virabrequim no nível alto (+1) e no nível

baixo (-1), associado a variabilidade do processo de medição indica que este parâmetro do processo de fabricação não necessita ser controlado. Por outro lado, o impacto do ajuste da potência de aquecimento no empenamento do virabrequim, indica a necessidade de manter o processo de medição deste parâmetro sob controle e com baixa variabilidade. É importante perceber, que todo erro de medição passa automaticamente a tomar parte das especificações do processo (ou do produto) quando se usa o DOE, especialmente os erros sistemáticos não conhecidos e corrigidos (OLIVEIRA, 2003).

O DOE é uma ferramenta muito útil quando se deseja avaliar a influência de dois ou mais fatores em uma ou mais propriedades, possibilitando que sejam avaliadas interações entre os fatores. Ou seja, podem ser descobertas combinações dos fatores diferentes das utilizadas rotineiramente que sejam capazes simultaneamente de originar as mesmas propriedades (ou melhorá-las) e de reduzir tempo ou custos envolvidos. Na pior das hipóteses, quando não é alcançado o objetivo desejado, têm-se uma melhor compreensão da influência de cada fator avaliado na propriedade estudada (MOEN, 1997).

As exigências para a aplicação desta técnica são (ZAUBERAS, 2003):

a) a variação das características medidas ou avaliadas devem ser aproximadamente lineares ao longo do intervalo estudado;

b) os fatores devem ser fixos nos valores determinados;

c) os experimentos devem ser realizados em ordem aleatória;

d) assume-se que os resultados seguem uma distribuição normal.

A técnica de planejamento estatístico de experimento, para ser eficientemente utilizada, depende de alguns fatores (MONTGOMERY, 1984):

a) utilizar o conhecimento não-estatístico do problema; o conhecimento e a experiência anterior na área de estudo permite a escolha dos fatores de estudo, determinar os níveis dos fatores, decidir quantas réplicas analisar, entre outros;

b) manter o planejamento e a análise tão simples quanto possível; métodos de planejamento e análise relativamente simples podem funcionar melhor que planejamentos complexos ou sofisticados, e planejamentos feitos sem atenção não conseguirão, nem com a mais complexa e elegante estatística, salvar a situação;

c) reconhecer a diferença entre significância prática e estatística.

Os experimentos são freqüentemente interativos. Na maior parte das situações, é pouco sábio planejar um experimento muito compreensivo no início do

estudo. Um planejamento bem sucedido exige conhecimento de informações que não são totalmente conhecidas no início, mas são esclarecidas durante o experimento, favorecendo que este seja iterativo e seqüencial (DEMING, 1992).

Para executar um planejamento fatorial precisa-se em primeiro lugar especificar os níveis em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores (ou as versões, nos casos qualitativos) que serão empregados nos experimentos. Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido, é um ensaio experimental. Em geral, se houver n_1 níveis do fator 1, n_2 do fator 2, ..., e n_k do fator k, o planejamento será um fatorial $n_1 \times n_2 \times ... \times n_k$. Este é o número mínimo para se ter um planejamento fatorial completo (NETO, 1996).

Um planejamento fatorial em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é o mais simples de todos eles. Havendo k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times ... \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado por isso de planejamento fatorial 2^k (NETO, 1996).

A execução do planejamento consiste em realizar ensaios e registrar as respostas observadas em todas as possíveis combinações desses níveis. A listagem dessas combinações é chamada de matriz de planejamento dos ensaios (NETO,1996).

Nos planejamentos de dois níveis costuma-se identificar os níveis superior e inferior com os sinais (+) e (-), respectivamente (NETO, 1996).

O efeito principal do fator k é a diferença entre a resposta média no nível superior e a resposta média no nível inferior desse fator (equação 2):

$$k = \bar{y}_+ - \bar{y}_- \qquad (2)$$

Essa expressão vale para qualquer efeito principal num planejamento fatorial de dois níveis e pode ser considerada como uma definição alternativa de efeito principal (NETO, 1996).

Para o caso de um planejamento com dois fatores, toma-se a diferença entre eles como uma medida da interação. Na verdade, a metade da diferença é que é,

por convenção, o efeito de interação entre os dois fatores avaliados. Para casos com três fatores, além dos três efeitos principais, tem-se três interações de dois fatores, 12, 13 e 23, por exemplo. Há também uma novidade. Como são três os fatores, o efeito de interação de dois deles em princípio depende do nível do terceiro. A interação 12, por exemplo, terá um certo valor quando o fator 3 estiver no nível (+), e possivelmente um outro valor quando estiver no nível (-). Toma-se a metade da diferença entre esses dois valores como uma medida de interação entre o fator 3 e a interação 12. O argumento é simétrico e esse valor também mede a interação entre 13 e 2 e entre 23 e 1. Trata-se, na verdade, efeito de interação entre os três fatores, 123 (NETO, 1996).

Tanto os efeitos principais quanto os das interações são calculados utilizando-se todas as respostas observadas. Cada um dos efeitos é a diferença de duas médias. Metade das observações pertence a uma das médias, enquanto a metade restante aparece na outra média. Portanto, não há informações ociosas no planejamento. Esta é uma característica importante dos planejamentos fatoriais de dois níveis (NETO, 1996).

O diagrama de relacionamento de fatores (*Factor Relationship Diagram* - FRD) é uma ferramenta que auxilia o pesquisador no reconhecimento das restrições na randomização e orienta o desenvolvimento de perguntas que encorajam o pesquisador a entender as fontes de variação que podem contribuir para uma falta de precisão ou para uma falta de repetibilidade num outro espaço de inferência (SANDERS & COLEMAN, 2006).

O FRD, desenvolvido por Wendy Bergerud, é uma amostragem gráfica de um plano experimental usado para examinar a estratégia experimental antes de realmente se executar o DOE. Este gráfico é uma ferramenta poderosa que permite ao investigador entender se existem ou não restrições na randomização e que orienta no desenvolvimento de perguntas relacionadas às condições nas quais o experimento será conduzido (SANDERS & COLEMAN, 2006).

O FRD mostra as relações entre os fatores manipulados e não manipulados. Estes fatores não manipulados podem ser vistos como fontes de variação cujo impacto contribui para decisões incorretas quando um experimento restrito é analisado como um experimento completamente randomizado. Da mesma forma, fontes de variação não manipuladas podem contribuir para a não repetibilidade de resultados experimentais (SANDERS & COLEMAN, 2006).

Quando discutido a randonização, Montgomery diz que “por randomização nós queremos dizer que tanto a alocação de material experimental como a ordem na qual as rodadas individuais devem ser executadas são determinadas aleatoriamente”. A randomização é enfatizada como um meio de garantir a validade da suposição estatística do erro distribuído independentemente ou aleatoriamente, contudo, a randomização ajuda a reduzir a probabilidade de fatores estranhos se alinharem com um ou mais dos fatores manipulados durante o experimento (SANDERS & COLEMAN, 2006).

O bloco é um método similar ao conceito de subgrupamento em uma carta de controle. A idéia é selecionar um espaço experimental ou um período de tempo de tal forma que os efeitos de alinhamento ou vício sejam desprezíveis dentro do bloco. Em outras palavras, a variação devido ao ruído é minimizada dentro do bloco. Os blocos podem aumentar a precisão dos testes para os efeitos dos fatores através da redução do tamanho do termo de erro. Este método também é extremamente eficiente quando se conduz um experimento em um processo que está fora de controle (ROSS *et al*., 2006).

2 METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS

Foi utilizado resíduo de espuma rígida de poliuretano (PUR) que é aplicada como isolante térmico em refrigeradores e *freezers*. Esta espuma passou por um processo de segregação interno para a realização da moagem. Para este trabalho foi utilizada a seguinte formulação: como isocianato o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), como poliol a resina pré-formulada e como agente de expansão o ciclopentano.

2.2 SELEÇÃO E MOAGEM DOS RESÍDUOS DE PUR

Foi realizada uma triagem dos resíduos de PUR avaliando o tipo de agente de expansão utilizado na injeção, se há algum contaminante, bem como a presença de peças plásticas ou metálicas no interior da peça para não danificar o moinho e não interferir no processo.

Os resíduos de PUR foram processados em moinho picador de trato de animais com peneira de 2 mm. O material obtido foi extraído em peneiras de solo, obtendo pós com 3 granulometrias distintas: 1,18 mm; 600 µm e 500 µm. Foram utilizadas as proporções de pó na mistura de 5 e 8% com resina de poliol virgem (com a pré-formulação).

2.3 TESTE DE COPO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES

Os testes de copo, usualmente chamados de *hand mix*, foram conduzidos em triplicata, avaliando as seguintes propriedades: tempo de reatividade, tempo de desmoldagem, condutividade térmica, densidade e resistência à compressão.

Para realização dos testes de copo foi utilizado um motor misturador (figura 27) onde foi obedecida a seguinte seqüência: inicialmente a resina sofreu a pré-incorporação do agente de expansão até se identificar a relação de pesos

apropriados, pois há perda de agente. Em seguida, a resina foi colocada no copo e posteriormente, ocorreu a adição do MDI, onde neste ponto iniciou-se a agitação através do motor misturador de 1730 rpm e por fim foi introduzido o material no molde. O molde utilizado foi construído com a capacidade de 0,018 m^3, onde foram despejadas as misturas de material reciclado, sendo que este molde possui superfície lisa e aquecimento que varia entre 30 a 55°C, como ilustrado na figura 28.

Figura 27– Motor misturador utilizado para ensaio dos testes de copo

a b

Figura 28 – Moldes utilizados no teste de copo: a) vista superior, b) vista frontal

2.3.1 Tempo de reatividade

Para avaliação deste parâmetro, foram registrados os tempos de reação da espuma através de cronômetro até o final do processo. A reatividade é avaliada para verificar se existe rápida conformação ao molde após a mistura no copo.

2.3.2 Tempo de desmoldagem

Foram determinados os tempos de retirada do PUR do molde.

2.3.3 Densidade

Para este ensaio, foram retirados os cascões dos corpos de prova, obtendo amostras homogêneas. As massas das amostras foram determinadas em balança analítica (Toledo) e completamente imersas em um Becker contendo 3000 mL de água. Inseriu-se o corpo de prova dentro do Becker, usando um bastão para imergir o mesmo até que a água o cobrisse totalmente, conforme observado na figura 29. Verificou-se o volume anotando a massa, sendo necessário ser inferior a 30 kg/m^3. No ensaio de número 10 que foi considerado sem adição de carga foi injetado 1,86% de material a mais para compensar a retirada do pó.

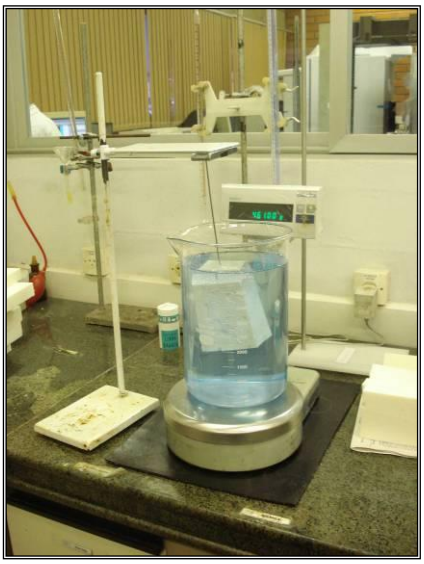

Figura 29 – Conjunto Becker e balança utilizado para medidas de densidade

Todos os cálculos foram feitos para cada corpo de prova individualmente. Os resultados de densidade aparente (Dap) foram obtidos aplicando-se o volume acrescido no Becker, que determina o volume da amostra, na equação 3:

$$Dap = \frac{m}{V} \tag{3}$$

onde:
Dap = densidade aparente em kg/m³;
m = massa da amostra em kg;
V = volume deslocado em m³

2.3.4 Condutividade térmica (fator K)

Foi utilizado um aparelho de Condutividade Térmica, Laser Comp modelo FOX 200, ilustrado na figura 30, disponibilizado pela empresa de refrigeradores, para determinação do fator K da espuma rígida de poliuretano estudada, conforme a norma DIN 52612. A temperatura para realização dos ensaios foi de 10°C para a placa fria (inferior) e de 38°C para a placa quente (superior).

Figura 30 – Equipamento Laser Comp modelo FOX 200

Os corpos de prova foram cortados na dimensão de 200 x 200 mm (na forma mais plana possível). A sua espessura ficou em 1 polegada, conforme a abertura do compartimento do aparelho de condutividade térmica. A amostra a ser medida foi colocada no compartimento, fechou-se a porta frontal até alcançar o equilíbrio térmico. Anotaram-se os seguintes valores:

Δx = espessura da amostra em cm;
Q = fluxo térmico em mV;
Th = temperatura da placa quente em mV;
Tc = temperatura da placa fria em mV.

Finalmente, a condutividade térmica da amostra foi calculada (utilizando o *software* do equipamento) através da equação 4:

$$K = \frac{N.Q.\Delta x}{\Delta T} \qquad (4)$$

onde:
K = condutividade térmica em m.W/m.K;
N = fator de calibração do equipamento em W/(m.K.cm).
ΔT = diferença entre a temperatura das placas quente e fria em mV.

A amostra foi retirada do compartimento e repetiu-se o mesmo ensaio para as demais amostras.

2.3.5 Resistência à compressão

Com o auxílio de uma serra-copo pneumática e de um gabarito metálico de posicionamento, mostrado na figura 31, foram retirados corpos de prova em formato circular da espuma de PUR com 60 mm de diâmetro e 25 mm de altura, livre de falhas e imperfeições na superfície, os quais foram medidos com paquímetros. Os ensaios foram conduzidos em uma Máquina Universal de Testes Kratos, mostrada na figura 32, pertencente à empresa de refrigeradores local, provida de célula de carga de compressão compatível, indicador de carga e duas placas planas e

paralelas, sendo uma fixa, onde fica apoiado o corpo de prova e as outras móveis, que comprime o mesmo a velocidade constante. Aplicou-se uma carga de compressão, distribuída uniformemente sobre o corpo de prova, até que o mesmo estivesse com 10% da sua espessura comprimida. A velocidade do ensaio foi de (2,50 $\pm$ 0,25) mm/min por cada 25 mm de espessura do corpo de prova.

Figura 31 – Gabarito de preparação do corpo de prova

Figura 32 – Máquina Universal de Testes Kratos

O cálculo do módulo de elasticidade em compressão (resistência à compressão) foi determinado dividindo-se a carga mostrada no registrador automático do equipamento pela área transversal do corpo de prova, conforme equação 5:

$$Ec = \frac{W}{A} \tag{5}$$

onde:
Ec = módulo de elasticidade em compressão (Pa)
W = carga (N)
A = área da seção transversal do corpo de prova (m^2)

2.3.6 Deformação

Para avaliar a resistência da espuma de PU de forma tridimensional, amostras de espuma foram avaliadas quanto à deformação, utilizando-se a equação (6). As amostras sem casca (10 x 10 cm) foram pesadas separadamente para determinação da densidade de núcleo. O volume de cada amostra foi determinado através de imersão em água ($V_{inicial}$). Depois de secas, as amostras foram submetidas à pressão de 1,0 bar em recipiente hermeticamente fechado com ar comprimido e mantidas sob pressão por 10 minutos. Após o descarregamento do vaso de pressão, as amostras foram removidas e foi efetuada a medição do volume final da amostra através de imersão em água (V_{final}).

$$\%Deformação = \frac{V_{inicial} - V_{final}}{V_{inicial}} \cdot 100 \tag{6}$$

2.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

No planejamento dos experimentos foram definidas as seguintes fases: elaboração de mapa de processo (PMAP), avaliação do sistema de medição (MSE), avaliação dos componentes de variação (COVs) e delineamento de experimentos (DOE) relacionados aos principais componentes da variação.

2.4.1 Mapeamento do processo

Durante o mapeamento do processo foi importante verificar e registrar as entradas e saídas de cada etapa do processo, bem como verificar a funcionalidade das respectivas especificações.

2.4.2 Avaliação do sistema de medição - MSE

Para realizar a avaliação do sistema de medição foi avaliado somente o fator resposta da condutividade térmica, onde foi determinado como fator somente o tipo de formulação do material e realizado as medições em modo de repetição, conforme mostrado na tabela 2.

Tabela 2 – Relação das medidas conforme variação da amostra

Fatores		
Material	**Amostra**	**Medida**
V	V1	1
		2
	V2	3
		4
	V3	5
		6
W	W4	7
		8
	W 5	9
		10
	W 6	11
		12
X	X7	13
		14
	X8	15
		16
	X9	17
		18
Y	Y10	19
		20
	Y11	21
		22
	Y12	23
		24
Z	Z13	25
		26
	Z14	27
		28
	Z15	29
		30

2.4.3 Avaliação dos componentes da variação

A avaliação dos componentes de variação (COVs) foi realizada para identificar qual a maior fonte de variação e determinar quais seriam os principais fatores utilizados no delineamento experimental (DOE).

A formulação utilizada para a injeção do PUR foi de 52,75% (m/m) de isocianato (MDI), 36,63% (m/m) de poliol, 8,79% (m/m) de propelente (HCFC) e

1,83% (m/m) de aditivo/carga (PUR reciclada), a qual foi reincorporada no próprio processo de injeção, sendo que os fatores foram distribuídos conforme tabela 3, mantendo-se todas as variáveis fixas, exceto a granulometria do pó.

Tabela 3 – Tabela de fatores de variação

Fatores					
Granulometria	**Ensaio**	**Quantidade de material**	**Tempos de processo**	**Agitação**	**Condutividade térmica**
1,18 mm	1	1	1	1	1
1,18 mm	2	2	2	2	2
1,18 mm	3	3	3	3	3
600 µm	4	4	4	4	4
600 µm	5	5	5	5	5
600 µm	6	6	6	6	6
500 µm	7	7	7	7	7
500 µm	8	8	8	8	8
500 µm	9	9	9	9	9
Sem carga	10	10	10	10	10
Sem carga	11	11	11	11	11
Sem carga	12	12	12	12	12

2.4.4 Planejamento Fatorial – DOE 1

Em função dos resultados alcançados e analisados no COV, alguns fatores e níveis foram definidos em função das condições de relevância e esparcidade de resultados, onde a intenção foi descobrir as interações entre os fatores e níveis.

A tabela 4 relaciona os parâmetros de influência selecionados, a temperatura do material, a temperatura do molde, o tempo de cura, a porcentagem de pó de PUR, a granulometria de pó e a porcentagem do agente de expansão, com objetivos de investigar as influências destes parâmetros. Foram fixados os processos de preparação e injeção do material.

Tabela 4 – Fatores e níveis estipulados de confundimento

Parâmetros de influência		Níveis	
		(-)	(+)
A	Temperatura do material	21°C	30°C
B	Temperatura do molde	30°C	50°C
C	Tempo de cura	4 min	6 min
D	Pó de PUR	5% (v/v)	8 % (v/v)
E	Granulometria	600 µm	1,18 mm
F	Agente de expansão	24% (v/v)	26% (v/v)

Através da análise do mapa de processo foram identificados os seguintes ruídos (ruído é algo que não é considerado fator, pois não há como controlá-lo); quantidade de material de sobra no copo, vazamento de material na porta do molde, variação nos níveis de temperatura, sendo que foram determinados os seguintes controles respectivamente para poder evitar os ruídos; fixado tempo de derramamento em 3 segundos, incluída espuma de vedação na portinha sendo trocada a cada injeção, realizar tratamento a temperatura de 22°C no ambiente do laboratório e 30°C, controlados por equipamento de ar condicionado.

Após isto, foi definida a estrutura do experimento e de confundimento, conforme ilustrado nas figuras 33.

Nesta estrutura de confundimento existem elementos que não variam no subgrupo, sendo que os primeiros elementos são molde, operador, matéria-prima (MP), sendo que os fatores são de A a F onde estão divididos em níveis.

Abaixo da linha dos fatores existem as informações sobre o *setup* (troca) ensaio e peça (peça injetada), sendo que todo o experimento será executado de forma randomizada (RO). O Y significa o resultado, que neste caso é a condutividade térmica.

Molde	1															
operador	1															
MP	1															
dia	1															
A	-1								1							
turno	1								2							
setup	1								2							
B	-1				1				-1				1			
C	-1		1		-1		1		-1		1		-1		1	
D	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
E	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1
F	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
setup	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
peça	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
RO	←							→	←							→
Y	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16

Figura 33 – Estrutura do experimento

Tabela 5 – Estrutura de confundimento entre os fatores e níveis

		Temperatura do material	Temperatura do molde	Tempo de cura	Percentagem de pó de PUR	Granulometria	Quantidade de agente de expansão
Ensaio		**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
1	- - - - - -	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	- - - + + +	-1	-1	-1	1	1	1
3	- - + - + +	-1	-1	1	-1	1	1
4	- - + + - -	-1	-1	1	1	-1	-1
5	- + - - + -	-1	1	-1	-1	1	-1
6	- + - + - +	-1	1	-1	1	-1	1
7	- + + - - +	-1	1	1	-1	-1	1
8	- + + + + -	-1	1	1	1	1	-1
9	+ - - - - +	1	-1	-1	-1	-1	1
10	+ - - + + -	1	-1	-1	1	1	-1
11	+ - + - + -	1	-1	1	-1	1	-1
12	+ - + + - +	1	-1	1	1	-1	1
13	+ + - - + +	1	1	-1	-1	1	1
14	+ + - + - -	1	1	-1	1	-1	-1
15	+ + + - - -	1	1	1	-1	-1	-1
16	+ + + + + +	1	1	1	1	1	1

2.4.5 Planejamento Fatorial – DOE 2

O objetivo do segundo DOE seguindo o aprendizado seqüencial, foi aumentar o espaço de inferência, através do teste de outro tipo de matéria-prima, devido ao interesse específico em avaliar a variação do comportamento de cada matéria-prima sobre os mesmos fatores.

Para o segundo planejamento fatorial foram utilizados os mesmos fatores e níveis do planejamento fatorial 1 e as mesmas estruturas experimentais e confundimentos.

2.4.6 Planejamento Fatorial – DOE 3

Este planejamento especificamente segue a análise dos experimentos anteriores onde foram identificados ruídos entre as diferenças de resultados entre as matérias-primas, sendo que o fator bloco foi empregado para verificar se os resultados experimentais se mantinham numa variedade de condições. A tabela 6 ilustra os fatores e níveis utilizados para este planejamento.

Tabela 6 – Fatores e níveis do DOE 3

Fatores		**Níveis**	
		(-)	**(+)**
Bloco	Matéria-prima	A	B
A	Temperatura do material	21°C	30°C
B	Temperatura do molde	30°C	50°C
C	Tempo de cura	4 min	6 min
D	Pó de PUR	5% (v/v)	8% (v/v)
E	Granulometria	600 µm	1,18 mm
F	Agente de expansão	24% (v/v)	26% (v/v)

As figuras 34 e a tabela 7 ilustram, respectivamente, a estrutura do experimento e os confundimentos.

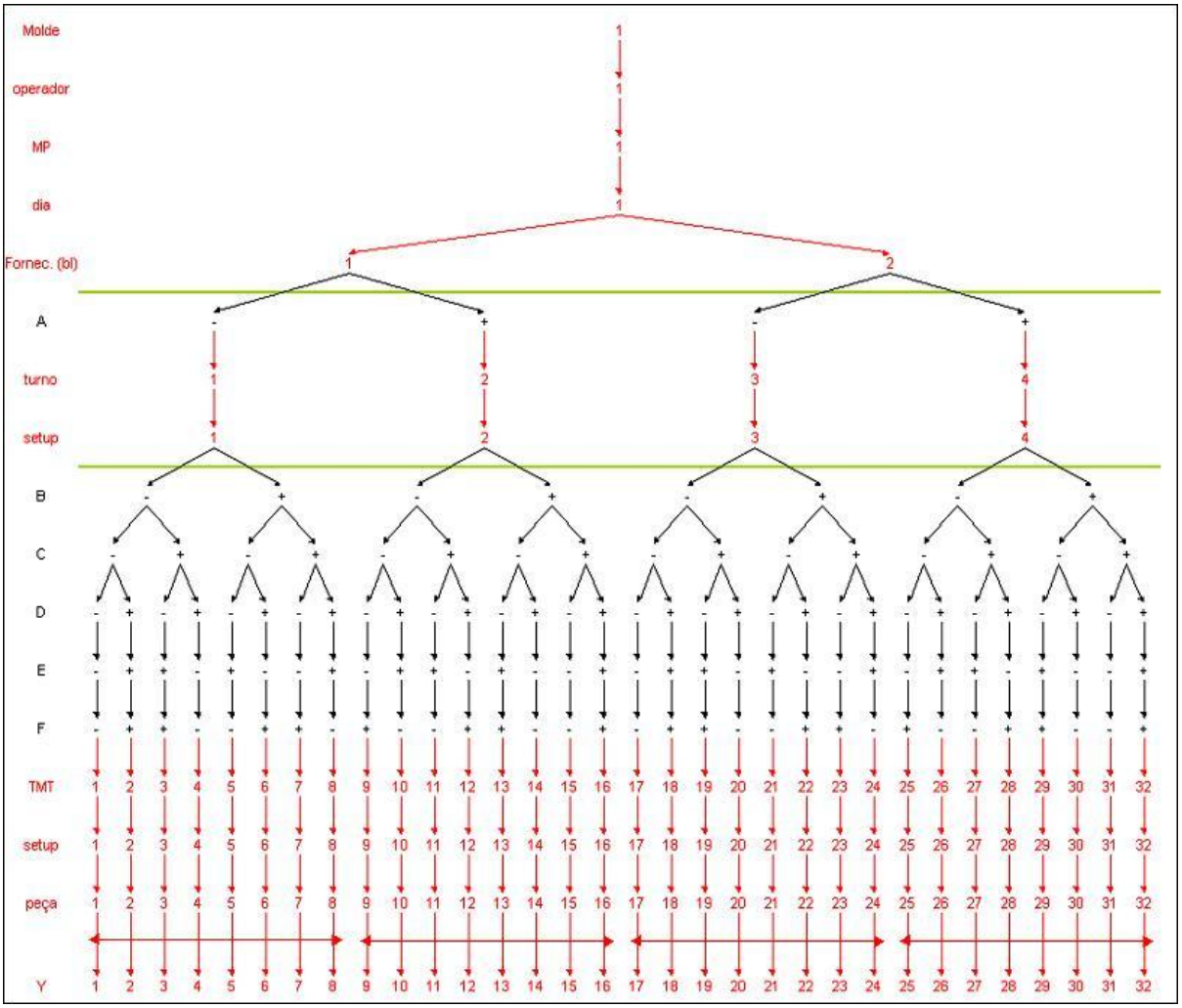

Figura 34 – Estrutura do experimento onde se identifica a árvore de amostragem

Tabela 7 – Estrutura de confundimento entre os fatores e níveis atribuídos, onde foi incluído mais um fator considerado como bloco

		Fornecedor	Temperatura do material	Temperatura do molde	Tempo de cura	Percentagem de pó de PUR	Granulometria	Quantidade de agente de expansão
Ensaio		**Bloco**	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
1	- - - - - -	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	- - - + + +	-1	-1	-1	-1	1	1	1
3	- - + - + +	-1	-1	-1	1	-1	1	1
4	- - + + - -	-1	-1	-1	1	1	-1	-1
5	- + - - + -	-1	-1	1	-1	-1	1	-1
6	- + - + - +	-1	-1	1	-1	1	-1	1
7	- + + - - +	-1	-1	1	1	-1	-1	1
8	- + + + + -	-1	-1	1	1	1	1	-1
9	+ - - - - +	-1	1	-1	-1	-1	-1	1
10	+ - - + + -	-1	1	-1	-1	1	1	-1
11	+ - + - + -	-1	1	-1	1	-1	1	-1
12	+ - + + - +	-1	1	-1	1	1	-1	1
13	+ + - - + +	-1	1	1	-1	-1	1	1
14	+ + - + - -	-1	1	1	-1	1	-1	-1
15	+ + + - - -	-1	1	1	1	-1	-1	-1
16	+ + + + + +	-1	1	1	1	1	1	1
17	- - - - - -	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
18	- - - + + +	1	-1	-1	-1	1	1	1
19	- - + - + +	1	-1	-1	1	-1	1	1
20	- - + + - -	1	-1	-1	1	1	-1	-1
21	- + - - + -	1	-1	1	-1	-1	1	-1
22	- + - + - +	1	-1	1	-1	1	-1	1
23	- + + - - +	1	-1	1	1	-1	-1	1
24	- + + + + -	1	-1	1	1	1	1	-1
25	+ - - - - +	1	1	-1	-1	-1	-1	1
26	+ - - + + -	1	1	-1	-1	1	1	-1
27	+ - + - + -	1	1	-1	1	-1	1	-1
28	+ - + + - +	1	1	-1	1	1	-1	1
29	+ + - - + +	1	1	1	-1	-1	1	1
30	+ + - + - -	1	1	1	-1	1	-1	-1
31	+ + + - - -	1	1	1	1	-1	-1	-1
32	+ + + + + +	1	1	1	1	1	1	1

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 MAPEAMENTO DO PROCESSO

Com a realização do mapeamento de processo para identifcar os principais fatores e ruídos.

Os X’s representados no mapeamento de processo ilustrado na figura 35 significam fatores que podem ser: ruídos (R), fatores controláveis (C) e fatores operacionais (SO).

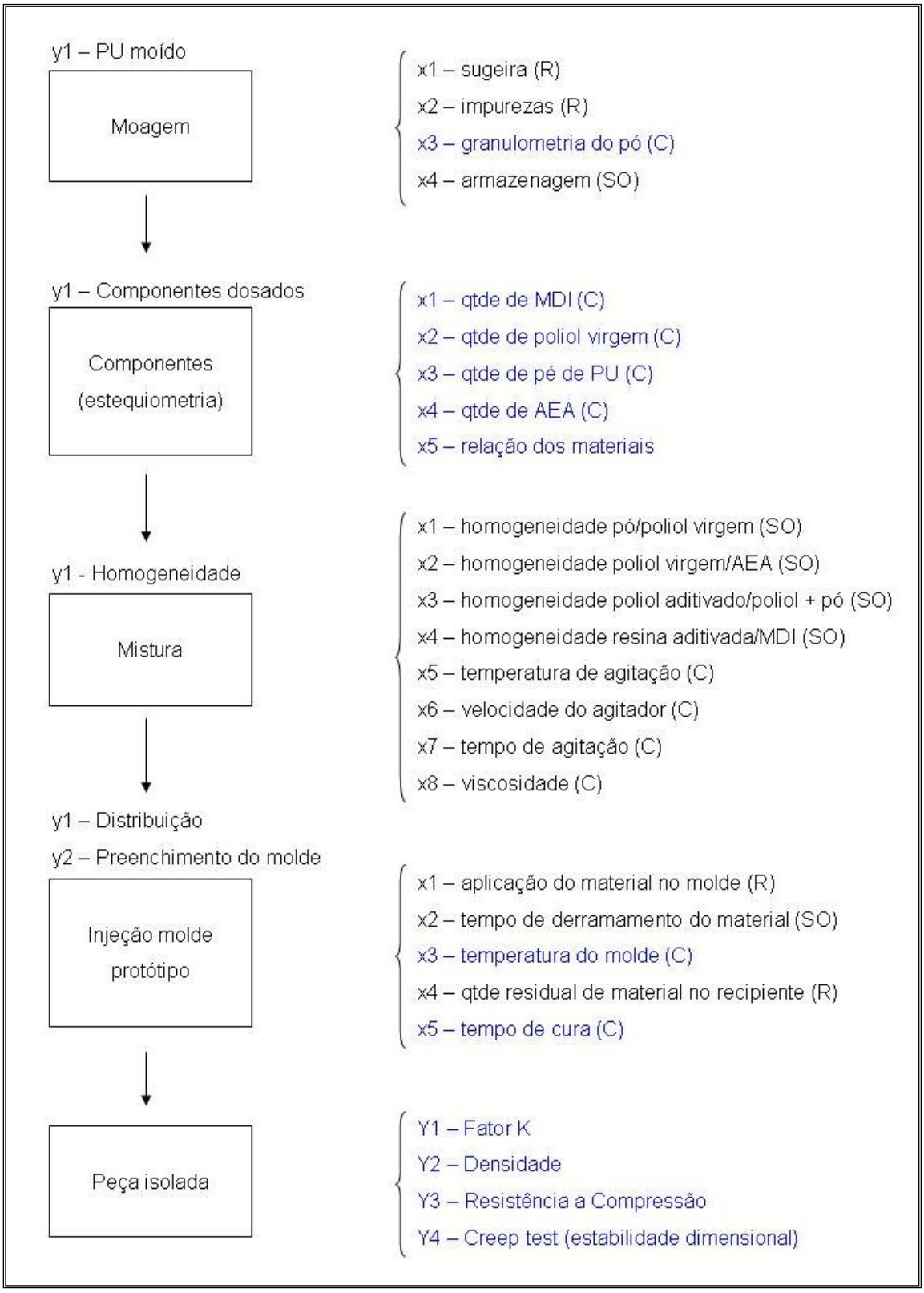

Figura 35 – Mapa de processo identificando os fatores e ruídos que contribuem para o resultado

3.2 AVALIAÇÕES DO SISTEMA DE MEDIÇÃO - MSE

A tabela 8 relaciona os resultados dos ensaios realizados para avaliação do sistema de medição da condutividade térmica (fator K).

Injeções de PU foram realizadas em diversas máquinas e em diversos tipos de peças, sendo ao total 5 peças, onde as mesmas foram repetidamente em amostra em locais diferentes da peça injetadas.

Tabela 8 – Valores resposta do sistema de avaliação de medição

Fatores			**Resposta**
Peças injetadas	**Amostra**	**Medida**	**Condutividade térmica (m.W/mk)**
V	V1	1	19,62
		2	19,76
	V2	3	19,04
		4	19,46
	V3	5	19,40
		6	19,36
W	W4	7	19,16
		8	19,98
	W5	9	19,03
		10	18,89
	W6	11	18,52
		12	18,45
X	X7	13	19,06
		14	19,38
	X8	15	19,45
		16	19,29
	X9	17	19,66
		18	19,69
Y	Y10	19	19,70
		20	19,87
	Y11	21	21,50
		22	21,82
	Y12	23	22,05
		24	21,78
Z	Z13	25	21,91
		26	21,81
	Z14	27	21,81
		28	21,93
	Z15	29	21,69
		30	21,97

A partir dos dados da tabela 8, determinou-se a média de todas as medições (20,13 W/m/k), através da equação 7:

$$X= (x1+x2+...+xn) / n \quad (7)$$

Para calcular a variação ou o *Range,* é necessário usar a fórmula R= Xmáx - Xmín

A análise gráfica dos resultados foi realizada plotando os dados na tabela 8 foram nos gráficos criados pelo *Software Jump* versão 5.3, os quais identificam a variabilidade de cada ponto dentro do sistema de avaliação de medição, como pode ser observado na figura 36. O gráfico de variabilidade foi utilizado para obter uma visão das diferenças entre subgrupos e dentro dos subgrupos, identificando a relação das médias de variação total e de cada grupo. Observa-se que não há variação entre os subgrupos, pelos menos referente às médias que cada subgrupo apresenta.

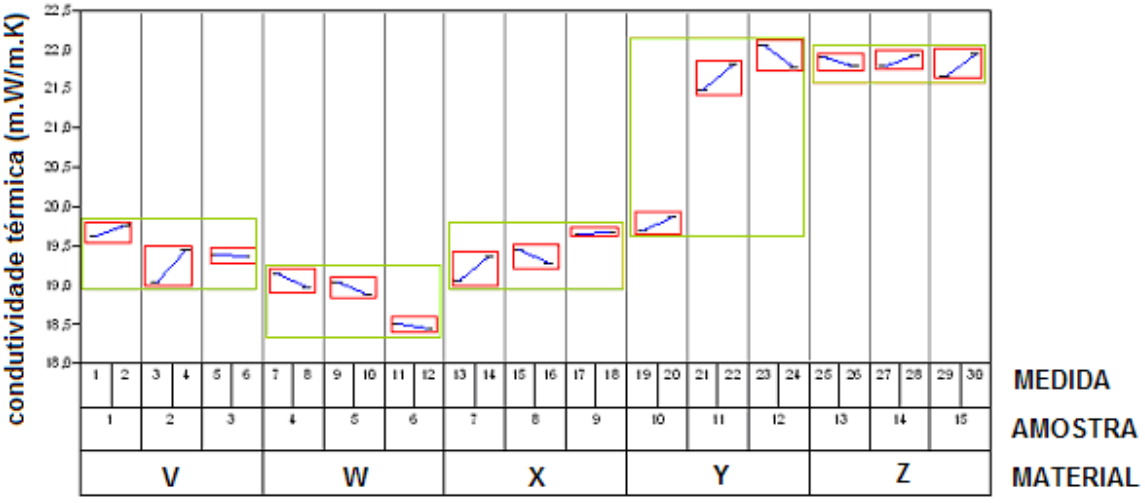

Figura 36 – Gráfico de análise de variabilidade

Em seguida, construiu-se um gráfico X barra em função da condutividade térmica (figura 37a), onde foi identificada a variação individual de cada ponto e conseqüentemente, o gráfico da carta R (figura 37b), onde foi identificada a variação de dentro do subgrupo. Com isto, foi possível identificar a reprodutibilidade, onde se obtém a mesma média durante medição dos sistemas diferentes.

A análise do gráfico da figura 37a, que apresenta a variação entre subgrupos, mostra que todos os pontos estão fora dos limites superior e inferior, indicando que as interações realizadas entre os diferentes sistemas não produzem o mesmo valor entre a amplitude das medidas, sendo que foram medidas várias amostras.

O gráfico da figura 37b possui os pontos dentro dos limites de controle superiores e inferiores, indicando que a medição possui precisão e apresenta mais de 7 patamares (amplitudes e amostras) fora da média, mostrando que o instrumento de medição possui descriminação na medição.

Observando estes resultados da medição da condutividade térmica, pode-se concluir que o instrumento de medição tem capacidade de precisão, descriminação, reprodutibilidade, garantindo uma correta medição.

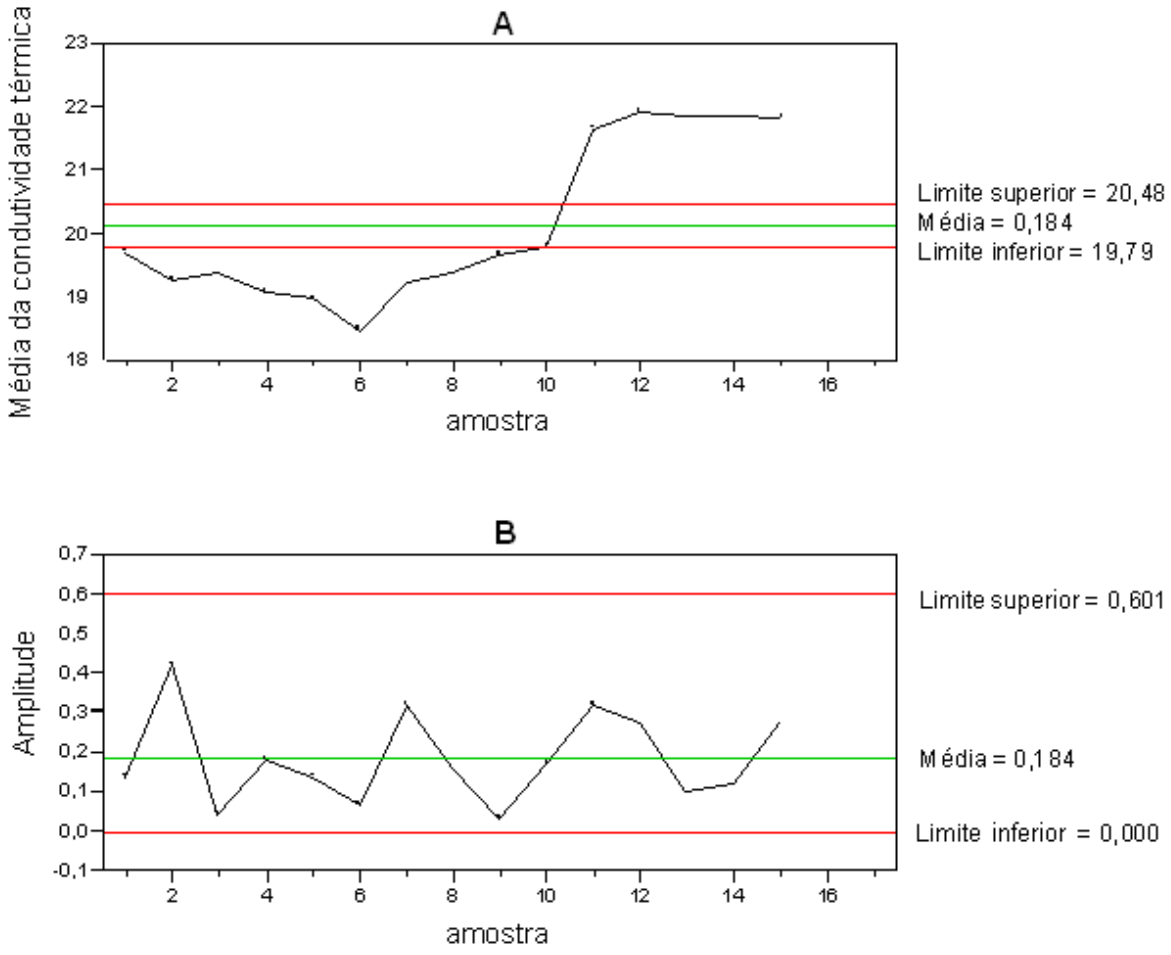

Figura 37 – Gráfico de avaliação numérica: a) média da condutividade térmica b) amplitude

3.3 COMPONENTES DE VARIAÇÃO – COV

A tabela 9 apresenta os resultados do ensaio dos componentes de variação para observar quais são as variações e fatores mais representativos para executar o planejamento fatorial. Na tabela 9 são apresentados os resultados de densidade, condutividade térmica e % de deformação.

A tabela 10 apresenta os fatores e os resultados da condutividade térmica.

Tabela 9 – Resultados relacionados à condutividade térmica, densidade e deformação

Ensaios	Densidade (kg/m³)	Condutividade térmica (m.W/mK)	% de deformação
1	33,52	19,65	3,6
2	32,63	19,86	1,75
3	34,23	20,45	1,01
4	31,21	20,07	3,69
5	31,31	19,98	6,26
6	29,63	19,67	12,14
7	31,4	19,97	5,2
8	31,73	20,32	5,34
9	31,97	20,11	8,67
10	34,34	19,84	0,33
11	35,61	19,43	0,36
12	34,86	19,97	1,61
13	30,59	19,37	10
14	31,39	19,38	6,72

Tabela 10 – Planilha de avaliação dos resultados X fatores do processo

Fatores						
Granulometria	**Ensaio**	**Quantidade de material**	**Tempos de processo**	**Agitação**	**Medidas**	**Condutividade térmica (W/mK)**
1,18 mm	1	1	1	1	1	19,65
1,18 mm	2	2	2	2	2	19,86
1,18 mm	3	3	3	3	3	20,45
600 µm	4	4	4	4	4	20,07
600 µm	5	5	5	5	5	19,98
600 µm	6	6	6	6	6	19,67
500 µm	7	7	7	7	7	19,97
500 µm	8	8	8	8	8	20,32
500 µm	9	9	9	9	9	20,11
Sem carga	10	10	10	10	10	19,84
Sem carga	11	11	11	11	11	19,43
Sem carga	12	12	12	12	12	19,97

Os gráficos das figuras 38, 39 e 40 mostram as variações de cada ensaio, nos quais são apresentados os resultados de densidade, condutividade térmica e resistência à deformação, respectivamente.

A figura 38 ilustra os valores de densidade das amostras (em triplicata) variando a granulometria da carga de PUR reciclado, sendo definido o limite mínimo 30,5 kg/m^3. O ensaio de densidade é importante nesse estudo, pois está diretamente relacionado à capacidade do produto final possuir estabilidade estrutural. No caso de refrigeradores, o PUR não se encontra apenas nas portas, mas como em todo o gabinete. Sendo assim, quanto maior a densidade deste material, conseqüentemente mais estável será esta estrutura. A figura 38 mostra que a densidade da amostra número 6, referente à carga com granulometria de 600 µm, foi a única que ficou abaixo daquela estabelecida como limite mínimo, o que pode ser explicado pela ocorrência de um vazamento na porta do molde de injeção de aproximadamente 11 g de material como mostra a figura 39. Com a melhoria do sistema de fechamento do molde de injeção, a granulometria de 1,18 mm e as amostras sem adição de carga obtiveram os melhores resultados.

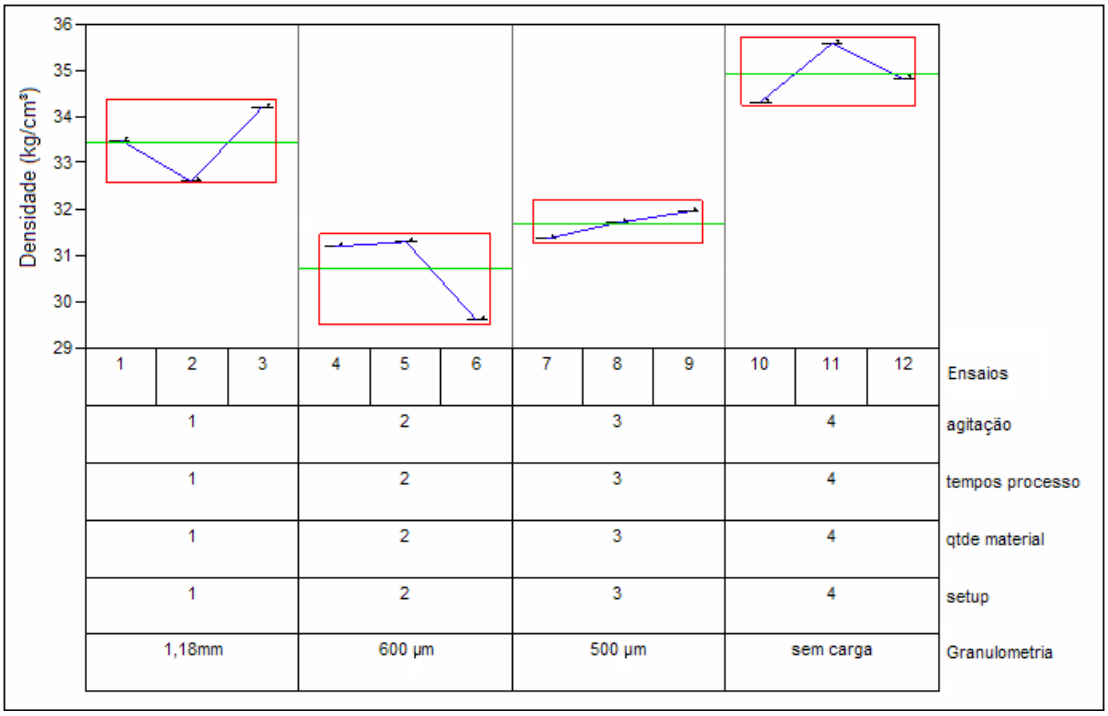

Figura 38 – Resultados de densidade das amostras (ensaios em triplicata)

A figura 39 ilustra os valores de condutividade térmica das amostras (em triplicata) variando a granulometria da carga de PUR reciclado. No ensaio de condutividade térmica, quanto menor o valor, menor é a troca de calor entre os meios interno e externo, ou seja, no caso de aplicação em refrigeradores, devido à temperatura interna manter-se constante por mais tempo, a demanda de energia seria reduzida, pois o motor trabalharia menos para suprir essa perda. Observa-se na figura 39 que todos os resultados estão abaixo do valor de 20,5 W/mk, porém a média dos valores das amostras com granulometrias 1,18 mm e 600 µm, 20,0 e 19,9 W/mk, respectivamente, se aproximaram mais da média dos valores da amostra sem adição de carga (19,7 W/mk).

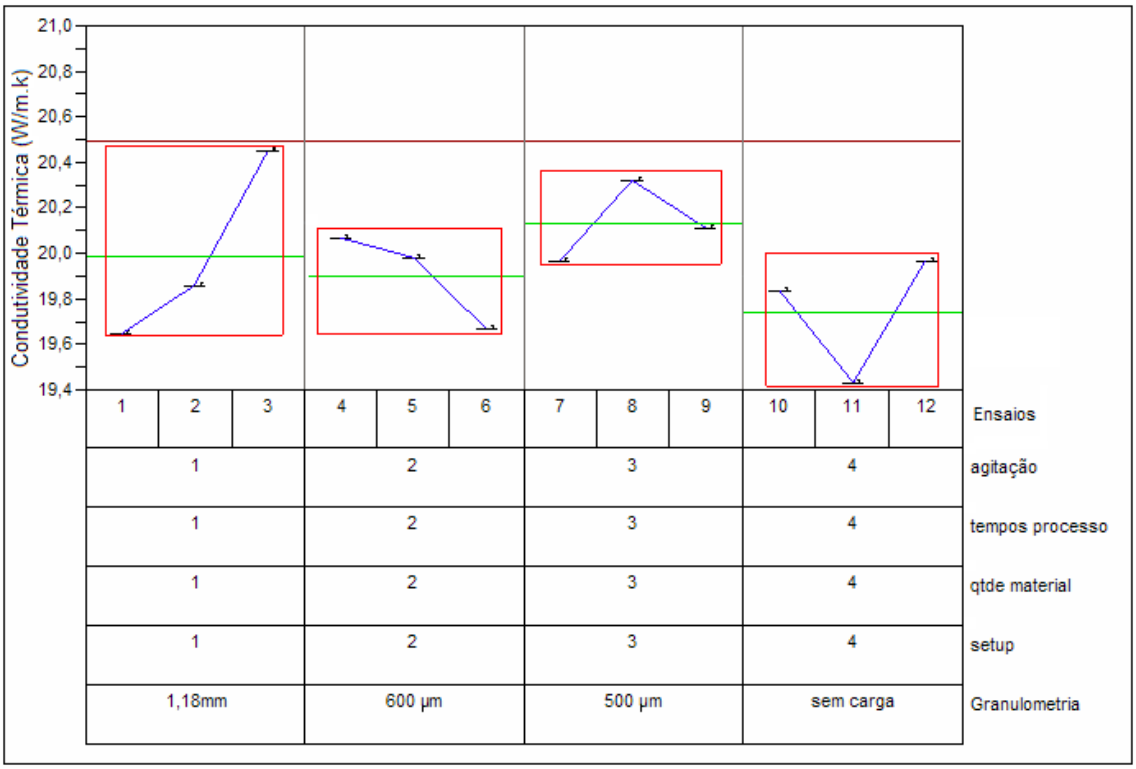

Figura 39 – Resultados de condutividade térmica das amostras (ensaios em triplicata)

A figura 40 ilustra os valores de resistência à compressão das amostras (em triplicata) variando a granulometria da carga de PUR reciclado. O ensaio de resistência à compressão verifica a deformação do material em relação à força aplicada em uma determinada área. Embora as amostras com granulometria 600 µm tenham apresentado um alto desvio padrão relacionado o que pode ser relacionado à causa especial encontrada no vazamento de material da porta do molde, as únicas amostras que atenderam a especificação foram as com granulometria de 1,18 mm e sem adição de carga, apresentando valores médios de 2,12 e 0,77%, respectivamente.

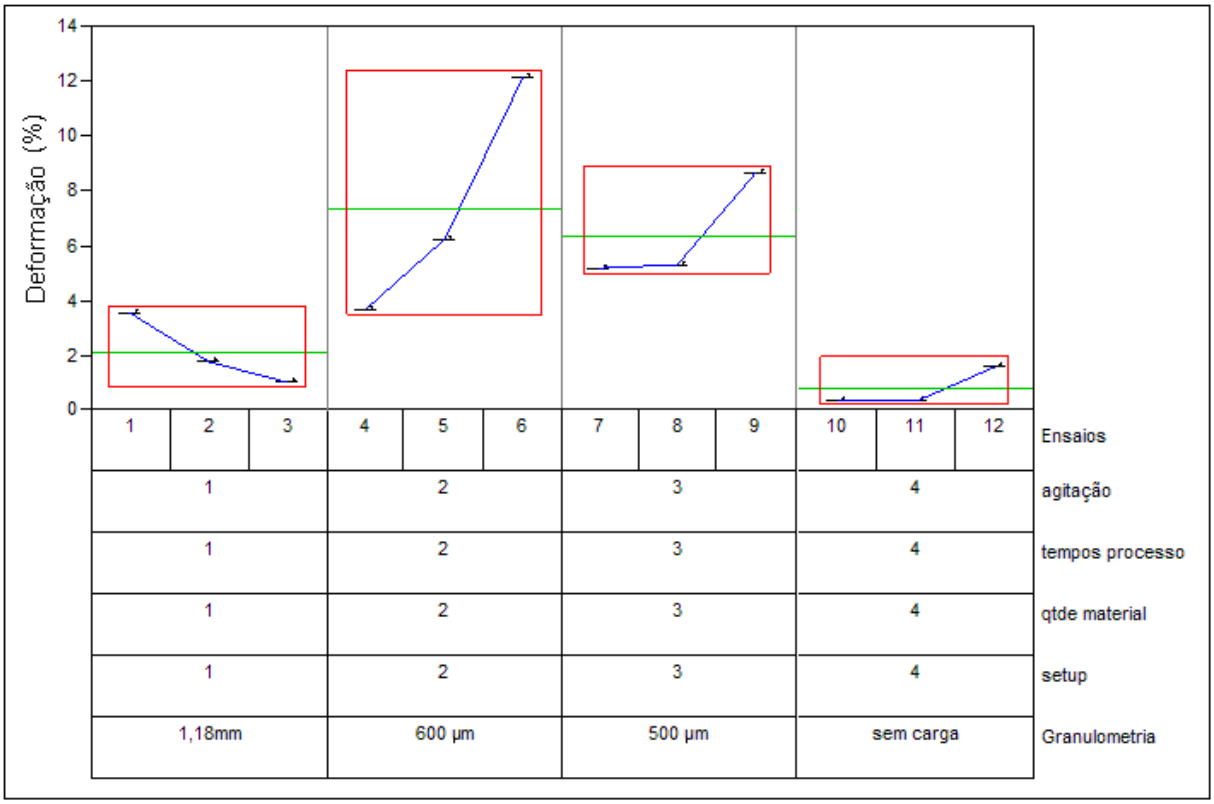

Figura 40 – Resultados da deformação em %

Analisando-se os resultados obtidos para os testes de densidade, condutividade térmica e resistência à compressão, variando se as granulometrias de 1,18 mm, 600 µm, 500 µm e sem adição de carga do PUR reciclado no próprio processo de injeção, constatou-se que as amostras com carga de diferentes granulometrias não afetam os resultados de condutividade térmica e as propriedades mecânicas. A única amostra que aumentou o desvio padrão foi a de 600 µm, onde apresentou um resultado de 12,14 % de deformação. Conforme ZIA et al. (2007) e JENSSEN(2000) as granulometrias normalmente usadas são entre 85 µm a 500 µm, porém as cargas são muito inferiores as citadas pelos autores que sujerem cargas entre 12 a 15% de carga em massa, sendo que com esta avaliação dos componentes de variação podemos utilizar qualquer uma das granulometrias, porém em função do processo de separação da granulometria 500 µm ser muito demorado, os experimentos utilizaram as duas outras granulometrias.

Foi observado na análise dos componentes da variação (COV) que a maior variação está dentro do subgrupo a setup (troca), quantidade de material, tempos de processos, agitação e medidas.

Após estes resultados foi verificado o aumento da carga de PUR reciclado de 1,83% (m/m) para 2,9% (m/m), pois os resultados de condutividade térmica para todas as amostras foram adequados conforme o uso prentendido, sendo que isto possibilitou um aumento no teor de carga.

3.4 DESENHO OU DELINEAMENTO EXPERIMENTAL – DOE 1

A tabela 11 mostra os resultados alcançados no DOE 1 onde é utilizado para experimentação 2^{6-2} onde são realizadas 16 rodadas sendo uma resolução IV, usando apenas um fornecedor de resina pré-formulada, denominada fornecedor A.

Tabela 11 – Resultados DOE 1

Ensaio	Densidade (kg/cm²)	Condutividade térmica (W/mk)	% de deformação
1	31,51	19,28	10,68
2	30,14	19,08	21,94
3	31,79	19,29	4,84
4	32,29	19,15	6,50
5	32,18	19,53	3,78
6	31,97	19,5	9,38
7	31,70	19,59	5,71
8	30,85	19,45	23,30
9	29,76	19,57	7,49
10	28,61	19,48	25,50
11	30,72	19,48	9,08
12	29,26	18,87	20,81
13	27,82	19,35	24,27
14	26,79	19,16	35,24
15	31,05	19,43	3,56
16	29,63	19,49	10,86

Analisando o gráfico de probabilidade normal referente à condutividade térmica, apresentado na figura 41, é possível observar quais são os efeitos principais e/ou as suas interações. A linha azul significa a tendência dos resultados, sendo assim, os pontos distantes da reta azul indicada no gráfico representam os efeitos significativos. Um dos efeitos mais significativos foi o fator da interação A*B que está

relacionado a temperatura do molde e temperatura do material, outro fator significativo é D no nível + onde se atribui ao uso da maior porcentagem de pó.

No entanto, em relação às propriedades mecânicas foi observado na tabela que quando o fator D no nível + possui um baixo resultado no valor de densidade e consequentemente alto valor de deformação.

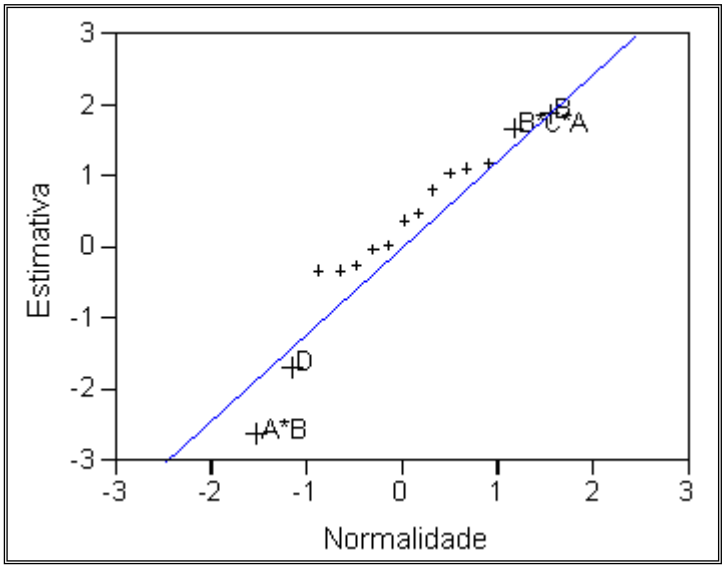

Figura 41 – Gráfico de probabilidade normal (condutividade térmica) - Linha azul: linha de tendência

A figura 42 apresenta o gráfico de pareto, onde se observam quais são os fatores ou interações mais representativas em função do resultado da condutividade térmica. Os resultados de condutividade térmica são mais significativos nos fatores D, B e a interação de A*B, que conseqüentemente significam a concentração de pó, temperatura do molde e a interação entre temperatura do material e temperatura do molde, respectivamente.

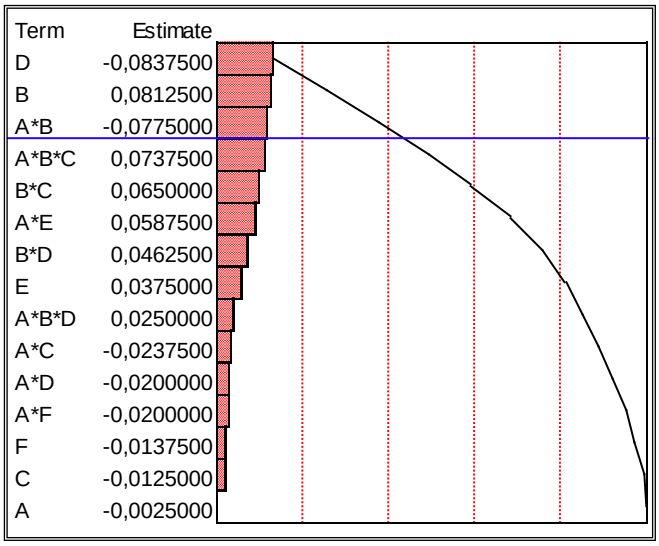

Figura 42 – Gráfico de pareto - resultado de condutividade térmica

Em seguida, foram identificadas as melhores interações entre os fatores em relação à condutividade térmica, sendo que os resultados são apresentados na figura 43. A interação mais representativa é dos fatores A e B que apresentou o melhor resultado em relação à condutividade térmica são nos níveis A no nível inferior e B no nível inferior, sendo consequentemente a melhor interação para o processo de menor temperatura do material e menor temperatura do molde.

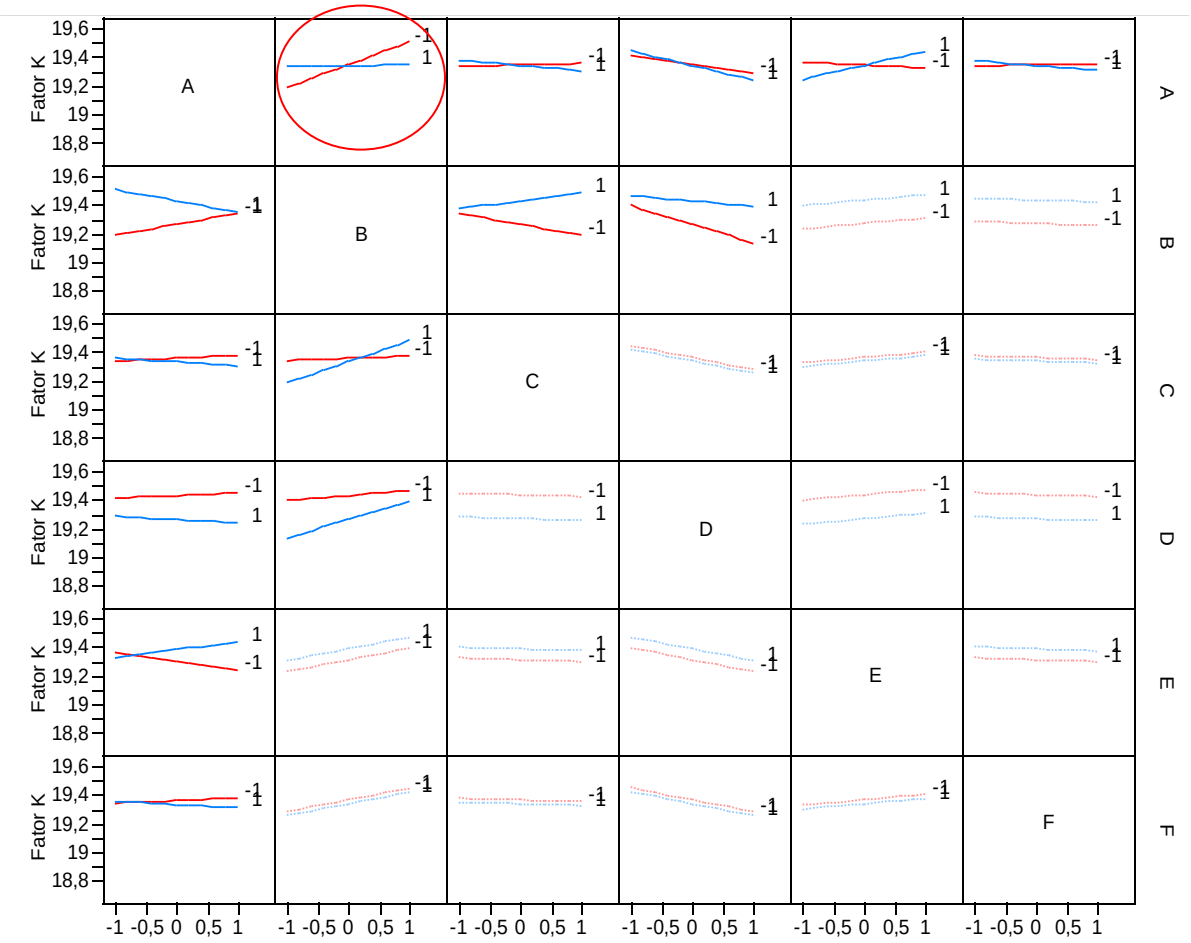

Figura 43 – Gráfico de interações

No gráfico mostrado na figura 44 é possível configurar uma equação para definir as especificações de projeto e fórmula, onde é apresentado um modelo reduzido utilizando os principais fatores, que no caso são A, B e D.

O gráfico identifica que o modelo não acompanha completamente as informações da prática (resultados do experimento).

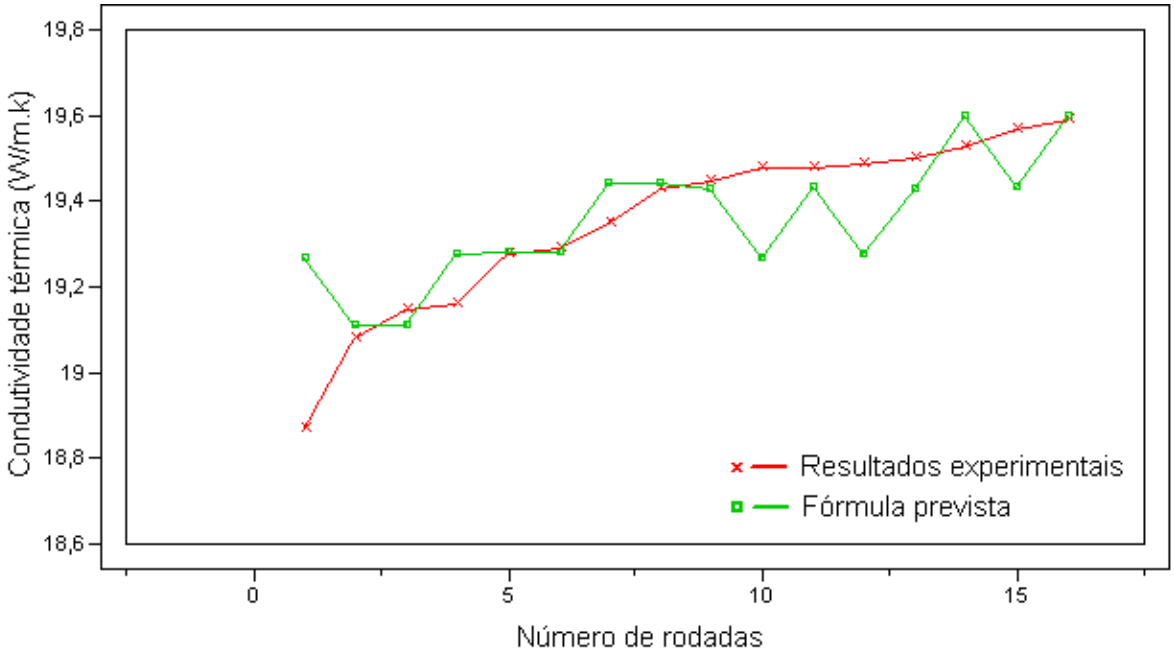

Figura 44 – Gráfico do modelo reduzido com os principais fatores

A equação 8 apresenta a fórmula da função f(x) = Y onde o Y é o resultado da condutividade térmica a ser observada, sendo que o uso desta fórmula pode-se projetar para uma condição normal de processo.

$$\mathbf{Y = 19.356 + 0.0812*B + -0.0837*D + A*(B*-0.0775)} \quad (8)$$

Os resultados desta primeira parte do trabalho levam a conclusão de que os fatores e níveis que contribuem para os melhores resultados de condutividade térmica (fator K) são a quantidade de pó (8%), temperatura do molde (30°C) e a temperatura do material (21°C), sendo que em função das propriedades mecânicas a quantidade de pó e a granulometria devem geram o melhor resultado com os seguintes níveis; 5% da quantidade de pó e 600 um na granulomentria, e em contrapartida os outros fatores como tempo de cura e a quantidade do agente de expansão não exerceram influência significativa na resposta avaliada.

3.5 DESENHO OU DELINEAMENTO EXPERIMENTAL – 2

A tabela 12 mostra os resultados alcançados no DOE 2, usando outro fornecedor de resina pré-formulada, denominado fornecedor B.

Tabela 12 – Resultados DOE 2

Ensaio	Densidade (kg/cm²)	Condutividade térmica (W/mk)	% de deformação
1	33,07	21,04	0,86
2	32,10	20,34	5,24
3	34,10	20,51	0,63
4	33,30	19,95	1,57
5	32,60	20,83	3,74
6	31,08	20,38	4,30
7	32,80	20,31	1,92
8	33,09	20,17	2,15
9	31,36	20,28	3,04
10	31,23	20,18	5,51
11	33,04	20,06	1,28
12	30,93	20,29	4,16
13	31,65	20,3	3,36
14	31,84	20,47	3,04
15	32,26	20,26	2,67
16	31,5	20,08	7,05

No gráfico de probabilidade normal, mostrado na figura 45, é possível observar quais são os efeitos principais e/ou as suas interações, onde os pontos distantes da reta azul indicada no gráfico representam efeitos significativos. A linha azul significa a tendência dos resultados, sendo assim, os pontos distantes da reta azul indicada no gráfico representam os efeitos significativos. Os fatores C, D e A como os mais significativos, os quais significam, respectivamente, o tempo de reação, a quantidade de material e a temperatura do molde.

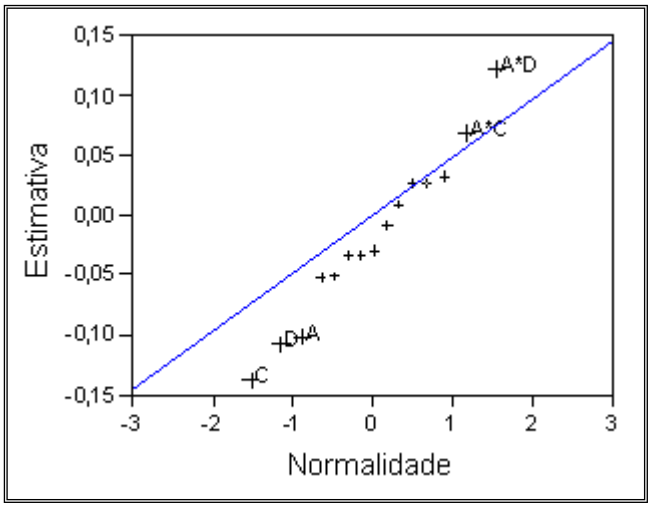

Figura 45 – Gráfico de probabilidade normal (condutividade térmica) – Linha azul: linha de tendência

Com o gráfico de pareto ilustrado na figura 46 é possível observar quais são os fatores ou interações mais representativas em função do resultado da condutividade térmica. Os resultados de condutividade térmica são mais significativos nos fatores C, A*D, D e A, que consequentemente significam tempo de reação, a interação entre a temperatura do molde e a concentração de pó e a temperatura do molde.

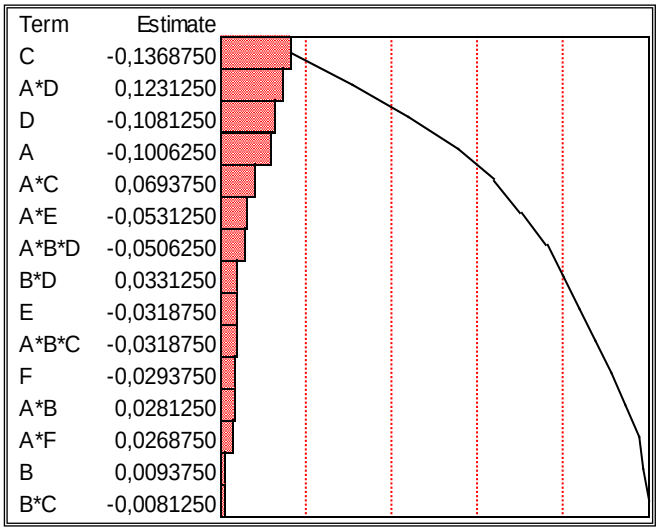

Figura 46 – Gráfico de pareto - resultado da condutividade térmica

Após a realização do pareto foram identificadas as melhores interações entre os fatores, sendo que os resultados são apresentados na figura 47. O gráfico de

interações mostra que a melhor interação é entre os fatores A no nível superior e D no nível inferior, que significa respectivamente, temperatura maior (30ºC) e concentração de pó menor (5% v/v).

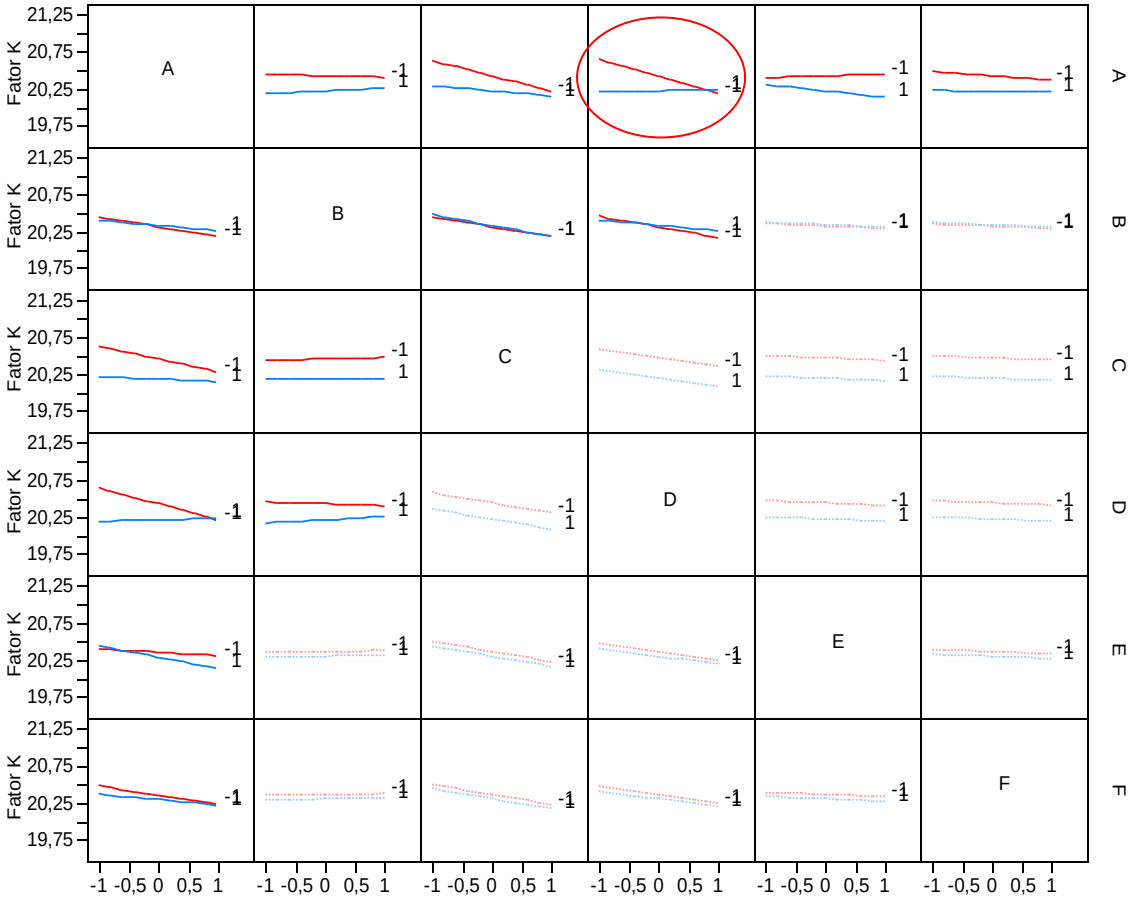

Figura 47 – Gráfico de interações

No gráfico ilustrado na figura 48 mostra que é possível configurar uma equação para definir as especificações de modelo reduzido com o que aconteceu na prática.

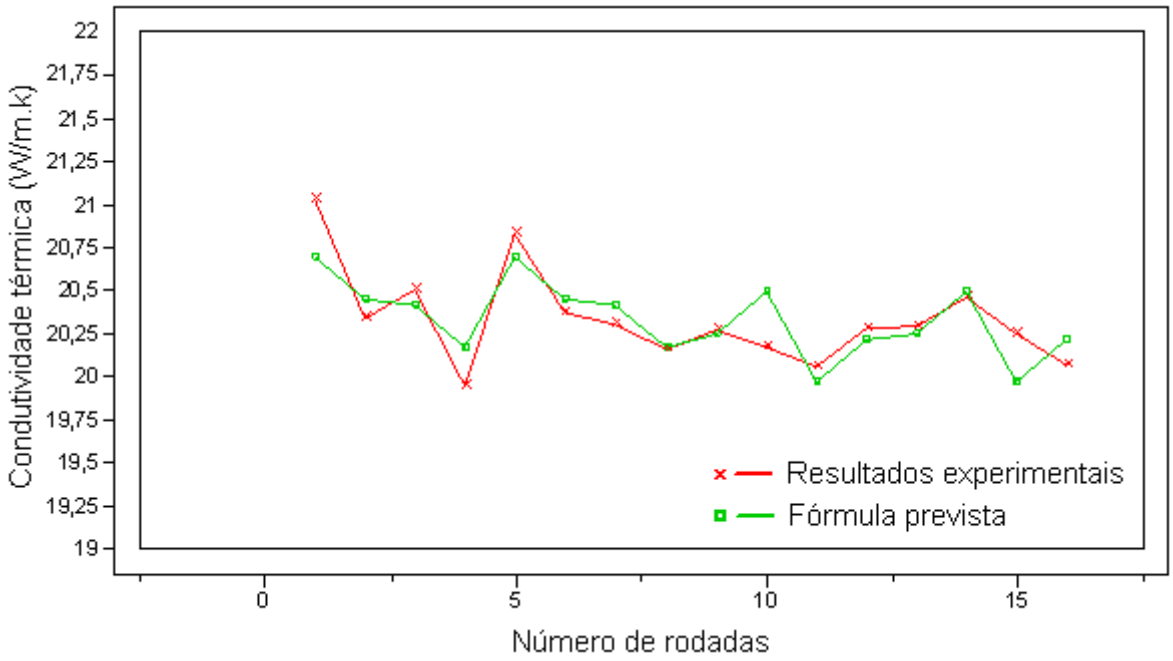

Figura 48 – Gráfico do modelo reduzido com os principais fatores

A equação 9 apresenta a fórmula da função f(x) = Y onde o Y é o resultado da condutividade térmica a ser observada, sendo que o uso desta fórmula pode-se projetar para uma condição normal de processo.

$$\mathbf{Y = 20,34 - 0,1*A - 0,14*C + 0,12*AD} \quad (9)$$

Ao contrário do que foi verificado com a resina A, mudando o espaço de inferência, para a resina B, as melhores condutividades são observadas com o material mais quente (30°C). Neste caso, a temperatura do molde não se mostra significativa. Já o tempo de desmoldagem apresenta melhores resultados com 6 min. Quanto menor a quantidade de aditivo, que neste caso foi de 5% são os melhores resultados. Não há mundanças significativas nos resultados relacionados a resistência mecânica.

3.6 DESENHO OU DELINEAMENTO EXPERIMENTAL – DOE 3

A tabela 13 ilustra a composição da estrutura de bloco que foi realizada para identificar as diferenças significativas entre os tratamentos.

Tabela 13 – Resultados DOE 3

TMT		Bloco	A	B	C	D	E	F	Condutividade térmica (W/mK)
1	- - - - - -	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	19,28
2	- - - + + +	-1	-1	-1	-1	1	1	1	19,08
3	- - + - + +	-1	-1	-1	1	-1	1	1	19,29
4	- - + + - -	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	19,15
5	- + - - + -	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	19,53
6	- + - + - +	-1	-1	1	-1	1	-1	1	19,50
7	- + + - - +	-1	-1	1	1	-1	-1	1	19,59
8	- + + + + -	-1	-1	1	1	1	1	-1	19,45
9	+ - - - - +	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	19,57
10	+ - - + + -	-1	1	-1	-1	1	1	-1	19,48
11	+ - + - + -	-1	1	-1	1	-1	1	-1	19,48
12	+ - + + - +	-1	1	-1	1	1	-1	1	18,87
13	+ + - - + +	-1	1	1	-1	-1	1	1	19,35
14	+ + - + - -	-1	1	1	-1	1	-1	-1	19,16
15	+ + + - - -	-1	1	1	1	-1	-1	-1	19,43
16	+ + + + + +	-1	1	1	1	1	1	1	19,49
17	- - - - - -	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	21,04
18	- - - + + +	1	-1	-1	-1	1	1	1	20,34
19	- - + - + +	1	-1	-1	1	-1	1	1	20,51
20	- - + + - -	1	-1	-1	1	1	-1	-1	19,95
21	- + - - + -	1	-1	1	-1	-1	1	-1	20,83
22	- + - + - +	1	-1	1	-1	1	-1	1	20,38
23	- + + - - +	1	-1	1	1	-1	-1	1	20,31
24	- + + + + -	1	-1	1	1	1	1	-1	20,17
25	+ - - - - +	1	1	-1	-1	-1	-1	1	20,28
26	+ - - + + -	1	1	-1	-1	1	1	-1	20,18
27	+ - + - + -	1	1	-1	1	-1	1	-1	20,06
28	+ - + + - +	1	1	-1	1	1	-1	1	20,29
29	+ + - - + +	1	1	1	-1	-1	1	1	20,30
30	+ + - + - -	1	1	1	-1	1	-1	-1	20,47
31	+ + + - - -	1	1	1	1	-1	-1	-1	20,26
32	+ + + + + +	1	1	1	1	1	1	1	20,08

No gráfico de probabilidade normal ilustrado na figura 49 é possível observar quais são os efeitos principais e/ou as suas interações, onde os pontos distantes da reta azul representam efeitos significativos. Constatou-se que a maior variação está no bloco avaliado, onde é apresentado o maior efeito, isto se deve a mudança das resinas.

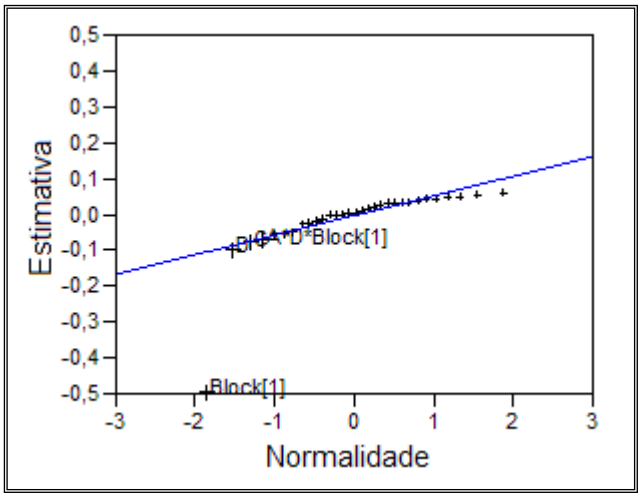

Figura 49 – Gráfico de probabilidade normal (condutividade térmica) – Linha azul: linha de tendência

Com o gráfico de pareto, mostrado na figura 50, é possível observar quais são os fatores ou interações mais representativas em função do resultado da condutividade térmica. Os resultados de condutividade térmica são mais significativos nos fatores BLOCO, D, C e A*D*Bloco, que consequentemente significam a concentração de pó, tempo de reação, a interação entre a temperatura do molde e a concentração de pó e o bloco, sendo que o bloco representa a mudança de resinas.

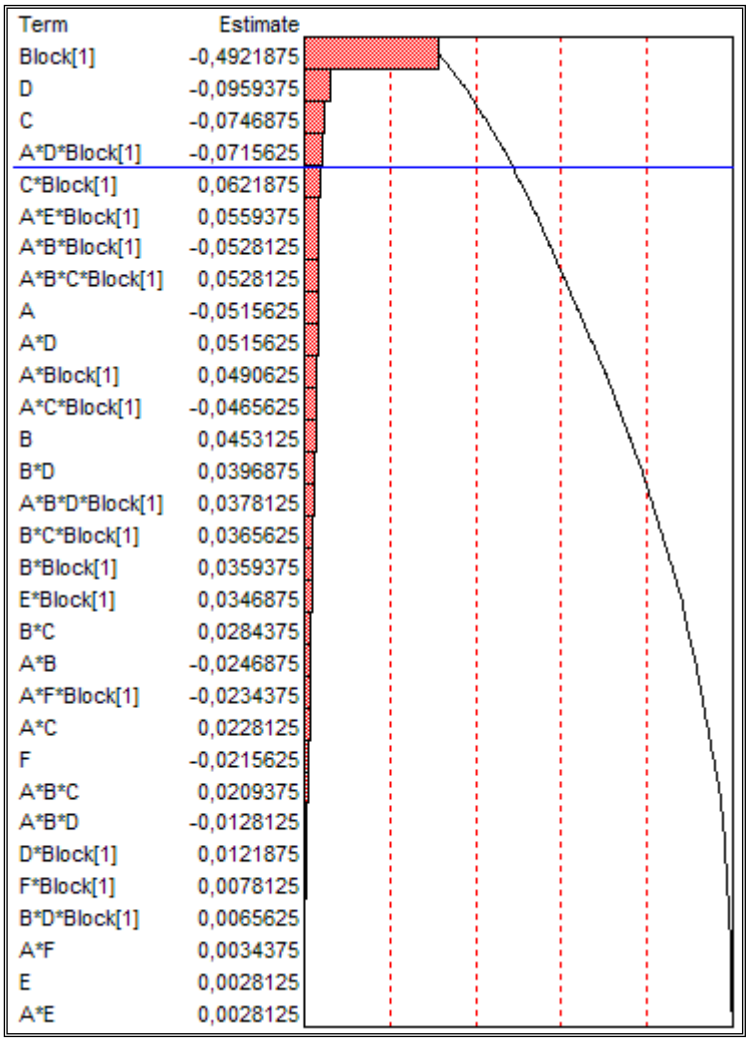

Figura 50 – Gráfico de pareto relacionados aos fatores significativos

A figura 51 mostra o gráfico de variação, utilizado para observar as mudanças entre os blocos, sendo a diferença entre o bloco A e B. Sendo assim, fica nítido que o fator "bloco" é significativo, pois a resina A se comporta de maneira diferente da resina B com o aditivo. Apesar dos fatores C e D aparecerem como significativos, o bloco é o fator preponderante por ter um bom resultado em condutividade térmica.

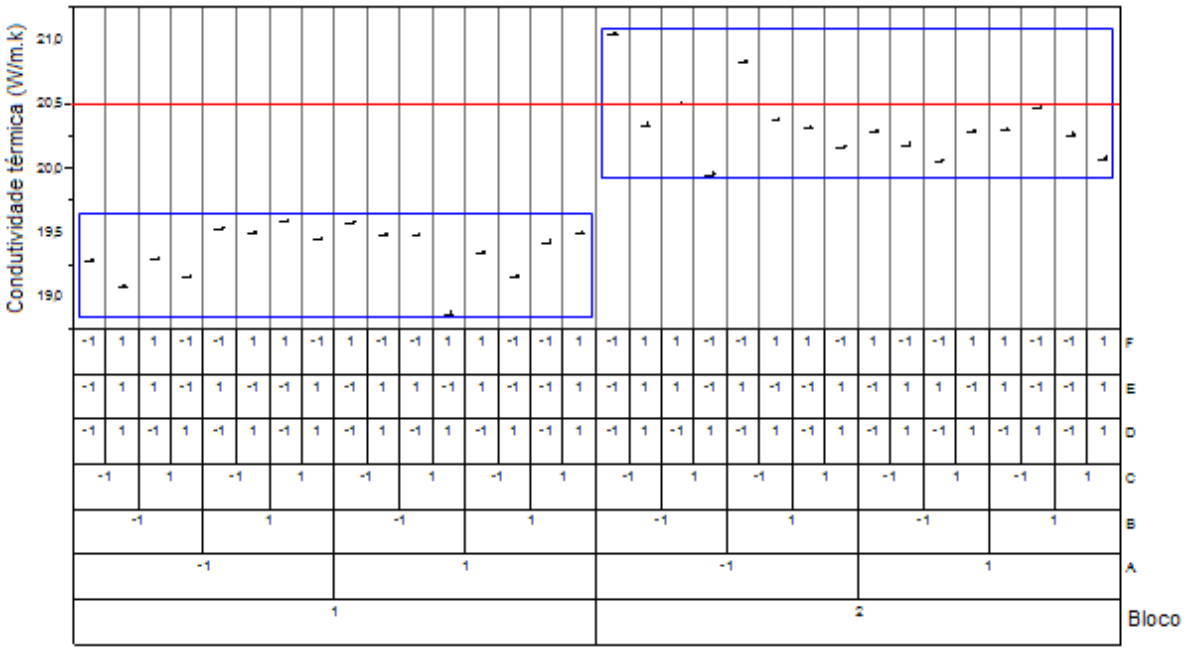

Figura 51 – Gráfico de variabilidade entre blocos

CONCLUSÕES

A reciclagem de PUR possui algumas limitações, principalmente em relação à adequação do uso, pois existem para cada tipo de produto originado especificações que o mesmo deverá atender ao longo do ciclo de vida. Além das limitações de especificação de produto há também limitações de processo, como o tipo de injeção de PUR, o tipo de resina pré-formulada, temperaturas do molde e matéria-prima, tempo de reatividade, quantidade do agente de expansão, umidade, temperatura externa, sendo que todos os citados são considerados como fatores do processo.

Neste estudo específico foram estudados os fatores citados acima e qual a contribuição dos mesmos interagindo ou não com mais dois fatores específicos da reciclagem que são; a granulometria do material que foi moído e o percentual de adição de carga sobre a massa (m/m) conforme os estudos realizados anteriormente.

Realizando as análises estatísticas dos resultados utilizando a metodologia *seis sigma*, pode-se concluir que conforme o fornecedor de resina pré-formulada haverá restrições de uso para uma quantidade de carga acima de 8 % (v/v) que significa 2,9 % (m/m), onde é sugerido que para reduzir a variação seja usada somente a carga até 5 % (v/v) que significa 1,83 % (m/m), isto no processo de injeção em baixa pressão.

Sobre a granulometria foi evidenciado tanto nos testes de análise de variação, como nos planejamentos experimentais, e também no comporativo de tempo através do estudo de blocos que as melhores granulometrias são entre 500 µm e 600 µm, sendo que estas são sugeridas para a injeção em baixa pressão, pois a viscosidade aumenta muito conforme se aumenta a granulometria na mistura de resina com pó.

Os outros fatores obtiveram representatidades diferentes conforme cada tipo de matéria-prima, ou melhor, conforme cada resina pré-formulada.

Dos experimentos realizados obteve-se o melhor resultado em relação a condutividade térmica (19,36 m.W/m.K) em média o que representa uma redução de cerca de 20 % desta propriedade quando comparada a literatura.

Em função dos resultados é possível estimar inclusive uma possibilidade de redução de custo no processo em função dos bons resultados de condutividade térmica, densidade e resistência à deformação.

SUGESTÕES E PERSPECTIVAS

Em função destes resultados, é sugerido realizar outros experimentos variando outros fatores e aumentando os níveis entre eles.

Outro ponto importante é realizar experimentos com o processo de injeção misto ou de injeção de alta pressão, com máquina específica para este teste.

Outra proposta é analisar cada amostra com o microscópio de varredura eletrônica para verificar o processo de empactamento das células de PUR no processo de adição de material.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR10004: classificação e caracterização de resíduos. Rio de Janeiro,1987.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; Planejamento e Otimização de Experimentos, 2a ed., Editora Unicamp, Campinas, SP, 1996, 60-131..

BRAGA, Benedito; Hespanhol, Ivanildo; CONEJO,João; BARROS, Mario; SPENCER, Milton; PORTO, Mônica; NUCCI, Nelson; JULIANO, Neusa; EIGER, Sérgio. Introdução à Engenharia Ambiental. 2 ed. São Paulo: Prentice Hall, 2003.

CANNON, Feira Internacional de tecnologia de Poliuretanos (UTECH) realizada em 2003.

CHOWODHURY, Subir. The Power of Six Sigma, Ed. Dearborn Financial Publichisng, New York .2001.

DEMING, W.Edwards, Saia da Crise, futura, 1992.

DESIMONE, L.; POPOFF, F. Eco-efficiency: The business Link to Sustainable Development. Cambridge: MIT Press, 1998. 280 p.

GERBRESELASSIE, G.H; WOLF JR, H.G. et al, Lear coorporation. Method of recycling polyurethane foam components, 2001.

GRIJÓ, Paulo Eduardo Antunes – Estudo Avançado para uso dos resíduos sólidos da indústria do Surf como agregado alternativo na construção civil: Congresso Brasileiro de Engenharia Ambiental e Sanitária, Joinville, 2003.

ISOPA. Disponível em <http://www.isopa.org>. Data de acesso: 29/06/2008.

JENSEN, J ,Real word economics of polyurethane foam recycling. POLYURETHANE CONFERENCE, 2000.

KANARI, N. PINEAU, J.L. SHALLARI, S. End-of-life Vehicle Recycling in the European Union, JOM, 55(8) August, 2003.
<http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0308/Kanari-0308.html>.

MARCHI, Aldérico. Gerenciamento de resíduos industriais e passivos ambientais associados. Palestra no treinamento realizado na ERM, São Paulo, entre 03 a 05 dez. 2003.

MOEN, R. D.; NOLAN, T. W.; PROVOST, L. P.; Quality Improvement through Planned Experimentation, Second Edition, McGraw-Hill, 1999.

MONTGOMERY, D. C.; Design and Analysis of Experiments, 2a ed., John Wiley and Sons, New York, 1984, 538

OLIVEIRA, P. L.; avaliação de processos de medição no contexto da metodologia seis sigma em uma empresa industrial, Trabalho apresentado como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em metrologia na universidade federal de Santa Catarina, 2003.

PAULI, Gunter.Emissão Zero. Porto Alegre, Edipucrs,1996.

POLIURETANO CLIPPING, Histórico do poliuretano. Disponível em <http://poliuretano.wordpress.com/historia-do-poliuretano>. Data de acesso: 17/07/2008.

REVISTA MEIO AMBIENTE INDUSTRIAL. São Paulo: ed. Tocalino, ano 9, n.50, Jul/ago 2004. 49p.

REVJAKIN, O., ZINCANS, J.; KALNINS, M.; BLENDZKY, A.K. Properties of Composition Based on Post-Consumer Rigid Polyurethane Foams and Low-Density Thermoplastic resins, Polymer International, v. 49, p.917, 2000.

SILVA, R. Compósito de resina de poliuretano derivada de óleo de mamona e resinas vegetais, Tese apresentada à área interunidades em Ciência e Engenharia de materiais, da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de doutor, 2003, São Carlos, 2003.

SCHEIRS, J. Polymer Recycling, John Wiley & Sons, Chichester, 1998, chapter 10.

SHEWART, Walter, Economic Control of Quality of Manufactured Product, 1934

SZYCHER, M. Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC Press, Boca Raton (FL), 1999.

VILAR, Walter .Química e Tecnologia de Poliuretanos. 3 ed. Rio de Janeiro: Ed Vilar Consultoria, 2004.

WHEELER, Donald J. Understanding Statical process control, SPC press, 1992

ZAUBERAS, R. T.; DEUS, F. P.; CARVALHO, M. P.; BRUNO, R. S. S.; BOSCHI, A. O.; Processamento x Propriedades de Grês Porcelânico, Cerâmica Industrial, 8, (3), 13-16, 2003.

ZIA, K.M, BHATTI, H.N., BHATTI, I.A. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive & Functional Polymers*, v.67, pp.675–692, 2007.

Disponível em <http://www.basf.com.br\reciclagem> Acesso em: 19 de set 2006 -→